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

(10) **DE 603 16 948 T2** 2008.02.07

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 527 114 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 16 948.1**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP03/07053**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 740 403.5**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/014976**
(86) PCT-Anmeldetag: **02.07.2003**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **19.02.2004**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **04.05.2005**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **17.10.2007**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **07.02.2008**

(51) Int Cl.[8]: ***C08G 18/10*** (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
02017372 02.08.2002 EP

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR

(73) Patentinhaber:
Huntsman International LLC, Salt Lake City, Utah, US

(74) Vertreter:
Meissner, Bolte & Partner GbR, 81679 München

(72) Erfinder:
CHAN, Koon Yeow, B-1000 Brussel, BE;
MOUREAU, Herman Eugene, B-3300 Tienen, BE;
VANHALLE, Anja, B-3078 Everberg, BE; YU, Jianming, B-1050 Brussels, BE

(54) Bezeichnung: **PREPOLYMER, POLYOLZUSAMMENSETZUNG UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES WEICHSCHAUMES**

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] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Prepolymer, eine Polyol-Zusammensetzung und ein Verfahren zur Herstellung eines weichen bzw. weichelastischen Polyurethanschaumstoffs.

[0002] In WO 01/32735 wird ein Verfahren für einen solchen Schaumstoff unter Verwendung eines Prepolymers, der einen NCO-Wert von unter 20 Gew.-% hat, beschrieben. Ein solches Verfahren hat die Nachteile, dass ein zusätzlicher Produktionsschritt erforderlich ist, um das Prepolymer herzustellen, und dass solche Prepolymere oft eine höhere Viskosität haben, welche die Einfachheit der Herstellung der Schaumstoffe behindern kann. Darüber hinaus ist die Härte der Schaumstoffe für Schaumstoffe, die einen relativ niedrigen Gehalt an einem harten Block und eine relativ hohe Dichte haben, nicht hoch genug.

[0003] In WO 01/60884 ist ein Verfahren zur Herstellung eines weichelastischen Polyurethanschaumstoffs offenbart, das eine hohe Menge eines Polyols, das einen hohen Oxyethylen-Gehalt und einen hohen primären Hydroxyl-Gehalt hat, mit einem Polyol mit einem mittleren Oxyethylen-Gehalt verwendet; siehe z.B. Beispiel 8. Als das Experiment in einer geschlossenen Form wiederholt wurde, wurde kein zufrieden stellender Schaumstoff erhalten.

[0004] WO 01/32736 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffen, das ähnliche Polyole zusammen mit einem Polyol, das einen niedrigen Oxyethylen-Gehalt hat, verwendet. Das Verfahren ist ein Einstufenverfahren oder ein Prepolymerverfahren, bei dem das Prepolymer einen hohen NCO-Wert hat. Die erhaltenen Schaumstoffe haben viskoelastische Eigenschaften.

[0005] US 5594097 und US 4559366 offenbaren die Verwendung von Polyolen mit einer intermediären Menge an Oxyethylen-Gruppen, wie von 20-50 Gew.-%, bei der Herstellung von weichelastischen Schaumstoffen. US 5459170 offenbart Prepolymere aus solchen Polyolen.

[0006] US 57924097 offenbart die Verwendung von Polyetherpolyolen mit einer -PO-PO/EO-EO-Struktur mit, um MDI-Prepolymere zur Elastomerproduktion herzustellen.

[0007] Überraschenderweise haben wir festgestellt, dass weichelastische Polyurethanschaumstoffe mit einer besseren Härte/Dichte/harter Block-Gehalt-Beziehung mit guten weiteren Eigenschaften wie Festigkeit, bleibende Verformung, Kriecheigenschaften, Rückprallelastizität, Vibrationstransmission, Dehnung und einem angenehmen Feeling durch das folgende einfach durchführbare Verfahren erhältlich sind, wobei ein spezielles Prepolymer und ein Polyoxyethylen-polyoxypropylen-polyol mit einem bestimmten hohen Oxyethylen-Gehalt und gegebenenfalls ein Polyol mit einem bestimmten mittleren Oxyethylen-Gehalt und gegebenenfalls ein spezifisches Polyoxyethylen-polyol verwendet werden.

[0008] Daher bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein neues Prepolymer, eine Zusammensetzung aus anderen Polyisocyanaten und diesem neuen Prepolymer und auf ein Verfahren zur Herstellung von weichelastischen Polyurethanschaumstoffen durch Umsetzen dieses neuen Prepolymers oder dieser neuen Zusammensetzung mit einem Polyol und Wasser.

[0009] Das Prepolymer gemäß der vorliegenden Erfindung ist ein Isocyanat-terminiertes Prepolymer, das einen NCO-Wert von 5-30 Gew.-% und vorzugsweise 5-19 Gew.-% hat, und das Reaktionsprodukt einer Überschussmenge an Diphenylmethandiisocyanat (MDI), das wenigstens 80 Gew.-% und vorzugsweise wenigstens 90 Gew.-% 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat umfasst, und eines Polyoxyethylen-polyoxypropylen-polyol, das ein durchschnittliches Molekulargewicht von 2000-10000, eine durchschnittliche nominale Hydroxyfunktionalität von 2-6, einen Oxyethylen-Gehalt von 21-45 Gew.-% und eine Struktur des Typs -PO-PO/EO-EO hat, worin der (erste) PO-Block 60-90% des PO umfasst und das Verhältnis endständiges (tipped) EO : statistisches EO 3:1 bis 1:3 ist, ist.

[0010] Solche Prepolymere werden in herkömmlicher Weise hergestellt, indem das Polyisocyanat und Polyol bei Umgebungstemperatur oder erhöhter Temperatur (z.B. bis zu 90°C) und, wenn gewünscht, in Gegenwart eines Katalysators reagieren gelassen werden. Das MDI kann reines 4,4'-MDI oder ein Gemisch mit 2,4'-MDI gegebenenfalls zusammen mit geringeren Mengen (weniger als 5 Gew.-%) 2,2'-MDI sein. Das zur Herstellung des Prepolymers verwendete Polyol ist auf dem Fachgebiet ebenfalls bekannt; siehe EP 609982. Vorzugsweise ist das durchschnittliche Molekulargewicht 3000-9000 und ist die durchschnittliche nominale Hydroxyfunktionalität 2-4.

[0011] Die Polyisocyanat-Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung ist eine Zusammensetzung von 1-99, vorzugsweise 5-95 und am bevorzugtesten 10-90 Gewichtsteilen (Gew.-Teilen) des Prepolymers gemäß der vorliegenden Erfindung mit 1-99, vorzugsweise 5-95 und am bevorzugtesten 10-90 Gew.-Teilen eines anderen Polyisocyanats, berechnet auf 100 Gew.-Teile dieser Polyisocyanat-Zusammensetzung. Das andere Polyisocyanat kann aus aliphatischen, cycloaliphatischen und araliphatischen Polyisocyanaten, speziell Diisocyanaten, wie Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat und m- und p-Tetramethylxylylendiisocyanat, und insbesondere aromatischen Polyisocyanaten wie Tolylendiisocyanaten (TDI), Phenylendiisocyanaten und am bevorzugtesten Diphenylmethandiisocyanaten (MDI), die eine Isocyanat-Funktionalität von wenigstens zwei haben, ausgewählt werden. Die Diphenylmethandiisocyanate (MDI) können aus reinem 4,4'-MDI, Isomeren-Gemischen von 4,4'-MDI und 2,4'-MDI und weniger als 5 Gew.-% 2,2'-MDI, rohem und polymerem MDI, das eine Isocyanat-Funktionalität von über 2 hat, und modifizierten Varianten dieser MDIs, die Urethan-Gruppen enthalten, die durch Umsetzen solcher MDIs mit Polyolen mit einem Molekulargewicht von höchstens 500 erhalten werden, und/oder Carbodiimid- und/oder Uretonimin-Gruppen enthalten, solchen Varianten mit einem NCO-Wert von wenigstens 20 Gew.-% und Gemischen von solchen Diphenylmethandiisocyanaten, die eine Isocyanat-Funktionalität von wenigstens 2 haben, ausgewählt werden.

[0012] Beispiele für MDI, Uretonimin/Carbodiimid-modifiziertes MDI und polymeres MDI sind Suprasec MPR, 2020 bzw. 2185, alle von Huntsman Polyurethanes, (Suprasec ist eine Marke von Huntsman International LLC). Die Varianten, die Urethan-Gruppen enthalten, sind in großem Umfang bekannt und im Handel verfügbar. Die Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung können durch einfaches Mischen, Hochscher-Mischer oder "in-line"-Mischen oder durch eine andere Art des Mischens der Ingredienzien hergestellt werden.

[0013] Insbesondere Prepolymere mit einem niedrigeren NCO-Wert, z.B. 5-19 Gew.-%, können mit solchen weiteren Polyisocyanaten gemischt werden, um so ein Prepolymer herzustellen, das einen höheren NCO-Wert hat, welches dann zur Herstellung des Schaumstoffs eingesetzt wird.

[0014] Das Prepolymer und die Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung sind zur Herstellung von weichelastischen Polyurethan-Schäumen verwendbar. Daher betrifft die vorliegende Erfindung außerdem ein Verfahren zur Herstellung eines weichelastischen Polyurethan-Schaums durch Umsetzung in einer Form und mit einem Index von 70-120 und vorzugsweise von 80-105:

a) eines Prepolymers oder einer Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung,

b1) von 30-100 Gew.-Teilen eines Polyoxyethylen-polyoxypropylen-polyols, das eine durchschnittliche nominale Hydroxyfunktionalität von 2-6 und einen Oxyethylen (EO)-Gehalt von mehr als 50 Gew.-% hat

b2) von 0-70 Gew.-Teilen eines Polyoxyethylen-polyoxypropylen-polyols, das eine durchschnittliche nominale Hydroxyfunktionalität von 2-6, einen EO-Gehalt von zwischen 20-50 Gew.-% und einen primären Hydroxy-Gehalt von wenigstens 50%, berechnet unter Bezug auf die Anzahl von primären und sekundären Hydroxyl-Gruppen in Polyol b2), hat, wobei die Mengen an b1) und b2) auf 100 Gew.-Teile an b1) und b2) berechnet sind; hat; und

c) von Wasser; und gegebenenfalls

d) von Additiven und Hilfsstoffen, die per se bekannt sind.

[0015] Im Kontext der vorliegenden Erfindung haben die folgenden Ausdrücke, wenn und wo immer sie verwendet werden, die folgende Bedeutung:

1) Isocyanat-Index oder NCO-Index oder Index:

Das Verhältnis von NCO-Gruppen gegenüber Isocyanat-reaktiven Wasserstoffatomen, die in einer Formulierung vorliegen, angegeben als Prozentwert:

$$\frac{[NCO] \times 100}{[\text{aktiver Wasserstoff}]} \quad (\%).$$

Mit anderen Worten, der NCO-Index drückt den Prozentwert an Isocyanat, das tatsächlich in einer Formulierung eingesetzt wird, in Bezug auf die Menge an Isocyanat, das theoretisch für die Umsetzung mit der Menge an Isocyanat-reaktivem Wasserstoff, der in einer Formulierung verwendet wird, erforderlich ist, aus. Es sollte beachtet werden, dass der Isocyanat-Index, wie er hierin verwendet wird, unter dem Gesichtspunkt des tatsächlichen Schäumungsverfahrens, das das Isocynat-Ingrediens und die Isocyanat-reaktiven Ingredienzien involviert, betrachtet wird. Isocyanat-Gruppen, die in einem vorangehenden Schritt unter Produktion modifizierter Polyisocyanate (einschließlich solcher Isocyanat-Derivate, die auf dem Fachgebiet als Prepolymere bezeichnet werden) verbraucht werden, oder aktive Wasserstoffe, die mit Isocyanat unter Her-

stellung von modifizierten Polyolen oder Polyaminen umgesetzt sind, werden bei der Berechnung des Isocyanat-Indexes nicht berücksichtigt. Es werden nur die freien Isocyanat-Gruppen und die freien Isocyanat-reaktiven Wasserstoffatome (einschließlich derjenigen des Wassers), die in der tatsächlichen Schäumungsstufe vorliegen, berücksichtigt.

2) Der Ausdruck "Isocyanat-reaktive Wasserstoffatome", wie er hierin zum Zwecke der Berechnung des Isocyanat-Indexes verwendet wird, bezieht sich auf die Summe aus Hydroxyl- und Amin-Wasserstoffatomen, die in den reaktiven Zusammensetzungen in der Form von Polyolen, Polyaminen und/oder Wasser vorliegen; dies bedeutet, dass zum Zweck der Berechnung des Isocyanat-Indexes im tatsächlichen Schäumungsverfahren nur eine Hydroxyl-Gruppe betrachtet wird, um so ein reaktives Wasserstoffatom einzuschließen, eine primäre oder sekundäre Amin-Gruppe betrachtet wird, um ein reaktives Wasserstoffatom einzuschließen, und ein Wassermolekül betrachtet wird, um zwei aktive Wasserstoffatome einzuschließen.

3) Reaktionssystem: Eine Kombination von Komponenten, wobei die Polyisocyanat-Komponente in einem Behälter getrennt von den mit Isocyanat-reaktiven Komponenten gehalten wird.

4) Der Ausdruck "Polyurethan-Schaumstoff" bzw. "Polyurethan-Schaum", wie er hierin verwendet wird, bezieht sich allgemein auf zelluläre Produkte, wie sie durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Isocyanat-reaktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen unter Verwendung von Schäumungsmitteln erhalten werden, und umfasst insbesondere zelluläre Produkte, die mit Wasser als reaktivem Schäumungsmittel erhalten werden (involvierend eine Reaktion von Wasser mit Isocyanat-Gruppen, die zu Harnstoffbindungen und Kohlendioxid führt und Polyharnstoff-Polyurethan-Schaumstoffe produziert).

5) Der Ausdruck "durchschnittliche nominale Hydroxyl-Funktionalität" wird hierin verwendet, um die durchschnittliche Funktionalität (Anzahl von Hydroxyl-Gruppen pro Molekül) eines Polyols unter der Annahme anzugeben, dass dies die durchschnittliche Funktionalität (Anzahl von aktiven Wasserstoffatomen pro Molekül) des Initiators (der Initiatoren) ist, die bei ihrer Herstellung eingesetzt werden, obgleich die Funktionalität des Polyols in der Praxis aufgrund einer gewissen terminalen Ungesättigtheit etwas niedriger sein wird. Das durchschnittliche Äquivalentgewicht eines Polyols ist das durchschnittliche Molekulargewicht dividiert durch diese durchschnittliche nominale Hydroxyl-Funktionalität.

6) Der Ausdruck "durchschnittlich(e)" bzw. "durchschnittliches" bzw. "Durchschnitt" wird hierin verwendet, um einen Zahlenmittelwert anzugeben.

[0016] In der vorliegenden Anmeldung wird die folgende Art der Beschreibung von Polyolen verwendet: Ein PO-EO-Polyol ist ein Polyol, das einen ersten PO-Block an den Initiator gebunden, gefolgt von einem EP-Block hat (PO steht für Oxypropylen und EO für Oxyethylen). Ein PO-PO/EO-Polyol ist ein Polyol, das zuerst einen PO-Block und dann einen Block aus statistisch verteiltem PO und EO hat. Ein PO-PO/EO-EO-Polyol ist ein Polyol, das zuerst einen PO-Block, dann einen Block aus statisch verteiltem PO und EO und dann einen Block aus EO hat. Ein PO-EO-Polyol ist ein Polyol, das zuerst einen PO-Block und dann einen EO-Block hat. In den obigen Beschreibungen wird nur ein Schwanz eines Polyols beschrieben (vom Initiator gesehen); die nominale Hydroxy-Funktionalität wird bestimmen, wie viele derartige Schwänze vorliegen.

[0017] Polyol b1 ist ein EO-reiches Polyol. Es kann durch bekannte Verfahren hergestellt werden. Es umfasst PO und EO, wobei das EO statistisch, endständig oder beides sein kann. Vorzugsweise ist das EO in der Mehrheit statistisch. Der EO-Gehalt ist größer als 50 Gew.-% und vorzugsweise 60-90 Gew.-%, berechnet auf das Gewicht des Polyols. Vorzugsweise ist die durchschnittliche nominale Hydroxy-Funktionalität 2-4. Das durchschnittliche Molekulargewicht kann von 2000-10000, vorzugsweise von 3000-8000 reichen. Beispiele für einsetzbare Polyole sind Daltocel F442, F444 und F555, alle von Huntsman Polyurethanes. Daltocel ist eine Marke von Huntsman International LLC.

[0018] Polyol b2 hat, wenn es verwendet wird, vorzugsweise eine Struktur des Typs PO-PO/EO-EO, PO/EO-EO oder PO-EO. Der gesamte EO-Gehalt liegt zwischen 20-50 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 21 bis 45%, berechnet auf der Basis des Polyols. Polyol b2 hat einen Gehalt an primärem OH von wenigstens 50%, vorzugsweise wenigstens 70%. In dem Polyol vom PO-PO/EO-EO-Typ – welches ein am stärksten bevorzugtes ist – umfasst der (erste) PO-Block vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-% des PO, und das Gewichtsverhältnis von endständigem EO und statistischem EO ist vorzugsweise 1:3 bis 3:1. Das Polyol, das die Struktur des Typs PO-PO/EO-EO hat, kann insbesondere nach der Lehre von Chaffanjon et al., US-A-5594097 produziert werden. Das Polyol, das eine Struktur des Typs -PO-EO-EO hat, kann insbesondere nach der Lehre von Hostettler, US-A-4559366 produziert werden. Die durchschnittliche nominale Hydroxy-Funktionalität ist vorzugsweise 2-4. Das durchschnittliche Molekulargewicht kann im Bereich von 2000-10000 und vorzugsweise von 3000-9000 liegen.

[0019] Vorzugsweise werden keine Polyole verwendet, die ein durchschnittliches Molekulargewicht von 2000 oder mehr und einen Oxyethylen-Gehalt von weniger als 20 Gew.-% haben.

[0020] Wasser wird als Treibmittel verwendet. Kohlendioxid kann bei Bedarf zugesetzt werden. Es ist angemessen, 1 bis 10%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gewicht der gesamten Polyol-Komponente (vorumgesetzt und nicht vorumgesetzt, d.h. die gesamten Ausgangs-Polyol-Verbindungen), zu verwenden.

[0021] Bei der Herstellung der Polyurethane können andere herkömmliche Ingredienzien (Additive und/oder Hilfsstoffe) zugesetzt werden. Diese umfassen Katalysatoren, zum Beispiel tertiäre Amine und organische Zinnverbindungen, Surfactants, Vernetzungsmittel oder Kettenverlängerungsmittel, zum Beispiel Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht, zum Beispiel Diole, Triole und Diamine, Flammverzögerungsmittel, zum Beispiel halogenierte Alkylphosphate, Füllstoffe und Pigmente. Schaumstabilisatoren, zum Beispiel Polysiloxan-Polyalkylenoxid-Blockcopolymere, können eingesetzt werden, um die Zellen des Schaumstoffs zu stabilisieren oder zu regulieren. Die Menge der anderen mit Isocyanat reaktiven Ingredienzien als Polyole b1) und b2) und Wasser ist vorzugsweise weniger als 15% und bevorzugter weniger als 10 Gew.-%, berechnet auf das Gewicht von Polyol b1) + b2).

[0022] Die Menge dieser minoren Ingredienzien, die verwendet wird, wird von der Natur des verlangten Produkts abhängen und kann innerhalb von Grenzen variieren, die einem Polyurethan-Schaumstoff-Technologen gut bekannt sind.

[0023] Die Komponenten des Polyurethan-Bildungsreaktionsgemisches können in zweckmäßiger Weise miteinander gemischt werden. Sie können vorgemischt werden, um so die Anzahl der Komponentenströme zu reduzieren, die im Endmischschritt zusammenzubringen sind. Es ist oft zweckmäßig, ein Zweistromsystem zu haben, wobei ein Strom das Prepolymer oder die Polyisocyanat-Zusammensetzung umfasst und der zweite Strom alle anderen Komponenten des Reaktionsgemisches umfasst. Alle anderen Komponenten können auch unabhängig dem Mischkopf der Schäumungsmaschine zugeführt werden.

[0024] Die Schaumstoffe können in der Möbel- und Automobilindustrie in Sitzen, Lenkrädern, Armaturenbrettern, Federungen und Bewehrungsmatten und zur Schalldämmung und Isolierung verwendet werden.

[0025] Die so erhaltenen Schaumstoffe haben eine Gesamtdichte von 15-140 kg/m^3, vorzugsweise 30-110 kg/m^3 (ISO 845).

[0026] Schaumstoffe, die aus einem Prepolymer oder einer Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt sind, zeigen eine bessere Stabilität als Schaumstoffe, die nach dem Einstufenverfahren hergestellt sind, und zeigen eine höhere Härte als Schaumstoffe, die aus Prepolymeren auf der Basis von Polyol b1 hergestellt sind.

[0027] Das Verfahren kann in einem beliebigen Typ einer Form, der auf dem Fachgebiet bekannt ist, durchgeführt werden. Vorzugsweise wird das Verfahren in einer geschlossenen Form durchgeführt. Beispiele für solche Formen sind die Formen, die handelsüblich für die Herstellung von Polyurethan-Möbelteilen, Automobilsitzen und anderen Automobilteilen, wie Armlehnen und Kopfstützen, eingesetzt werden. Das Formungsverfahren ist ein so genanntes Kalthärtungs-Formungsverfahren, in dem die zur Herstellung des Schaumstoffs verwendeten Ingredienzien bei einer Temperatur von Umgebungstemperatur bis zu 80°C und vorzugsweise bis zu 55°C in die Form eingeführt werden, und die Form während des Verfahrens bei einer Temperatur von Umgebungstemperatur bis zu 80°C und vorzugsweise bis zu 55°C gehalten wird. Nach dem Entformen werden die Schaumstoffe gegebenenfalls für einen Zeitraum von 1 Stunde bis 2 Tagen bei Umgebungstemperatur bis 100°C und vorzugsweise Umgebungstemperatur bis 70°C gehärtet.

[0028] Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung kann als ein so genanntes "Foam-in-Fabric" (FIF)-Verfahren (oder auch "Pour-in-place"-Verfahren) durchgeführt werden. Nach diesem Verfahren werden die Ingredienzien zur Herstellung des Schaumstoffs in eine Form, die ein Bezugsmaterial oder eine äußere Schicht, zum Beispiel Rayon, Vinyl, behandelte Naturfasern und dergleichen, enthält, gegossen. Ein Hauptproblem bei diesem Ansatz ist, dass das reagierende flüssige Urethan-Gemisch durch das Überzugsmaterial durchschlagen kann oder dieses durchdringen kann, während das letztgenannte entsprechend der Gestalt der Form und somit der Gestalt des gewünschten Verbundgegenstands ist.

[0029] "Durchschlagen" ist ein Problem, da das reagierende Polyurethan-Gemisch in das Innere des Bezugsmaterials gegossen wird, wo die Schäumungswirkung es unter Druck gegen die Wände der Form bewegt. Aufgrund des auf das Überzugsmaterial ausgeübten Drucks kann das Urethan-Gemisch leicht das Bezugsmaterial penetrieren und dies führt zu einem fehlerhaften Gegenstand. Oft wird eine dünne Schaumstoffbarriere an

der Stelle zwischen dem Schaumstoff und dem Bezugsmaterial verwendet. Allerdings ist eine Penetration der Schaumstoffbarriere auch nicht bevorzugt, da selbst wenn ein solches Durchschlagen nicht sichtbar ist, es am Punkt der Penetration ein hartes Gefühl bei einer Berührung gibt. Oftmals wird auch ein impermeabler Film zwischen dem Bezugsmaterial und der dünnen Schaumbarriere verwendet. Durch Verwendung der Ingredienzien gemäß der vorliegenden Erfindung in dieser Pour-in-place-Technik wird kein derartiger Film benötigt und es wird kein oder wenig Durchschlagen beobachtet. Daher wird das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung vorteilhafterweise in einer Form durchgeführt, die ein Bezugsmaterial umfasst.

[0030] Herkömmliche Polyurethan-Systeme, die in erster Linie Polyether-polyole, die vornehmlich Oxypropylen-Gruppen umfassen, verwenden, benötigen normalerweise sicherlich einen Barrierefilm mit höherer Überpackung (overpack); überraschenderweise können die erfindungsgemäßen Systeme ohne Barrierefilme arbeiten. Die Überpackung in dem erfindungsgemäßen "Foam-in-Fabric"-Verfahren ist vorzugsweise 5-100 und bevorzugter 10-50%. Die Verwendung des Prepolymers auf der Basis des Polyols des Typs PO-PO/EO-EO erlaubt insbesondere eine höhere Überpackung, ohne dass eine zu starke Penetration beobachtet wird, wenn die "Foam-in-Fabric"-Technik verwendet wird.

[0031] Da die Schaumstoffe bzw. Schäume gemäß der vorliegenden Erfindung in einfacher Weise ohne Anwendung einer externen Formtrennung nachdem der erste Teil durchgeführt wurde, entfernt werden können, kann das Verfahren zur Herstellung des weichelastischen Polyurethan-Schaumstoffs in einer geschlossenen Form nach den folgenden Schritten durchgeführt werden:

1) Ein externes Formentrennmittel wird auf wenigstens solche Oberflächen der Form aufgebracht, die mit den Ingredienzien in Kontakt kommen werden, welche zur Herstellung des Schaumstoffs und/oder des fertig gestellten Schaumstoffs verwendet werden;
2) die für die Herstellung des Schaumstoffs zu verwendenden Ingredienzien werden in die Form eingeführt;
3) die Ingredienzien werden reagieren und den Polyurethan-Schaumstoff bilden gelassen, wobei die Reaktion das Umsetzen der vorher beschriebenen Ingredienzien umfasst;
4) der so gebildete Polyurethan-Schaumstoff wird aus der Form entfernt, und
5) die Schritte 2, 3 und 4 werden wenigstens zehnmal wiederholt, ohne dass Schritt 1 wiederholt wird.

[0032] Die erhaltenen Schaumstoffe haben vergleichbare physikalische Eigenschaften, und zwar ungeachtet der Tatsache, ob der Schaumstoff erhalten wird, nachdem die Schritte 2, 3 und 4 einmal, zehnmal, 25-mal, 40-mal oder sogar noch öfter durchgeführt wurden.

[0033] Die Form kann nach Schritt 2 geschlossen werden und nach Schritt 3 geöffnet werden, oder die Form kann nach Schritt 1 geschlossen werden und nach Schritt 3 geöffnet werden; im zuletzt genannten Fall werden die Ingredienzien zur Herstellung des Schaumstoffs über geeignete Einlassöffnungen in die Form eingeführt.

[0034] Das Material der Form kann aus solchen ausgewählt werden, die auf dem Fachgebiet bekannt sind, wie Metall, z.B. Stahl, Aluminium, und Epoxyharz.

[0035] Schritt 1 des Verfahrens kann in einer auf dem Fachgebiet bekannten Art durchgeführt werden. Das Anwenden bzw. Aufbringen eines äußeren Formtrennmittels auf die Oberflächen der Form, wobei diese Oberflächen mit den zur Herstellung des Materials und/oder mit dem Material in Kontakt kommen werden, umfasst ein beliebiges Aufbringen bzw. Anwenden eines solchen Mittels auf die Oberflächen wie Reiben, Bürsten, Sprühen und Kombinationen davon und ein Aufbringen eines Mittels oder von Mitteln, das/die dazu bestimmt ist/sind, das spätere Entfernen aus der Form zu erleichtern. Ein äußeres Formentrennmittel oder mehrere äußere Formentrennmittel kann/können verwendet werden ebenso wie Gemische von äußeren Formentrennmitteln.

[0036] Die äußeren Formentrennmittel können als solche oder als Lösung, Emulsion oder Dispersion in einer Flüssigkeit aufgebracht bzw. angewendet werden.

[0037] Die äußeren Formentrennmittel, die in Schritt 1 angewendet werden, können in einer oder in mehreren Stufen angewendet bzw. aufgetragen werden. Es kann ein im Stand der Technik bekanntes äußeres Formentrennmittel angewendet werden; Beispiele für geeignete äußere Formentrennmittel sind Kluberpur 41-0039 und 41-0061 (beide von Kluber Chemie), Desmotrol D-10RT von Productos Concentrol SA, Acmosil 180 STBH von Fuller and Johnson Cire 103 von Johnson and Johnson.

[0038] Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert.

Beispiel 1

[0039] 72 Gewichtsteile (Gew.-Teile) Polyol 1 wurden auf etwa 45°C erwärmt und zu einem Gemisch aus 28 Gew.-Teilen Suprasec MPR und etwa 10 ppm Thionylchlorid, wobei dieses Gemisch bei etwa 50°C gehalten wurde, gegeben. Dann wurde die Reaktion für etwa 3 1/2 Stunden ablaufen gelassen, während die Temperatur bei 85°C gehalten wurde. Anschließend wurde das erhaltene Prepolymer auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Das Prepolymer (im Folgenden "Prepolymer 1") hatte einen NCO-Wert von etwa 7,8 Gew.-%.

[0040] Polyol 1 ist ein Polyol mit der Struktur PO-PO/EO-EO, welches Glycerin-initiiert ist und einen OH-Wert von 28 mg KOH/g und eine Gewichtsverteilung von etwa 55-15/15-15 hat.

Beispiel 2

[0041] Polyisocyanat-Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung wurden hergestellt, indem die folgenden Polyisocyanate (Mengen in Gew.-Teilen) vermischt wurden.

Polyisocyanat-Zusammensetzung	1	2	3	4	5
Prepolymer 1	36,3	20,9	50,6	27,2	48,4
Suprasec 2020	12,1	11,1	4,8	30,8	20,8
Suprasec MPR	8,9	11,1	7,6	30,8	20,8
Suprasec 2185	3,4	1,1	1,2	11,1	10,0

Beispiel 3

[0042] Geformte weichelastische Schaumstoffe wurden aus den Zusammensetzungen von Beispiel 2 und den folgenden weiteren Ingredienzien, die vorgemischt wurden, bevor sie mit den Polyisocyanaten in Kontakt gebracht wurden, hergestellt.

[0043] Die Formtemperatur war 45-50°C, die Temperatur der Chemikalien vor dem Mischen war 27°C. Nach Einführen des Gemisches in die Form wurde die Form geschlossen. Die Formgröße war 45 × 45 × 10 cm und die Menge der Überpackung war etwa 50%.

[0044] Die Ingredienzien und die physikalischen Eigenschaften der erhaltenen geformten Schaumstoffe sind in der Tabelle unten angegeben.

Schaumstoff	1	2	3	4	5
Polyisocyanat-Zusammensetzung	1	2	3	4	5
Polyol 2	–	–	33,6	62,9	95
Polyol 3	36,5	43,5	–	–	–
Polyol 1	–	10	–	32,1	–
ZF22	0,06	0,04	0,06	–	–
Dabco 33 LV	0,45	0,4	0,4	–	–
B8715LF	0,25	0,15	0,15	0,45	0,5
Wasser	2,04	1,64	1,54	3,60	3,43
D8154	–	–	–	0,53	0,6
DMES	–	–	–	0,27	0,3
DMAPA	–	–	–	0,16	0,2
Kerndichte, kg/m^{3}m, ISO 845	57	69	68	59	–
Transmissionsfähigkeit bei Resonanz, JASO B407-82	3,1	3,0	3,2	–	–
Eindruckhärte, N/$_{324}$ cm^2, bei 25%, ISO 2439	265	246	236	–	–
Kriechen (Druckbelastungsverformung 40%), kPa	8,5	–	9,8	8,3	–

Polyol 2: ist ein Polyoxyethylen-polyoxypropylen-polyol, das eine nominale Funktionalität von 3, einen OH-Wert von 38 mg KOH/g und einen EO-Gehalt von etwa 75 Gew.-% (alle statistisch) hat.
Polyol 3: als Polyol 2 mit der Maßgabe, dass der OH-Wert 28 mg KOH/g ist.
ZF22: Jeffcat™ ZF22, ein Katalysator, erhältlich von Huntsman.
Dabco 33 LV: Katalysator von Air Products
B8715LF: Tegostab 8715 LV, ein Surfactant von Goldschmidt
D8154: Mischung aus tertiärem Amin-Katalysator und organischem Säure-Katalysator von Air Products
DMES: Dimethylethanolamin-Katalysator
DMAPA: Dimethylaminpropylamin-Katalysator

Patentansprüche

1. Isocyanat-terminiertes Prepolymer, das einen NCO-Wert von 5-30 Gew.-% hat und das Reaktionsprodukt einer Überschussmenge an Diphenylmethandiisocyanat, das wenigstens 80 Gew.-% 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat umfasst, und eines Polyoxyethylen-polyoxypropylen-polyols, das ein durchschnittliches Molekulargewicht von 2000-10000, eine durchschnittliche nominale Hydroxyfunktionalität von 2-6, einen Oxyethylengehalt von 21-45 Gew.-% und eine Struktur des Typs -PO-PO/EO-EO hat, worin der PO-Block 60-90% des PO umfasst und das Verhältnis endständiges (tipped) EO : statistisches EO 3:1 bis 1:3 ist, ist.

2. Prepolymer nach Anspruch 1, wobei das Diisocyanat wenigstens 90 Gew.-% 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat umfasst und das Polyol ein durchschnittliches Molekulargewicht von 3000-9000 hat und die durchschnittliche nominale Hydroxyfunktionalität 2-4 ist.

3. Prepolymer nach den Ansprüchen 1-2, wobei der NCO-Wert 5-19 Gew.-% ist.

4. Polyisocyanat-Zusammensetzung, umfassend 1-99 Gew.-Teile eines Prepolymers nach den Ansprüchen 1-3 und 1-99 Gew.-Teile eines anderen Polyisocyanats, berechnet auf 100 Gew.-Teile dieser Polyisocyanat-Zusammensetzung.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, wobei die Mengen 10-90 Gew.-Teile sind.

6. Zusammensetzung nach den Ansprüchen 4-5, wobei das andere Polyisocyanat ausgewählt ist aus 1) Diphenylmethandiisocyanaten (MDI), 2) rohem MDI, 3) polymerem MDI, 4) modifizierten Varianten dieser MDIs, enthaltend Urethan-Gruppen, erhalten durch Umsetzung dieser MDIs mit Polyolen mit einem Molekulargewicht von höchstens 500, und/oder Carbodiimid- und/oder Uretonimin-Gruppen, zum Beispiel Varianten, die einen NCO-Wert von wenigstens 20 Gew.-% haben, und 5) Gemischen der Polyisocyanate 1-4.

7. Verfahren zur Herstellung eines flexiblen Polyurethanschaums durch Umsetzen in einer Form und bei einem Index von 70-120:
a) eines Prepolymers oder einer Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1-6;
b1) von 30-100 Gew.-Teilen eines Polyoxyethylen-polyoxypropylen-polyols, das eine durchschnittliche nominale Hydroxyfunktionalität von 2-6 und einen Oxyethylen (EO)-Gehalt von mehr als 50 Gew.-% hat;
b2) von 0-70 Gew.-Teilen eines Polyoxyethylen-polyoxypropylen-polyols, das eine durchschnittliche nominale Hydroxyfunktionalität von 2-6, einen EO-Gehalt von zwischen 20-50 Gew.-% und einen primären Hydroxy-Gehalt von wenigstens 50%, berechnet unter Bezug auf die Anzahl von primären und sekundären Hydroxyl-Gruppen im Polyol b2), hat, wobei die Mengen an b1) und b2) auf 100 Gew.-Teile an b1) und b2) berechnet sind; hat; und
c) von Wasser; und gegebenenfalls
d) von Additiven und Hilfsstoffen, die per se bekannt sind.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei Polyol b2) die Struktur PO-EO/PO-EO hat, worin der PO-Block 60-90 Gew.-% des PO umfasst und worin das Gewichtsverhältnis von endständigem EO und statistischem EO 1:3 bis 3:1 ist.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 7-8, wobei kein Polyol verwendet wird, das ein durchschnittliches Molekulargewicht von 2000 oder mehr hat, und ein Oxyethylen mit weniger als 20 Gew.-% verwendet wird.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 7-9, wobei das Verfahren in einer geschlossenen Form durchgeführt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen