(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 28 506 T2** 2006.07.13

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 064 315 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 28 506.2**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/05085**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 911 220.4**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1999/048943**
(86) PCT-Anmeldetag: **09.03.1999**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **30.09.1999**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.01.2001**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **23.11.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.07.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***C08G 18/12*** (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/80 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
45032 **20.03.1998** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, CH, DE, ES, FR, GB, IT, LI, NL, SE

(73) Patentinhaber:
Essex Specialty Produtcts LLC., Auburn Hills, Mich., US

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(72) Erfinder:
RIZK, D., Sidky, Westfield, US; PEARSON, A., Brad, Shelby Township, US; SPRADLING, L., Jerry, Frankenmuth, US

(54) Bezeichnung: **POLYURETHANPRÄPOLYMER-ZUSAMMENSETZUNGEN, DARAUS HERGESTELLTE SCHÄUME UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Polyurethane werden gebildet durch die Umsetzung einer Polyisocyanatverbindung, wie zum Beispiel Toluoldiisocyanat (TDI) oder Diphenylmethandiisocyanat (MDI), mit einer Polyhydroxylverbindung, wie zum Beispiel einem Polyol. Im Allgemeinen werden Polyol- und Polyisocyanatströme von ungefähr gleichem Volumen in einem Mischkopf miteinander vermischt und dann in einen Hohlraum oder eine Form eingeleitet. In der Form oder dem Hohlraum reagieren die Hydroxylgruppen des Polyols und die Isocyanate des Polyisocyanats, um das Polyurethan zu bilden, während gleichzeitig dem Polyol zugesetztes Wasser mit den Isocyanaten reagiert, um in situ CO_2 zu bilden; welches das Polyurethan zum Schäumen bringt. Da Isocyanate leicht mit Wasser reagieren, sind sie allgemein als Reizstoffe bekannt und können beim Einatmen toxisch sein.

[0002] Vorpolymere wurden anstelle von Polyisocyanaten verwendet, um die Menge an dampfförmigem Isocyanat bei der Herstellung von Polyurethanschäumen herabzusetzen. Vorpolymere werden im Allgemeinen hergestellt durch Umsetzen eines Diols mit einem Diisocyanatmonomer (zum Beispiel MDI oder TDI) mit einem großen Überschuss von NCO (d.h. Isocyanat) gegenüber OH (d.h. Hydroxyl). Normalerweise liegt das Äquivalenzverhältnis von NCO zu OH weit über 5. Das Verhältnis ist groß genug, damit das Vorpolymer nicht geliert, während immer noch genügend NCO bereitgestellt wird, um einen Schaum zu erzeugen. Infolge des großen Verhältnisses von NCO zu OH ist normalerweise immer noch eine bedeutende Menge Diisocyanatmonomer (zum Beispiel MDI) in dem Vorpolymer vorhanden.

[0003] Bei der Herstellung von Schäumen aus diesen Vorpolymeren wird im Allgemeinen ein Treibgas wie zum Beispiel Fluorchlorkohlenstoff verwendet, um das Vorpolymer aufzuschäumen, und die Feuchtigkeit aus der Umgebung reagiert mit dem Vorpolymer, um Polyurethan zu bilden. Da die Feuchtigkeit aus der Umgebung dazu führt, dass die Urethanreaktion stattfindet (d.h. Bildung von Harnstoffbindungen und Aminen), sind Schäume dieser Art je nach der Feuchtigkeit aus der Umgebung leider unbeständig. Nach diesem Verfahren hergestellte dicke Schäume neigen auch dazu, beim Aushärten zusammenzufallen. Der Schaum fällt zusammen, weil nicht genügend Wasser durch den äußeren Abschnitt des Schaums ins Innere der Masse dringt, um das Innere des Schaums ausreichend zu härten (d.h. zu vernetzen).

[0004] Unlängst hat die Internationale Patentanmeldung Nr. 96/06124 Vorpolymere beschrieben, bei denen versucht wurde, die Menge an Diisocyanatmonomer bei der Herstellung eines Schaumstoffs herabzusetzen. Die Anmeldung 96/01624 beschreibt die Bildung eines Vorpolymers durch Umsetzen eines Polyisocyanats mit einer Isocyanatfunktionalität von 2,3 bis 3,7 und mit einem Diisocyanatmonomergehalt von weniger als 20 Gew.-% des Polyisocyanats mit einem Polyol bei hohen Verhältnissen von NCO zu OH (zum Beispiel 4,6). Die Anmeldung 96/06124 beschreibt außerdem, dass bei der Herstellung eines Schaumstoffs aus diesen Vorpolymeren ein Treibmittel wie zum Beispiel ein Dimethylether verwendet wird. Diese Veröffentlichung beschreibt also ein Verfahren zur Herstellung eines Vorpolymers mit einer niedrigen Konzentration von Diisocyanatmonomer, indem von einem Polyisocyanat ausgegangen wird, das zunächst eine niedrige Konzentration von Diisocyanatmonomer hat. Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass ein Polyisocyanat verwendet werden muss, das zunächst einen niedrigen Diisocyanatmonomergehalt haben muss, was zum Beispiel teure Destillations- oder Umsetzungsverfahren erfordern kann, um das Polyisocyanat zu bilden. Diese Vorpolymere erfordern außerdem ein gasförmiges Treibmittel (zum Beispiel CFCs) bei der Herstellung eines Schaumstoffs. Die US-A-5,631,319 offenbart eine treibmittelhaltige Isocyanatsemivorpolymermischung auf der Basis von Polyisocyanaten und Polyhydroxylverbindungen und einem Monoalkohol oder Hydroxyketon.

[0005] Es wäre also wünschenswert, eine Vorpolymerzusammensetzung, ein Verfahren zur Bildung der Vorpolymerzusammensetzung, einen aus der Vorpolymerzusammensetzung hergestellten Schaum und ein Verfahren zur Herstellung des Schaums bereitzustellen, das einen oder mehrere der Nachteile des Standes der Technik umgeht, wie zum Beispiel einen der oben beschriebenen Nachteile.

[0006] Eine erste Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung ist eine treibmittelfreie Polyisocyanatvorpolymer-Zusammensetzung aus dem Reaktionsprodukt von (a) einem organischen Polyisocyanat mit einer durchschnittlichen Isocyanatfunktionalität von mindestens 2, das mindestens 20 Gew.-% eines Diisocyanatmonomers enthält, (b) einem einwertigen Alkohol und (c) einem Polyol mit einer durchschnittlichen Hydroxylfunktionalität von mindestens 1,8 bis höchstens 3,2, wobei die Vorpolymerzusammensetzung Folgendes aufweist: (i) von 2 bis 20 Gew.-% NCO, was ausreicht, um ohne zusätzliches Treibmittel mit Wasser zu reagieren, um einen Schaum zu bilden, (ii) höchstens 10,0 Gew.-% des Diisocyanatmonomers und (iii) eine ausreichende Menge des Polyisocyanats, das von dem einwertigen Alkohol überkappt wird, um zu verhindern, dass die Viskosität der Vorpolymerzusammensetzung über 100.000 Centipoise ansteigt, wenn die Vorpolymerzusammensetzung mindestens 6 Monate in einer trockenen Atmosphäre mit einem Taupunkt von weniger als –40°C gelagert wird.

[0007] Die Polyisocyanatvorpolymer-Zusammensetzung kann überraschenderweise mit einem niedrigen Verhältnis von NCO:OH (d.h. 2 bis 5) hergestellt werden, weil entdeckt wurde, dass die Zugabe des einwertigen Alkohols in einem speziellen Verhältnis zu dem Polyol eine vorteilhafte Wirkung hat. Infolgedessen kann eine Vorpolymerzusammensetzung gebildet werden, die das Gelieren vermeidet und einen niedrigen Diisocyanatmonomergehalt hat, während immer noch eine ausreichende Menge NCO (d.h. Isocyanatgruppen) bereitgestellt wird, um in situ (d.h. aufgrund der Reaktion von Wasser mit dem NCO der Vorpolymerzusammensetzung) einen Schaum zu bilden. Die in der Vorpolymerzusammensetzung nach der Bildung noch verbleibende (d.h. restliche) Menge an Diisocyanatmonomer kann so gering sein, dass wenig oder gar keine speziellen Entlüftungsanlagen (zum Beispiel Abzugshauben) oder Atemschutzgeräte (zum Beispiel chemische Halbmasken als Atemschutz) erforderlich sind, wenn daraus ein Schaum hergestellt wird.

[0008] Außerdem ist eine dritte Ausgestaltung der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Polyurethanschaums, bei dem die Vorpolymerzusammensetzung der ersten Ausgestaltung mit einem aus Wasser bestehenden Schaumbildner für eine Zeit und bei einer Temperatur in Kontakt gebracht wird, die ausreichen, um den Polyurethanschaum zu bilden. Insbesondere kann ein Schaum gebildet werden, bei dem im Wesentlichen das einzige Treibmittel CO_2 ist, das hergestellt wird durch die Reaktion der NCO-Gruppen der Vorpolymerzusammensetzung mit dem Wasser des Schaumbildners.

[0009] Schließlich ist eine vierte Ausgestaltung der Erfindung ein Schaum, der ein als durchgehende Zellmatrix vorliegendes Reaktionsprodukt von Wasser und der Polyisocyanatvorpolymer-Zusammensetzung der ersten Ausgestaltung umfasst.

[0010] Mit der Vorpolymerzusammensetzung können unter anderem Polyurethanschäume hergestellt werden, die als Klebstoffe, Dichtungsmittel, Isolierschichten, Membranen und Schalldämpfer zur Verwendung in der Automobilindustrie von Nutzen sind.

Die Vorpolymerzusammensetzung

[0011] Die Polyisocyanatvorpolymer-Zusammensetzung umfasst das Reaktionsprodukt von (a) einem organischen Polyisocyanat mit einer durchschnittlichen Funktionalität von mindestens 2, das mindestens 20 Gew.-% eines Diisocyanatmonomers enthält, (b) einem einwertigen Alkohol und (c) einem Polyol mit einer durchschnittlichen Hydroxylfunktionalität von mindestens 1,8 bis höchstens 3,2.

[0012] Die Vorpolymerzusammensetzung (d.h. das Reaktionsprodukt) hat einen Gewichtsanteil von Isocyanatgruppen, der ausreicht, um ohne zusätzliches Treibmittel mit Wasser zu reagieren, um einen Schaum zu bilden. Ein zusätzliches Treibmittel ist hierin ein anderes Treibmittel als CO_2, das in situ während der Bildung des Schaums erzeugt wird. Zusätzliche Treibmittel umfassen zum Beispiel Gase, mit denen ein Schaum erzeugt wird (zum Beispiel Stickstoff), Flüssigkeiten, die sich während der Schaumbildung verflüchtigen (zum Beispiel Methylenchlorid, Methylchlorid und FREON™ 113), und Feststoffe, die während der Schaumbildung ein Gas freisetzen (zum Beispiel Azoverbindungen wie Bariumazodicarboxylat).

[0013] Im Allgemeinen beträgt die vorhandene Menge an NCO 2 Gew.-% bis 20 Gew.-% der Vorpolymerzusammensetzung. Vorzugsweise beträgt die Menge an NCO mindestens 5 Gew.-% und mehr bevorzugt mindestens 6 Gew.-% bis vorzugsweise höchstens 15 Gew.-%, mehr bevorzugt höchstens 13 Gew.-%, noch mehr bevorzugt höchstens 12 Gew.-% und am meisten bevorzugt höchstens 10 Gew.-% der Vorpolymerzusammensetzung.

[0014] Selbst wenn die Vorpolymerzusammensetzung ohne zusätzliches Treibmittel einen Schaum bilden kann, kann in der Zusammensetzung immer noch eines vorhanden sein, um eine erwünschte Eigenschaft des Schaumstoffs zu liefern, wie zum Beispiel eine größere Wärmeisolierung für einen Schaumstoff einer speziellen Dicke. Geringe Mengen eines zusätzlichen Treibmittels können in der Vorpolymerzusammensetzung vorhanden sein, wie zum Beispiel ein niedrig siedender Kohlenwasserstoff (zum Beispiel Pentan, Hexan, Heptan, Penten und Hepten), direkt zugegebenes Kohlendioxid, eine Azoverbindung (zum Beispiel Azohexahydrobenzodinitril) oder ein halogenierter Kohlenwasserstoff (zum Beispiel Dichlordifluorethan, Vinylidenchlorid und Methylenchlorid). Die Menge an zusätzlichem Treibmittel ist jedoch vorzugsweise höchstens eine Spurenmenge und mehr bevorzugt gar nichts.

[0015] Die Vorpolymerzusammensetzung enthält eine Menge an Diisocyanatmonomer von höchstens 10 Gew.-% des Vorpolymers. Vorzugsweise beträgt die Menge an Diisocyanatmonomer höchstens 6 Gew.-%, mehr bevorzugt höchstens 3 Gew.-%, noch mehr bevorzugt höchstens 2,5 Gew.-% und am meisten bevorzugt

höchstens 2 Gew.-% der Vorpolymerzusammensetzung. Außerdem resultiert die in der Vorpolymerzusammensetzung vorhandene Menge an Diisocyanatmonomer im Allgemeinen in sehr niedrigen Konzentrationen dampfförmiger Isocyanatverbindungen in dem umgebenden Luftraum, wenn daraus ein Schaumstoff hergestellt wird. Sehr niedrige Konzentrationen von Isocyanat entsprechen Konzentrationen, die bei der Herstellung eines Schaumstoffs im Allgemeinen als sicher gelten für einen Umgang ohne spezielle Geräte wie zum Beispiel Hauben. Zum Beispiel beträgt die in dem Luftraum festgestellte Menge an dampfförmigen Isocyanatverbindungen normalerweise höchstens 5 Teile pro Milliarde (ppb), vorzugsweise höchstens 3 ppb, mehr bevorzugt höchstens 2 ppb, noch mehr bevorzugt höchstens 1 ppb und am meisten bevorzugt höchstens 0 ppb, wobei die Teile Gewichtsteile sind.

[0016] Es wurde festgestellt, dass die Vorpolymerzusammensetzung bei ihrer Herstellung, und insbesondere bei ihrer Herstellung mit einem niedrigen Verhältnis von NCO zu OH von 2 bis 5, eine ausreichende Menge an Polyisocyanat, das von einem einwertigen Alkohol überkappt wird, erfordert, um das Gelieren der Vorpolymerzusammensetzung zu verhindern. Überkappt bedeutet hierin, dass das Hydroxyl des einwertigen Alkohols mit einem NCO des Polyisocyanats reagiert hat, um eine Urethanbindung zu bilden. Zum Gelieren kommt es hierin, wenn das Vorpolymer geliert oder an Viskosität zunimmt, so dass sich die Vorpolymerzusammensetzung praktisch nicht zu einem Schaum verarbeiten lässt. Normalerweise ist es unpraktisch, eine Vorpolymerzusammensetzung mit einer Viskosität größer als 100.000 Centipoise zu verwenden. Im Allgemeinen wird der einwertige Alkohol in einem Verhältnis von einwertigem Alkohol zu Polyol von mindestens 0,1 bis höchstens 2 bereitgestellt, bezogen auf die Hydroxyläquivalente des einwertigen Alkohols und des Polyols. Zu viel einwertiger Alkohol ist im Allgemeinen unerwünscht, weil sich die Eigenschaften des Schaumstoffs, wie zum Beispiel Druckfestigkeit, gleichmäßige Porengröße und chemische Beständigkeit, soweit verschlechtern können, dass der Schaumstoff bei Anwendungen nicht mehr von Nutzen ist. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis von einwertigem Alkohol zu Polyol mindestens 0,5, mehr bevorzugt mindestens 0,6, a meisten bevorzugt mindestens 0,7 bis vorzugsweise höchstens 1,5, mehr bevorzugt höchstens 1 und am meisten bevorzugt höchstens 0,7.

[0017] Die Vorpolymerzusammensetzung ist überraschenderweise stabil (d.h. geliert nicht), wenn sie zum Beispiel 6 Monate oder länger unter Standardbedingungen in der Industrie (zum Beispiel in einer trockenen Atmosphäre, "d.h. bei einem Taupunkt von weniger als –40°C") gelagert wird. Die Vorpolymerzusammensetzung ist sogar stabil, wenn die Zusammensetzung mit einem bereits beschriebenen niedrigen Verhältnis von NCO zu OH hergestellt wird. Vorzugsweise ist die Vorpolymerzusammensetzung mindestens 1 Jahr und mehr bevorzugt mindestens 2 Jahre stabil.

Verfahren zur Herstellung der Vorpolymerzusammensetzung

Reaktionspartner

[0018] Weil die Vorpolymerzusammensetzung mit einem organischen Polyisocyanat, das mindestens 20 Gew.-% Diisocyanatmonomer (zum Beispiel MDI in einem polymeren MDI oder TDI in polymerem TDI) enthält, hergestellt werden kann, kann das organische Polyisocyanat zum Beispiel ein aromatisches Polyisocyanat, aliphatisches Polyisocyanat, polymeres Isocyanat, aromatisches Diisocyanat, aliphatisches Diisocyanat oder Mischungen davon sein. Beispielhafte Polyisocyanate umfassen m-Phenylendiisocyanat, Tolylen-2,4-diisocyanat, Tolylen-2,6-diisocyanat, Hexamethylen-1,6-diisocyanat, Tetramethylen-1,4-diisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Hexahydrotolylendiisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat, Methoxyphenyl-2,4-diisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, 4,4'-Biphenylendiisocyanat, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-biphenyldiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenyldiisocyanat, 3,3'-Dimethyldiphenylmethan-4,4'-diisocyanat, 4,4',4''-Triphenylmethantriisocyanat, Polymethylenpolyphenylisocyanat und Tolylen-2,4,6-triisocyanat, 4,4'-Dimethyldiphenylmethan-2,2',5,5'-tetraisocyanat. Vorzugsweise ist das Polyisocyanat Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI), Tolylen-2,4-diisocyanat, Tolylen-2,6-diisocyanat oder Mischungen davon. Tolylen-2,4-diisocyanat, Tolylen-2,6-diisocyanat und Mischungen davon werden allgemein als TDI bezeichnet. Mehr bevorzugt ist das Polyisocyanat ein aus MDI hergestelltes polymeres Polyisocyanat, wie zum Beispiel jene, die unter dem Warenzeichen PAPI™ von The Dow Chemical Company erhältlich sind. Das polymere Polyisocyanat "PAPI 20" wird besonders bevorzugt.

[0019] Im Allgemeinen beträgt die gemessene durchschnittliche Isocyanatfunktionalität des Polyisocyanats mindestens 2 bis höchstens 6. Vorzugsweise beträgt die durchschnittliche Funktionalität des Polyisocyanats mindestens 2,5 und mehr bevorzugt mindestens 2,7 bis vorzugsweise höchstens 3,5 und mehr bevorzugt höchstens 3,2. Wie man es in der Technik versteht, ist Funktionalität die durchschnittliche Zahl von Isocyanatgruppen pro Molekül in dem Polyisocyanat.

[0020] Das zur Herstellung der Vorpolymerzusammensetzung verwendete Polyol hat eine durchschnittliche Hydroxylfunktionalität von mindestens 1,8 bis höchstens 3,2. Vorzugsweise beträgt die durchschnittliche Funktionalität des Polyols höchstens 2,8, mehr bevorzugt höchstens 2,5 und am meisten bevorzugt höchstens 2,0. Bei einem geeigneten Polyol kann es sich um bekannte Polyole handeln, wie sie zum Beispiel in den US-Patenten Nr. 3,383,351; 3,823,201; 4,119,586 und 4,148,840 beschrieben sind. Beispielhafte Polyole umfassen Polyhydroxyalkanpolyole, Polyoxyalkylenpolyole, Alkylenoxidaddukte von Polyhydroxyalkanen, Alkylenoxidaddukte von nichtreduzierenden Zuckern und Zuckerderivaten, Alkylenoxidaddukte von Phosphor- und Polyphosphorsäuren, Alkylenoxidaddukte von Polyphenolen und Polyole, die von natürlichen Ölen wie zum Beispiel Rizinusöl hergeleitet sind. Vorzugsweise sind die Polyole Diole (zum Beispiel Propylenglycol), Triole oder Mischungen davon. Mehr bevorzugt ist das Polyol ein Diol (d.h. Glycol). Das Polyol ist außerdem vorzugsweise ein Diol, Triol oder eine Mischung von Poly(oxyethylen), Poly(oxypropylen), Poly(oxypropylen-oxyethylen), wie zum Beispiel jene, die unter dem Warenzeichen VORANOL™ von The Dow Chemical Co., Midland, MI, erhältlich sind.

[0021] Die verwendeten Polyole können Hydroxylzahlen haben, die über einen großen Bereich schwanken. Das spezielle Polyol, bzw. die speziellen Polyole, werden anhand der gewünschten Eigenschaften des Polyurethanschaums ausgewählt. Im Allgemeinen haben die Polyole eine Hydroxylzahl, die im Bereich von 20 bis 1500 liegt. Vorzugsweise beträgt die Hydroxylzahl mindestens 25 und mehr bevorzugt mindestens 30 bis vorzugsweise höchstens 600 und mehr bevorzugt höchstens 450. Die Hydroxylzahl (OH-Zahl) ist definiert als die Zahl von Milligramm Kaliumhydroxid, die für die vollständige Hydrolyse des aus 1 Gramm Polyol hergestellten vollständig acetylierten Derivats erforderlich ist. Die Hydroxylzahl kann auch durch die folgende Gleichung angegeben werden:

$$OH - Zahl = \frac{(56{,}1)(1000)}{Äquivalentgewicht}$$

wobei (56,1) das Atomgewicht von Kaliumhydroxid ist, (1000) die Zahl von Milligramm in 1 Gramm einer Polyolprobe ist und Äquivalentgewicht das Molekulargewicht des Polyols dividiert durch die Hydroxylfunktionalität des Polyols (Hydroxylgruppen/Polyolmolekül) ist.

[0022] Der einwertige Alkohol ist ein Alkohol, der eine Hydroxylgruppe pro Molekül hat. Der einwertige Alkohol kann jeder sein, der zum Beispiel von 1 bis 50 Kohlenstoffatomen hat (d.h. ein einwertiger C_1-C_{50}-Alkohol) und vorzugsweise von 2 bis 20 Kohlenstoffatomen (d.h. ein einwertiger C_2-C_{20}-Alkohol). Der einwertige Alkohol kann mit anderen Gruppen substituiert sein, die unter den Bedingungen für die Herstellung des Vorpolymers oder Schaumstoffs im Wesentlichen nicht mit dem Isocyanat reagieren. Besonders bevorzugte einwertige Alkohole umfassen ungesättigte aliphatische einwertige C_1-C_{20}-Alkohole. Mehr bevorzugt ist der einwertige Alkohol ausgewählt aus Ethanol, Methanol, Butanol (zum Beispiel 1-Butanol, 2-Butanol oder Isobutylalkohol), Propanol (zum Beispiel Isopropylalkohol oder n-Propylalkohol), EXXAL 12™ (aliphatische C_{11}-C_{14}-Alkohole, erhältlich bei Exxon Chemical America, Houston, TX) oder Mischungen davon. Am meisten bevorzugt ist der einwertige Alkohol Butanol.

Optionale Zusatzstoffe

[0023] Die Vorpolymerzusammensetzung kann unter Verwendung eines Katalysators hergestellt werden. Infolgedessen kann die Vorpolymerzusammensetzung einen Katalysator enthalten. Der Katalysator kann auch nach Bildung der Vorpolymerzusammensetzung zugegeben werden, um bei der Bildung eines daraus hergestellten Schaums behilflich zu sein. Ein geeigneter Katalysator umfasst bekannte Katalysatoren, wie zum Beispiel jene, die in dem US-Patent Nr. 4,390,645, Spalte 10, Zeilen 14 bis 27, beschrieben sind. Insbesondere umfassen repräsentative Katalysatoren:

(a) tertiäre Amine, wie zum Beispiel Trimethylamin, Triethylamin, N-n-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Dimethylethanolamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,4-butandiamin, N,N-Dimethylpiperazin, 1,4-Diazobicyclo[2,2,2]octan, Bis(dimethylaminoethyl)ether, Bis(2-dimethylaminoethyl)ether, Morpholino-4,4'-(oxydi-2,1-ethandiyl)bis und Triethylendiamin;

(b) tertiäre Phosphine, wie zum Beispiel Trialkylphosphine und Dialkylbenzylphosphine;

(c) Chelate verschiedener Metalle, wie zum Beispiel jene, die man aus Acetylaceton, Benzoylaceton, Trifluoracetylaceton oder Ethylacetoacetat mit Metallen wie Be, Mg, Zn, Cd, Pd, Ti, Zr, Sn, As, Bi, Cr, Mo, Mn, Fe, Co und Ni erhalten kann;

(d) saure Metallsalze von starken Säuren, wie zum Beispiel Eisen(III)-chlorid, Zinn(IV)-chlorid, Zinn(II)-chlorid, Antimontrichlorid, Bismut(III)-nitrat und Bismutchlorid;

(e) starke Basen, wie zum Beispiel Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide, -alkoxide und -phenoxide;

(f) Alkoholate und Phenolate verschiedener Metalle, wie zum Beispiel $Ti(OR)_4$, $Sn(OR)_4$ und $Al(OR)_3$, wobei

R Alkyl oder Aryl ist, und die Reaktionsprodukte der Alkoholate mit Carbonsäuren, Beta-Diketonen und 2-(N,N-dialkylamino)alkoholen;
(g) Salze von organischen Säuren mit einer Vielzahl von Metallen, wie zum Beispiel Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Al, Sn, Pb, Mn, Co, Ni und Cu einschließlich zum Beispiel Natriumacetat, Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-oleat, Bleioctoat, metallische Trocknungsmittel wie Mangan und Cobaltnaphthenat;
(h) metallorganische Derivate von vierwertigem Zinn, dreiwertigem und fünfwertigem As, Sb und Bi und Metallcarbonyle von Eisen und Cobalt, und
(i) Mischungen davon.

[0024] Katalysatoren werden normalerweise in geringen Mengen verwendet. Zum Beispiel kann die in der Vorpolymerzusammensetzung vorhandene Gesamtmenge an Katalysator 0,0015 bis 5 Gew.-% betragen. Der vorhandene Katalysator kann nach Bildung der Vorpolymerzusammensetzung zugesetzt werden oder kann verwendet werden, um die Zeit für die Bildung der Vorpolymerzusammensetzung zu reduzieren. Bei Verwendung zur Bildung der Vorpolymerzusammensetzung werden Katalysatoren im Allgemeinen in geringen Mengen verwendet, zum Beispiel von 0,01 Gew.-% bis 1 Gew.-% der Vorpolymerzusammensetzung. Bei Verwendung eines Katalysators zur Bildung der Vorpolymerzusammensetzung bleiben im Allgemeinen nur geringe Mengen Katalysator zurück, die allein nicht ausreichen, um die Reaktion zur Bildung eines Schaums ausreichend zu katalysieren.

[0025] Die Vorpolymerzusammensetzung kann in Gegenwart eines Weichmachers hergestellt werden und kann folglich einen Weichmacher enthalten. Der Weichmacher kann auch nach Herstellung der Vorpolymerzusammensetzung zugesetzt werden. Der Weichmacher kann zum Beispiel in der Vorpolymerzusammensetzung vorhanden sein, um die Eigenschaften des aus der Vorpolymerzusammensetzung hergestellten Schaumstoffs zu verändern oder um die Viskosität der Zusammensetzung zu verringern, so dass sie leichter zu verarbeiten und zu handhaben ist. Geeignete Weichmacher umfassen jene, die in der Technik bekannt sind. Beispiele für Weichmacher umfassen Phthalate (zum Beispiel Dioctylphthalat, Diisooctylphthalat, Dimethylphthalat, Dibutylphthalat und Mischungen von Phthalaten, wie zum Beispiel jene, die unter dem Warenzeichen PALATINOL™, erhältlich bei BASF Corporation, Mt. Olive, NJ, vertrieben werden), Phosphate (zum Beispiel Tributylphosphat, Triphenylphosphat und Cresyldiphenylphosphat), chlorierte Biphenyle und aromatische Öle. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Weichmacher um einen, der unter dem Warenzeichen PALITINOL™ und mehr bevorzugt PALATINOL™ 711P bei der BASF Corporation, Mt. Olive, NJ, erhältlich ist. Bei Verwendung eines Weichmachers kann seine Menge über einen weiten Bereich schwanken, zum Beispiel in Abhängigkeit von den gewünschten Eigenschaften des Schaumstoffs. Wenn ein Weichmacher vorhanden ist, macht er im Allgemeinen 1 Gew.-% bis höchstens 50 Gew.-% der Vorpolymerzusammensetzung aus. Bei Herstellung eines Hartschaums enthält die Vorpolymerzusammensetzung vorzugsweise einen Weichmacher.

[0026] Die Vorpolymerzusammensetzung kann auch in Gegenwart eines oberflächenaktiven Stoffs hergestellt werden, wie zum Beispiel jene, die von dem US-Patent Nr. 4,390,645, in Spalte 10, Zeilen 28 bis 43, beschrieben werden. Der oberflächenaktive Stoff kann auch nach Bildung der Vorpolymerzusammensetzung zugesetzt werden, und dieser Stoff kann zum Beispiel bei der Zellbildung und Zellstabilisierung von Nutzen sein, wenn das Vorpolymer zur Bildung eines Schaums verwendet wird. Beispiele für oberflächenaktive Stoffe umfassen nichtionische Tenside und Netzmittel, wie zum Beispiel jene, die durch sequentielle Zugabe von Propylenoxid und dann Ethylenoxid zu Propylenglycol hergestellt werden, die festen oder flüssigen Organosilicone, Polyethylenglycolether von langkettigen Alkoholen, tertiäre Amin- oder Alkylolaminsalze von langkettigen Alkylsäuresulfatestern, Alkylsulfonsäureestern und Alkylarylsulfonsäuren. Die durch die sequentielle Zugabe von Propylenoxid und dann Ethylenoxid zu Propylenglycol hergestellten oberflächenaktiven Stoffe und die festen oder flüssigen Organosilicone werden bevorzugt. Flüssige Organosilicone, die nicht hydrolysierbar sind, werden mehr bevorzugt. Beispiele für nicht hydrolysierbare Organosilicone umfassen jene, die unter den Warenzeichen "DABCO™ DC 5043", "DABCO™ DC 5169", "DABCO™ DC 5244" und "DABCO™ DC 198", erhältlich bei Dow Corning Corp., Freeland, MI, und "Y-10515", erhältlich von Union Carbide Corp., Danbury, CT, verfügbar sind. Oberflächenaktive Stoffe werden bei der Herstellung eines Schaumstoffs normalerweise in geringen Mengen verwendet. Infolgedessen ist der oberflächenaktive Stoff, wenn er in der Vorpolymerzusammensetzung vorhanden ist, normalerweise in einer Menge von 0,0015 bis 1 Gew.-% der Vorpolymerzusammensetzung vorhanden.

[0027] Die Vorpolymerzusammensetzung kann auch in Gegenwart eines Zusatzstoffes hergestellt werden, wie zum Beispiel jener, die in der Technik bekannt sind, einschließlich zum Beispiel eines Geruchsüberdeckers, eines Flammschutzmittels, Fungizids, UV-Stabilisators, Antistatikmittels, Füllstoffs, Pigments und Zellöffners. Beispiele für ein Flammschutzmittel umfassen Phosphorverbindungen, halogenhaltige Verbindungen und Melamin. Diese Zusatzstoffe können der Vorpolymerzusammensetzung auch nach ihrer Bildung zugesetzt wer-

den. Beispiele für Füllstoffe und Pigmente umfassen Calciumcarbonat, Titandioxid, Eisenoxid, Chromoxid, Azo-/Diazofarbstoffe, Phthalocyanine, Dioxazine und Kohleschwarz. Beispiele für UV-Stabilisatoren umfassen Hydroxybenzotriazole, Zinkdibutylthiocarbamat, 2,6-Di-t-butylcatechin, Hydroxybenzophenone, behinderte Amine und Phosphite. Beispiele für einen Zellöffner umfassen siliconhaltige Antischaummittel, Wachse, fein verteilte Feststoffe, flüssige Perfluorkohlenstoffe, Paraffinöle und langkettige Fettsäuren. Wenn solche Zusatzstoffe vorhanden sind, werden sie im Allgemeinen in geringen Mengen verwendet, wie zum Beispiel von 0,01 Gew.-% bis 1 Gew.-% der Vorpolymerzusammensetzung.

Bildung der Vorpolymerzusammensetzung

[0028] Die Vorpolymerzusammensetzung kann gebildet werden, indem das organische Polyisocyanat, der einwertige Alkohol und das Polyol in einem Verhältnis von NCO zu Hydroxyl von mindestens 2 bis höchstens 5 in Kontakt gebracht werden, wobei der einwertige Alkohol und das Polyol in einem Verhältnis von einwertigem Alkohol zu Polyol von mindestens 0,1 bis höchstens 2, bezogen auf die Hydroxyläquivalente des einwertigen Alkohols und des Polyols, bereitgestellt werden. Vorzugsweise ergeben das organische Polyisocyanat, der einwertige Alkohol und das Polyol ein Verhältnis von NCO zu OH von mindestens 2,5 bis vorzugsweise höchstens 4,0 und mehr bevorzugt weniger als 3. Das Verhältnis von einwertigem Alkohol zu Polyol beträgt vorzugsweise mindestens 0,5 und mehr bevorzugt mindestens 0,6 bis vorzugsweise höchstens 1,5, mehr bevorzugt höchstens 1 und am meisten bevorzugt höchstens 0,9.

[0029] Das organische Polyisocyanat, der einwertige Alkohol und das Polyol sowie jeder optionale Zusatzstoff können für eine Zeit und bei einer Temperatur miteinander in Kontakt gebracht werden, die ausreicht, um die Vorpolymerzusammensetzung zu bilden. Polyisocyanat, einwertiger Alkohol, Polyol und optionaler Zusatzstoff bzw. Zusatzstoffe können nach jedem geeigneten Verfahren, zum Beispiel nach den in der Technik bekannten Verfahren, miteinander in Kontakt gebracht werden, vorausgesetzt, die Reaktionspartner und Zusatzstoffe werden ausreichend miteinander vermischt, um eine im Wesentlichen homogene Mischung von Reaktionspartnern herzustellen. Die Zeit, für die die Reaktionspartner und Zusatzstoffe in Kontakt gebracht werden können, um die Vorpolymerzusammensetzung zu bilden, kann zum Beispiel infolge des Vorhandenseins eines Katalysators über einen großen Bereich schwanken. Im Allgemeinen beträgt die Reaktionszeit mindestens 1 Minute bis höchstens 48 Stunden. Die Temperatur, bei der die Reaktionspartner in Kontakt gebracht werden, kann ebenfalls über einen großen Bereich schwanken, ist aber im Allgemeinen auf eine Temperatur begrenzt, bei der sich einer oder mehrere der Reaktionspartner zersetzen oder bei der die Reaktion so langsam ist, dass das Verfahren nicht mehr praktikabel ist. Vorzugsweise beträgt die Temperatur mindestens 0°C bis 250°C. Die Reaktionspartner werden im Allgemeinen in einer trockenen Atmosphäre, wie zum Beispiel einer in der Technik bekannten trockenen Atmosphäre (zum Beispiel trockene Luft oder trockener Stickstoff, "d.h. Gas mit einem Taupunkt von weniger als –40°C), in Kontakt gebracht.

Verfahren zur Bildung eines Schaums aus der Vorpolymerzusammensetzung

[0030] Ein aus der Vorpolymerzusammensetzung gebildeter Schaum kann nach jedem geeigneten Verfahren, wie zum Beispiel nach den in der Technik bekannten Verfahren, hergestellt werden. Beispiele für solche Verfahren umfassen jene, die in den US-Patenten Nr. 4,390,645; 2,866,744; 3,755,212; 3,849,156 und 3,821,130 beschrieben sind. Geeignete Verfahren umfassen zum Beispiel das Rühren der Vorpolymerzusammensetzung, die Zugabe eines aus Wasser bestehenden Schaumbildners, das Mischen dieser Stoffe für eine kurze Zeit, das Gießen der Mischung in eine Form und den Schaum sich bilden lassen. Vorzugsweise wird der Schaumbildner zum Beispiel zu einem Mischkopf gepumpt, wo er mit der Vorpolymerzusammensetzung in sehr kurzer Zeit, wie zum Beispiel höchstens 5 Sekunden, mehr bevorzugt höchstens 2 Sekunden und am meisten bevorzugt höchstens 1 Sekunde, gemischt wird und anschließend zum Beispiel in einen Hohlraum oder eine Form eingeleitet wird.

[0031] Der Schaumbildner kann neben Wasser noch andere Verbindungen enthalten, wie zum Beispiel die bereits beschriebenen optionalen Zusatzstoffe und das Polyol. Vorzugsweise besteht der Schaumbildner aus Wasser, einem viskositätserhöhenden Mittel (zum Beispiel Methylcellulose, Guarmehl, Celluloseether, Ton, behandelte Füllstoffe, oberflächenbehandelter Ton, Quarzstaub, Stärke, Monomix, Polyole und Maissirup) und einem Katalysator, wie zum Beispiel einem bereits beschriebenen Katalysator. Das Wasser des Schaumbildners ist vorzugsweise destilliertes Wasser. Am meisten bevorzugt ist das Wasser destilliertes und entionisiertes Wasser, das im Wesentlichen keine Verunreinigungen aufweist.

[0032] Bei der Herstellung eines Schaumstoffs kann der Schaumbildner mit der Vorpolymerzusammensetzung in jedem Volumenverhältnis umgesetzt werden, das zur Herstellung des Schaumstoffs ausreichend ist.

Im Allgemeinen wird das Volumenverhältnis des Schaumbildners zur Vorpolymerzusammensetzung durch die gewünschte Stöchiometrie von NCO zu OH und die problemlose Verarbeitung eingestellt. Weil der NCO-Gehalt der Vorpolymerzusammensetzung normalerweise kleiner ist als z.B. der MDI- oder TDI-Gehalt, beträgt das Volumen des Schaumbildners normalerweise höchstens 10 Vol.-% der gesamten Schaumstoffmischung (d.h. das Volumen des Schaumbildners und der Vorpolymerzusammensetzung). Vorzugsweise macht der Schaumbildner höchstens 7,5 Vol.-% der Schaumstoffmischung und mehr bevorzugt höchstens 5 Vol.-% der Schaumstoffmischung aus.

[0033] Selbst wenn die Viskosität des Schaumbildners über einen weiten Bereich schwanken kann, sollte die Viskosität des Schaumbildners wünschenswerterweise der Viskosität der Vorpolymerzusammensetzung ähnlich sein, um zum Beispiel das Mischen zu erleichtern. Vorzugsweise beträgt die Viskosität des Schaumbildners mindestens 50 Prozent bis höchstens 500 Prozent der Viskosität der Vorpolymerzusammensetzung. Die Viskosität der Vorpolymerzusammensetzung kann zum Beispiel durch die bereits beschriebenen Weichmacher und Verdickungsmittel modifiziert werden. Deren Menge sollte nicht so groß sein, dass die Eigenschaften des resultierenden Schaums wesentlich verschlechtert werden.

[0034] Bei der Bildung eines Schaums aus der Vorpolymerzusammensetzung, wo der Schaumbildner höchstens 10 Vol.-% der gesamten Schaumstoffmischung ausmacht, sollten die Vorpolymerzusammensetzung und der Schaumbildner zwei getrennte Ströme sein, die in Kontakt gebracht und gleichmäßig gemischt und aus einem Mischkopf abgegeben werden. Geeignete Mischköpfe umfassen die zur Herstellung von Polyurethanschäumen handelsüblichen Mischköpfe, wie zum Beispiel den in der Schaumbildungsmaschine vom Typ N-4400 von der Firma Jesco Products Company, Sterling Heights, MI, enthaltenen Mischkopf.

[0035] Im Allgemeinen ist die Zeit zur Bildung des Schaums so kurz wie dies praktikabel ist und kann von 1 Sekunde bis 48 Stunden betragen. Vorzugsweise beträgt die Zeit zur Bildung des Schaums von 1 bis 60 Sekunden. Die Temperatur der Reaktion ist im Allgemeinen so hoch, dass der Schaum gebildet werden kann, aber nicht so hoch, dass sich der Polyurethanschaum bzw. die Komponenten des Schaums zersetzen. Im Allgemeinen liegt die Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis zu 300°C.

[0036] Bei der Bildung des Schaums ist das einzige Treibmittel im Allgemeinen das durch die Wasser-Isocyanat-Reaktion erzeugte CO_2. Es kann ein zusätzliches Treibmittel vorhanden sein, wie zum Beispiel ein niedrig siedender Kohlenwasserstoff (zum Beispiel Pentan, Hexan, Heptan, Penten und Hepten), direkt zugesetztes Kohlendioxid, eine Azoverbindung (zum Beispiel Azohexahydrobenzodinitril) oder ein halogenierter Kohlenwasserstoff (zum Beispiel Dichlordifluorethan, Vinylidenchlorid und Methylenchlorid). Vorzugsweise ist jedoch die Menge dieser zusätzlichen Treibmittel, abgesehen von dem durch die Wasser-Isocyanat-Reaktion erzeugten CO_2, höchstens eine Spurenmenge und vorzugsweise gar nichts.

[0037] Der Polyurethanschaum, der nach dem obigen Verfahren gebildet wird, kann je nach den speziell verwendeten Komponenten (zum Beispiel Polyol) einen großen Bereich von Eigenschaften haben. Zum Beispiel kann der Schaum eine Schüttdichte von 1 bis 50 lbs. pro $ft.^3$ haben, vorzugsweise aber von 1 bis 5 lbs. pro $ft.^3$. Der Schaum kann auch einen weiten Bereich von Druckfestigkeiten haben. Zum Beispiel kann der Schaum eine Druckfestigkeit von 1 bis 5000 lbs. pro in^2 (psi) haben. Vorzugsweise beträgt die Druckfestigkeit 5 bis 20 psi, ermittelt gemäß ASTM D1621 A.

[0038] Nachfolgend sind spezielle Beispiele im Rahmen der Erfindung sowie Vergleichsbeispiele angegeben. Die speziellen Beispiele dienen lediglich der Veranschaulichung und sollen die hierin beschriebene Erfindung in keiner Weise einschränken.

BEISPIELE

Beispiel 1 (Bildung des Vorpolymers)

[0039] Das Vorpolymer wurde folgendermaßen hergestellt. In einem ummantelten, 1000 ml fassenden Reaktionskolben aus Glas werden 352 Gewichtsteile polymeres MDI, erhältlich bei The Dow Chemical Company unter dem Warenzeichen PAPI™ 20, gerührt und unter einer konstant herrschenden Stickstoffatmosphäre auf 70°C erwärmt. Das PAPI 20 hatte ein durchschnittliches Molekulargewicht von 400, eine Funktionalität von 3,2, ein Isocyanatäquivalentgewicht von 141 und einen NCO-Gehalt von 30 Gew.-%. Während des Erwärmens wurde das PAPI 20 mit einem Schaufelrührer (zwei Rührschaufeln von 2,5 Inch) mit einer Drehzahl von 500 U/min (Umdrehungen pro Minute) gerührt. Der Reaktor und sein Inhalt wurden erwärmt, indem auf 70°C erwärmtes Wasser durch den Mantel des Reaktors geleitet wurde.

[0040] Sobald der Reaktor und sein Inhalt 70°C erreichten, wurde mit dem Rühren aufgehört und Folgendes wurde dem Reaktionskolben zugegeben:
336 Gewichtsteile PALATINOL™ 711 P,
84 Gewichtsteile VORANOL™ 220-260,
20 Gewichtsteile 1-Butanol,
4 Gewichtsteile Katalysator DMDEE,
wobei PALATINOL 711P eine Mischung von Phthalatestern ist, die bei der BASF Corp. erhältlich ist; VORANOL 220-260 ist ein Polyetherpolyol, erhältlich bei The Dow Chemical Company, und das DMDEE ist ein aus Morpholin-4,4'-(oxydi-2,3-ethandiyl)bis bestehender Katalysator, erhältlich bei Huntsman Corporation, Austin, TX. Das VORANOL 220-260 ist ein durch Polypropylen initiiertes Polyetherpolyol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 425, einer durchschnittlichen Funktionalität von 2 und einer Hydroxylzahl von 260. Nach Zugabe dieser 4 Bestandteile wurde der Inhalt des Reaktionskolbens bei 70°C gerührt, wie bereits beschrieben. In regelmäßigen Abständen (alle 30 Minuten) wurde der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches ermittelt, indem eine Vorpolymerprobe in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst wurde, dann 25 ml einer 1,5%igen Lösung von Dibutylamin in Toluol zugegeben wurden und dieses Titrationsgemisch 15 Minuten gerührt wurde. Sobald dies beendet war, wurden dem Titrationsgemisch 50 ml 2-Propanol zugesetzt und weitere 5 Minuten gerührt. Mit einem Titroprocessor 682, erhältlich bei Brinkmann Instruments, Westbury, NY, wurde der NCO-Gehalt des Titrationsgemisches durch Titrieren mit einer 0,5 N-Salzsäurelösung ermittelt.

[0041] Sobald die theoretische Menge NCO (d.h. 9,62 Gew.-%) erreicht ist (das heißt in diesem Beispiel nach 60 Minuten), wurde mit dem Rühren aufgehört, und das gebildete Vorpolymer wurde in eine Metalldose unter einer Stickstoffatmosphäre gegeben. Das gemessene NCO betrug 9,40 Prozent, und die Viskosität bei 25°C betrug 3500 Centipoise, gemessen mit einem Brookfield-Viskosimeter mit einer Spindel Nr. 5 bei 10 U/min.

Beispiel 2 (Aus dem Vorpolymer von Beispiel 1 gebildeter Schaum)

[0042] 100 Gramm des Vorpolymers von Beispiel 1 wurden in einem Kunststoffbehälter auf 80°C erwärmt und auf dieser Temperatur gehalten. Zu dem erwärmten Vorpolymer wurden mit einer Einmalspritze 0,5 ml Silicontensid DC198 gegeben und mit einem Holzspatel gerührt, bis das Tensid gut verteilt war. Dann wurden 0,5 ml Bis(2-dimethylaminoethyl)ether als Katalysator (DABCO™ BL-19, erhältlich bei Air Products and Chemicals Inc., Allentown, PA) mit einer Einmalspritze zugegeben und mit einem Holzspatel gerührt, bis der Katalysator gut verteilt war. Schließlich wurden 2,1 ml Wasser mit einer Einmalspritze zugegeben, und der Inhalt des Behälters wurde 3 Sekunden bei 2500 U/min mit einem bereits beschriebenen Schaufelrührer rasch vermischt. Die resultierende Schaumstoffmischung wurde rasch in einen 16 oz. fassenden Papierbehälter gegossen.

[0043] Im Folgenden werden die Merkmale des Schaums beschrieben.
Startzeit: 2 Sekunden
Gelierzeit: 8 Sekunden
Klebfreie Zeit: 15 Sekunden
Frei aufgeschäumte Dichte: 2,2 lbs. pro $ft.^3$ (pcf) (35,24 g/l)
Schaumqualität: Der Schaum hatte keine nassen Stellen oder eine regionale Anreicherung von Schaumkomponenten und eine homogene gleichmäßige feine Zellstruktur ohne ersichtliche Mischstreifen
Wasserabsorption: Der Schaum hatte eine integrale Haut und konnte nach 24-stündigem Eintauchen in Wasser im Wesentlichen kein Wasser absorbieren, ermittelt nach dem Standard SAE J315
Formbeständigkeit: 20 Minuten nach Herstellung des Schaums hatte der Schaum eine prozentuale maximale Volumenänderung von 5 Prozent im Anschluss an eine 15-minütige Wärmebehandlung bei 120°C
Druckfestigkeit: 10 lbs. pro in^2 (psi) (0,68 atm) gemäß ASTM D1621 A
Überlappungsscherfestigkeit/Paneelhaftung: Der Schaum zeigte ausgezeichnete Haftung an elektrophoretisch lackiertem Stahl unter den in der Technik bekannten Bedingungen beim Lackieren von Automobilen.

Beispiel 3 (Aus dem Vorpolymer von Beispiel 1 gebildeter Schaum)

[0044] Zunächst wurde ein Schaumbildner nach dem folgenden Verfahren hergestellt. 394 Gewichtsteile entionisiertes Wasser mit 90°C wurden 6 Gewichtsteilen METHOCEL™ K100M Food Grade, erhältlich bei The Dow Chemical Company, Midland, MI, in einem bereits beschriebenen ummantelten, 1000 ml fassenden Reaktionskolben aus Glas zugesetzt. Wasser und METHOCEL wurden bei 90°C und 500 U/min gemischt, wie in Beispiel 1 beschrieben, bis das METHOCEL vollständig verteilt war (ungefähr 1 Stunde). Nachdem das METHOCEL vollständig verteilt war, wurde der Reaktor auf 10°C abgekühlt. Nach dem Abkühlen auf 10°C wurden 40 Gewichtsteile des Katalysators DABCO™ BL-19 zugesetzt und anschließend 60 Minuten gemischt. Der resultierende Schaumbildner wurde entfernt und in einem 1 Quart fassenden Metallbehälter aufbewahrt.

[0045] Das Vorpolymer von Beispiel 1 und der Schaumbildner wurden dann gemischt und mit einer Schaumerzeugungsvorrichtung Jesco Modell N4400 abgegeben. Die Betriebsbedingungen der Vorrichtung waren wie folgt: Die Vorpolymerzusammensetzung mit einer Temperatur von 80°C und der Schaumbildner mit einer Temperatur von 40°C wurden in einem Volumenverhältnis von Vorpolymerzusammensetzung zu Schaumbildner von 24 zu 1 und mit 75 cm^3 pro Sekunde zu dem Mischkopf gepumpt. Der auch als "beheizter Schaumapplikator mit Prallplatten und mit Auslösehebel" bezeichnete Mischkopf wurde erwärmt und auf 60°C gehalten.

[0046] Die Merkmale des Schaums waren dieselben wie in Beispiel 2 mit folgender Ausnahme:
Startzeit: sofort
Gelierzeit: 2 bis 4 Sekunden
Klebfreie Zeit: 6 Sekunden

Vergleichsbeispiel 1

[0047] Eine Vorpolymerzusammensetzung wurde unter Verwendung der nachfolgend aufgeführten Materialien hergestellt. Die verwendete Vorgehensweise war dieselbe wie in Beispiel 1 beschrieben. Der theoretische NCO-Gehalt ist 13,01 Gew.-%.

[0048] Der gemessene NCO-Gehalt war 12,51 Gew.-%.

Material	Gew.-%
PAPI 20	56,2
PALATINOL 711 P	23,0
VORANL 220-260	18,8
DMDEE	2,0

[0049] Das resultierende Vorpolymer war instabil, wie aus den nachfolgenden, wie bereits beschrieben bei 25°C gemessenen Viskositätsdaten ersichtlich ist.

24 Stunden nach Herstellung:	34.000 Centipoise
48 Stunden nach Herstellung:	48.000 Centipoise
72 Stunden nach Herstellung:	54,300 Centipoise
96 Stunden nach Herstellung:	62.700 Centipoise

Patentansprüche

1. Treibmittelfreie Polyisocyanatvorpolymer-Zusammensetzung aus dem Reaktionsprodukt von: (a) einem organischen Polyisocyanat mit einer durchschnittlichen Isocyanatfunktionalität von mindestens 2, das mindestens 20 Gew.-% eines Diisocyanatmonomers enthält, (b) einem einwertigen Alkohol und (c) einem Polyol mit einer durchschnittlichen Hydroxylfunktionalität von mindestens 1,8 bis höchstens 3,2, wobei die Vorpolymerzusammensetzung Folgendes aufweist: (i) von 2 bis 20 Gew.-% NCO, was ausreicht, um ohne zusätzliches Treibmittel mit Wasser zu reagieren, um einen Schaum zu bilden, (ii) höchstens 10,0 Gew.-% des Diisocyanatmonomers und (iii) eine ausreichende Menge des Polyisocyanats, das von dem einwertigen Alkohol überkappt wird, um zu verhindern, dass die Viskosität der Vorpolymerzusammensetzung über 100.000 Centipoise ansteigt, wenn die Vorpolymerzusammensetzung mindestens 6 Monate in einer trockenen Atmosphäre mit einem Taupunkt von weniger als –40°C gelagert wird.

2. Vorpolymerzusammensetzung nach Anspruch 1, bei der der einwertige Alkohol ein C_1- bis C_{50}-Alkohol ist.

3. Vorpolymerzusammensetzung nach Anspruch 2, bei der der einwertige Alkohol ein C_2- bis C_{20}-Alkohol ist.

4. Vorpolymerzusammensetzung nach Anspruch 3, bei der der einwertige Alkohol ausgewählt ist aus der aus 1-Butanol, 2-Butanol, Isobutylalkohol und Mischungen von aliphatischen C_{11}- bis C_{14}-Alkoholen bestehenden Gruppe.

5. Vorpolymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei der der NCO-Gehalt höchstens 10 Gew.-% der Vorpolymerzusammensetzung beträgt.

6. Vorpolymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, die ferner einen Weichmacher umfasst.

7. Vorpolymerzusammensetzung nach Anspruch 6, bei der der Weichmacher ein Dialkylphthalat oder eine Mischung von Dialkylphthalaten ist.

8. Vorpolymerzusammensetzung nach Anspruch 7, bei der der Weichmacher ausgewählt ist aus der aus Dioctylphthalat, Diisooctylphthalat, Dimethylphthalat, Dibutylphthalat und Mischungen davon bestehenden Gruppe.

9. Vorpolymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei der die durchschnittliche Hydroxylfunktionalität des Polyols höchstens 2,5 beträgt.

10. Vorpolymerzusammensetzung nach Anspruch 9, bei der die durchschnittliche Hydroxylfunktionalität des Polyols höchstens 2,2 beträgt.

11. Vorpolymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, bei der das Polyol eine Hydroxylzahl von 20 bis 1000 hat.

12. Vorpolymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, bei der das Polyol eine durchschnittliche Hydroxylfunktionalität von mindestens 1,8 bis höchstens 2,2 und eine Hydroxylzahl von mindestens 20 bis höchstens 1500 hat.

13. Vorpolymerzusammmensetzung nach Anspruch 1, bei der die Menge des Diisocyanatmonomers höchstens 5 Gew.-% der Vorpolymerzusammensetzung beträgt.

14. Vorpolymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, bei der die Vorpolymerzusammensetzung aus einem polymeren MDI mit einer Isocyanatfunktionalität von mindestens 2,5 bis höchstens 3,2 und mit mindestens 20 Gew.-% bis höchstens 40 Gew.-% MDI gebildet ist.

15. Vorpolymerzusammensetzung nach Anspruch 14, bei der die Isocyanatfunktionalität des polymeren MDI größer oder gleich 2,8 bis höchstens 3,2 beträgt.

16. Vorpolymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, bei der das Polyisocyanat, der einwertige Alkohol und das Polyol ein Verhältnis von NCO zu OH von mindestens 2 bis höchstens 5 ergeben.

17. Vorpolymerzusammensetzung nach Anspruch 16, bei der das Verhältnis von NCO zu OH mindestens 2,5 bis weniger als 3 beträgt.

18. Vorpolymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 17, bei der der einwertige Alkohol und das Polyol in einem Verhältnis von einwertigem Alkohol zu Polyol von mindestens 0,1 bis höchstens 2 bereitgestellt werden, bezogen auf die Hydroxyläquivalente von einwertigem Alkohol und Polyol.

19. Vorpolymerzusammensetzung nach Anspruch 18, bei der das Verhältnis von einwertigem Alkohol zu Polyol mindestens 0,5 bis höchstens 1,5 beträgt.

20. Vorpolymerzusammensetzung nach Anspruch 19, bei der das Verhältnis von einwertigem Alkohol zu Polyol mindestens 0,6 bis höchstens 0,9 beträgt.

21. Verfahren zur Herstellung eines Polyurethanschaums, bei dem die Vorpolymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 20 für eine Zeit und bei einer Temperatur, die ausreichen, um den Polyurethanschaum zu bilden, mit einem aus Wasser bestehenden Schaumbildner in Kontakt gebracht wird.

22. Verfahren nach Anspruch 21, bei dem das Treibmittel im Wesentlichen CO_2 ist, das hergestellt wird durch die Reaktion der NCO-Gruppen der Vorpolymerzusammensetzung mit dem Wasser des Schaumbildners.

23. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22, bei dem die den Schaum während der Schaumbildung umgebende Luft höchstens 5 Teile auf eine Milliarde (ppb) des Diisocyanatmonomers enthält.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 23, bei dem der Schaumbildner ferner aus einem Katalysator und einem viskositätserhöhenden Mittel besteht.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 24, bei dem der Schaumbildner und die Vorpolymerzusammensetzung zwei getrennte Ströme sind, die miteinander in Kontakt gebracht, gleichmäßig gemischt und als ein Strom abgegeben werden.

26. Verfahren nach Anspruch 25, bei dem die zwei Ströme in kleiner oder gleich etwa 1 Sekunde miteinander in Kontakt gebracht, gleichmäßig gemischt und abgegeben werden.

27. Treibmittelfreier Polyurethanschaum, der nach dem Verfahren von einem der Ansprüche 21 bis 26 hergestellt wird.

28. Treibmittelfreier Schaum, der ein als durchgehende Zellmatrix vorliegendes Reaktionsprodukt von Wasser und der treibmittelfreien Polyisocyanatvorpolymer-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 20 umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen