



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 18/76, 18/08, C08J 9/36 // (C08G 18/76, 101:00)</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/23534</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Juli 1997 (03.07.97)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/05639</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 16. December 1996 (16.12.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 48 771.0 23. December 1995 (23.12.95) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRECH, Rüdiger [DE/DE]; Ginsterstrasse 1, D-49356 Diepholz (DE). ROTERMUND, Udo [DE/DE]; Am Haag 5, D-01990 Ortrand (DE). BOLLMANN, Heinz [DE/DE]; Heeker Strasse 82, D-49594 Alfhausen (DE). HEMPEL, Renate [DE/DE]; Im Felde 7, D-01987 Schwarzheide (DE). SCHOLZ, Wolfgang [DE/DE]; Gartenstrasse 18, D-49448 Lemförde (DE). GENZ, Manfred [DE/DE]; Friedhofstrasse 1a, D-49401 Damme (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: MICROCELLULAR UREA-CONTAINING POLYURETHANE ELASTOMER</p> <p>(54) Bezeichnung: MIKROZELLULÄRES, HARNSTOFFGRUPPENHALTIGES POLYURETHANELASTOMER</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a microcellular PU elastomer with improved dynamic-mechanical characteristics, based on an isocyanate component consisting essentially of 4,4'-MDI and on other standard components. The proposed elastomer following tempering at temperatures of 100-120 °C for 8-24 hours has a melting range of between 130 °C as minimum lower limit and 230 °C as minimum upper limit, as measured by differential scanning calorimetry (DSC) at a heating rate of 20 °C/min and a urea content of 14-18 wt.%. Also disclosed are a process for producing such a microcellular PU elastomer with improved dynamic-mechanical characteristics and the use of said elastomers in the production of damping elements.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Gegenstand der Erfindung ist ein mikrozelluläres PU-Elastomer mit verbesserten dynamisch-mechanischen Eigenschaften auf Basis einer im wesentlichen aus 4,4'-MDI bestehenden Isocyanatkomponente sowie weiterer üblicher Bestandteile, das nach Temperung bei Temperaturen von 100 bis 120 °C über 8 bis 24 h Zeitdauer einen Schmelzbereich von 130 °C als minimaler Untergrenze bis 230 °C als minimaler Obergrenze, gemessen mit der Methode Differential Scanning Calorimetry (DSC) bei einer Aufheizrate von 20 °C/min und einen Harnstoffgehalt von 14 bis 18 Gew.-% aufweist. Gegenstände der Erfindung sind weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines solchen mikrozellulären PU-Elastomers mit verbesserten dynamisch-mechanischen Eigenschaften sowie die Verwendung der mikrozellulären PU-Elastomere zur Herstellung von Dämpfungselementen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Mikrozelluläres, harnstoffgruppenhaltiges Polyurethanelastomer

Beschreibung

5

Technisches Gebiet

Die vorliegende Erfindung betrifft ein mikrozelluläres, harnstoffgruppenhaltiges Polyurethanelastomer, welches im wesentlichen auf 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (4,4'-MDI) als Isocyanatkomponente basiert und verbesserte statische und dynamische Kennwerte aufweist. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines solchen mikrozellulären Polyurethanelastomers sowie dessen Verwendung zur Herstellung von Dämpfungselementen.

15

Stand der Technik

Die Herstellung von zelligen Polyurethanelastomeren, ihre Verwendung sowie ihre mechanischen und chemischen Leistungsparameter sind ausführlich im Kunststoffhandbuch, Band VII, Polyurethane, 1966, 1983 und 1993 von R. Vieweg und A. Höchtlen bzw. G. Oertel (Carl Hanser Verlag, München) beschrieben. Grundsätzlich zeichnen sich mikrozelluläre Polyurethanelastomere in Bezug auf analog verwendete Gummitypen durch ihre deutlich besseren Dämpfungseigenschaften bei ausgezeichneter Volumenkompressibilität aus, wodurch sie als Bestandteile von vibrations- und stoßdämpfenden Systemen, insbesondere in der Automobilbranche, favorisiert sind.

Das wohl typischste Beispiel für ein mikrozelluläres Polyurethanelastomer für oben angeführten Anwendungsfall ist das Umsetzungsprodukt aus 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI) und Polyethylenglykoladipat mit einem mittleren Molekulargewicht von ca.

2000 g/mol, das als NCO-Prepolymer mit einer aktivatorhaltigen 50 %igen wäßrigen Lösung eines Fettsäuresulfonates zur Reaktion gebracht wird. Obwohl das Leistungsniveau dieser grundlegenden Rezeptur hinsichtlich ihrer Dämpfungscharakteristika sowie übriger statischer und dynamischer Leistungsparameter bisher unerreicht ist, sind aus der Literatur einige wenige Bemühungen bekannt, das für die excellenten Elastomereigenschaften verantwortliche NDI durch das weitaus kostengünstigere und bedeutend leichter zu handhabende 4,4'-MDI als Isocyanatkomponente auszutauschen, wobei deutliche Eigenschaftsverluste einkalkuliert werden. Charakteristische Wertunterschiede zwischen auf NDI und 4,4'-MDI basierenden kompakten Polyurethanelastomeren im allgemeinen und mikrozellulären Rezepturen im besonderen werden im Journal of Elastomers and Plastics Vol. 21 - April 1980, von E.C. Proling-

heuer, J.J. Lindsay und H. Kleimann, dargelegt. So werden als wesentliche Nachteile für ein mikrozelluläres Polyurethanelastomer auf 4,4'-MDI-Basis ein deutlich höherer Dämpfungsgrad mit verstärkter Materialaufheizung und signifikant erhöhten Setzbeträgen bei dynamischer Belastung angeführt, die schließlich im Vergleich zum NDI zu einem schnelleren Materialverschleiß führen.

Trotz dieser offenkundig bestehenden Nachteile sind wie schon erwähnt aus der Literatur Versuche bekannt, das 4,4'-MDI als Isocyanataustauschkomponente zu NDI in mikrozellulären Polyurethanelastomeren einzusetzen. Diese Versuche beschränken sich jedoch nur auf den Einsatz neuer Rohstoffkomponenten, insbesondere höhermolekularer Polyhydroxylverbindungen, mit deren Hilfe bestimmte Eigenschaftsvorteile des resultierenden mikrozellulären Polyurethanelastomers erzielt werden sollen.

So beschreibt das EP-A-0496204 ein Verfahren zur Herstellung von zelligen Polyurethanelastomeren unter Verwendung von Polyethercarbonatdiolen, welche Polyoxytetramethylenglykolreste mit dem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 150 bis 500 g/mol enthalten, als oligomere Polyhydroxylverbindung. Verbessert werden sollen dadurch die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Bruchdehnungswerte, auch bei tieferen Temperaturen. Eine erfindungsgemäße Verbesserung der bekanntlich mit den dynamischen Setzbeträgen korrelierenden statischen Druckverformungsreste nach DIN 53 572, 70°C, ist nicht feststellbar. Selbst bei Einsatz von NDI und einer wäßrigen Verschäumkomponente gemäß der originalen Herstellungsvorschrift (vgl. Kunststoffhandbuch, Band VII, Polyurethane, 1966, 1983 und 1993) werden nur durchschnittliche statische Druckverformungsreste erhalten.

Die EP-A-0243832, die ebenfalls den Einsatz von 4,4'-MDI, u.a. auch in Verbindung mit Wasser als Treibmittel, zur Herstellung von mikrozellulären Polyurethanelastomeren beansprucht, beinhaltet als wesentlichen erfinderischen Gedanken die Verwendung eines hydroxylgruppenhaltigen Polykondensates aus einem kurzkettigen Polyoxytetramethylenglykol und einer aliphatischen Dicarbonsäure als oligomere Polyhydroxylverbindung mit der Aufgabe, ein mittels Pumpen gut dosierfähiges estergruppenhaltiges Polyol für zellige oder kompakte Polyurethanelastomere mit verbesserten mechanischen- und hydrolytischen Eigenschaften zu erhalten. Angaben über bleibende Verformungsgrade bei statischer bzw. dynamischer Belastung, wodurch vibrationsbeständige Materialien üblicherweise charakterisiert werden, fehlen jedoch. Ein Zusammenhang zwischen erfinderischem Inhalt und der für stoßdämpfende Materialien rele-

vanten permanenten Verformung bei statischer und dynamischer Belastung ist damit nicht sichtbar.

DE-A-3613961 beschreibt dagegen ein mikrozelluläres Polyurethan-
5 elastomer auf der Grundlage von 4,4'-MDI, das aufgrund einer definierten Zusammensetzung der oligomeren Polyhydroxyl-
verbindung, bestehend aus einem Copolymeren aus Polytetrahydro-
furan und ϵ -Caprolacton, mechanische Kennwerte aufweist, die einen
günstigen Kompromiß zwischen statischer Festigkeit und dynami-
10 scher Belastbarkeit darstellen. Trotz Einsatz teurerer Polyol-
grundstoffe ist der dadurch erzielte Leistungsgewinn bei Betrachtung der Prüfwerte "Produkthaltbarkeit", Biegefestigkeit nach de
Mattia und bleibende Verformung bei 50 % Kompression nur gering.
Beispielsweise zeigen die im direkten Zusammenhang mit der
15 praxisrelevanten Größe des dynamischen Setzbetrages stehenden
Meßwerte für den Druckverformungsrest nur geringfügige, für den
praktischen Einsatz unzureichende Verbesserungen in Anwendung der
erfindungsgemäßen Lehre. Auch erscheinen die verwendeten Prüfkri-
terien "Produkthaltbarkeit" und Biegefestigkeit nach de Mattia
20 für eine praxisnahe Bewertung der dynamischen Eigenschaften nicht
ausreichend geeignet, da sie gerade bei partiellen Kennwertver-
besserungen nur ungenügend differenziert die objektiv bestehenden
Leistungsunterschiede zwischen auf MDI und NDI basierenden Poly-
urethanelastomeren darzustellen vermögen.

25

Neben der in der vorstehend aufgeführten DE-A-3613961 beschrie-
benen Verbesserung von statischen und mechanischen Kennwerten und
dynamischer Haltbarkeit durch geeignete Wahl der oligomeren Poly-
hydroxylverbindung ist, wie am Beispiel des bereits diskutierten
30 und zu Polyurethanprodukten mit exzellenten statisch dynamischen
Elastomereigenschaften führenden NDI gut zu erkennen, die Iso-
cyanatkomponente von entscheidendem Einfluß. So ergibt der Ein-
satz der Isocyanate 3,3'-Dimethyl-4,4'-Biphenyldiisocyanat (TODI)
und Paraphenylendiisocyanat (PPDI) ebenfalls mikrozelluläre und
35 kompakte Polyurethanelastomere mit vorzüglichen statischen und
dauerelastischen Eigenschaften. Ursächlich hierfür soll die aus-
gezeichnete Kristallisationsfähigkeit des aus Harnstoff- bzw.
Urethangruppen entstehenden Hartsegmentes sein, die letztlich zu
einer guten Trennung desselben zu dem aus oligomeren Poly-
40 hydroxylverbindungen gebildeten Weichsegment führt. Die
schlechtere Kristallisationsneigung der auf 4,4'-MDI beruhenden
Harnstoff- bzw. Urethangruppen infolge ihrer stärker gewinkelten
räumlichen Struktur wird dagegen als wesentlicher Grund für die
deutlich verschlechterten statischen und dauerelastischen Eigen-
45 schaften angesehen.

In DE-A-195 09 819 wird neben den NCO- auch ein OH-Prepolymer eingesetzt. Diese Variante ergibt nach unseren Untersuchungen zwar eine gute Entformbarkeit, d.h. keine Zerstörung der Teile beim Entformen und dazu gute technologische Herstellbarkeit, aber
5 Druckverformungsrest und Weiterreißfestigkeit sind noch völlig ungenügend.

Darstellung der Erfindung

10 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein mikro-
zelluläres Polyurethanelastomer auf der Grundlage vom im Ver-
gleich zu NDI, TODI und auch PPDI weitaus kostengünstigeren und
bedeutend leichter zu handhabenden 4,4'-MDI als hauptsächliche
Isocyanatkomponente zu entwickeln, das unabhängig von der Art der
15 verwendeten oligomeren Polyhydroxylverbindung eindeutig ver-
besserte statisch mechanische Kennwerte, insbesondere Druckver-
formungsreste, und dynamische Setzbeträge besitzt und damit eine
besondere Eignung für Stoßdämpfungssysteme im Kraftfahrzeugbau
aufweist.

20

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß auf der
Grundlage von 4,4'-MDI als hauptsächliche Isocyanatkomponente ein
mikrozelluläres, harnstoffgruppenhaltiges Polyurethanelastomer,
im folgenden als mikrozelluläres PU-Elastomer bezeichnet, mit
25 einem Harnstoffgehalt von 14 bis 18 Gew.-% und einer Struktur
hergestellt wird, die nach Temperung bei Temperaturen von 100 bis
120°C über 8 bis 24 h Zeitdauer durch einen Schmelzbereich von
130°C als minimaler Untergrenze bis 230°C als minimaler Ober-
grenze, gemessen mit der Methode Differential Scanning
30 Calorimetry (DSC) bei einer Aufheizrate von 20°C/min, charakteri-
siert ist.

Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein mikrozelluläres PU-
Elastomer mit verbesserten dynamisch-mechanischen Eigenschaften
35 auf Basis

- a) einer im wesentlichen aus 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat be-
stehenden Isocyanatkomponente mit
- 40 b) mindestens einer oligomeren Polyhydroxylverbindung mit einer
zahlenmittleren Molmasse von 1000 bis 5000 g/mol und einer
Funktionalität von 1,7 bis 3, vorzugsweise 2,
- c) gegebenenfalls niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/
45 oder Vernetzungsmitteln und

d) Treibmitteln

sowie

5 e) Katalysatoren und gegebenenfalls

f) Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen,

das nach Temperung bei Temperaturen von 100 bis 120°C über 8 bis
10 24 h Zeitdauer einen Schmelzbereich von 130°C als minimaler Unter-
grenze bis 230°C als minimaler Obergrenze, gemessen mit der Me-
thode Differential Scanning Calorimetry (DSC) bei einer Aufheiz-
rate von 20°C/min und einen Harnstoffgehalt von 14 bis 18 Gew.-%
aufweist.

15

Gegenstände der Erfindung sind weiterhin ein Verfahren zur Her-
stellung eines solchen mikrozellulären PU-Elastomers mit verbes-
serten dynamisch-mechanischen Eigenschaften, das dadurch gekenn-
zeichnet ist, daß Brönstedt- bzw. Lewis-saure Reagenzien in einer
20 Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Kompo-
nenten a), b), e) und gegebenenfalls c) zugegeben werden und eine
Temperung des mikrozellulären, harnstoffgruppenhaltigen Polyure-
thanelastomers bei 100 bis 120°C über 8 bis 24 Stunden durchge-
führt wird, sowie die Verwendung der mikrozellulären PU-Elasto-
25 mere zur Herstellung von Dämpfungselementen.

Überraschenderweise haben wir im Ergebnis der Untersuchung einer
Vielzahl von Varianten, die unterschiedliche chemische und physi-
kalische Strukturen des mikrozellulären PU-Elastomeren auf der
30 Grundlage von 4,4'-MDI aufwiesen, gefunden, daß eine Struktur,
die nach Temperung bei Temperaturen von 100°C bis 120°C über 8 bis
24 h Zeitdauer durch einen Schmelzbereich von 130°C als minimaler
Untergrenze bis 230°C als minimaler Obergrenze, gemessen mit der
DSC bei einer Aufheizrate von 20°C/min, charakterisiert ist, einen
35 minimalen Druckverformungsrest bei 80°C ergibt. Dieser Druckver-
formungsrest, gemessen bei 60 %iger Kompression über 22 h bei
80°C, korreliert mit dem für die praktische Beanspruchung wichti-
gen Setzbetrag nach dynamischer Dauerbelastung in der Weise, daß
ein niedriger Druckverformungsrest auch einem erwünschten niedri-
40 gen Setzbetrag entspricht. Die Herstellung unterschiedlicher che-
mischer Strukturen der auf 4,4'-MDI basierenden Elastomere kann
in bekannter Weise, insbesondere durch den Einsatz von oligomeren
Polyhydroxylverbindungen aus verschiedenen Grundbausteinen, z.B.
mit Polyester-und/oder Polyethergruppen, erfolgen. Die mit unter-
45 schiedlichen derartigen chemischen Bausteinen erzeugbaren
erfindungsgemäßen Strukturen können durch den Einsatz verschiede-
ner Mittel, z.B. eine geeignete Reaktionsführung durch Maßnahmen,

die die Isocyanatadditionsreaktion verlangsamen, durch eine entsprechende thermische Nachbehandlung oder die Einbringung von die Bildung dieser Strukturen fördernden Stoffen, die als eine Art Keimbildner für die erfindungsgemäßen Strukturen wirken, erzeugt
5 werden. Diese Maßnahmen zur Erzeugung der erfindungsgemäßen Strukturen können zur Verstärkung der Wirkung auch kombiniert angewandt werden.

Die erfindungsgemäßen Strukturen lassen sich neben der Charakterisierung durch die DSC vorzugsweise zusätzlich auch durch die
10 Gelpermeationschromatographie (GPC) in dem Lösungsmittelgemisch N,N-Dimethylformamid mit 1 % Di-n-Butylamin nach Auflösung des mikrozellulären PU-Elastomeren in diesem Gemisch bei 90°C durch Signale bei scheinbaren Molmassen über 250 000 g/mol beschreiben.
15 Diese Signale sind dadurch gekennzeichnet, daß sie nach der Zugabe von Lithiumchlorid verschwinden oder kleiner werden. Die GPC selbst wird dabei mit dieser Lösung sowohl mit als auch ohne LiCl an einem Säulenset mit Ultrastyragel geeigneter Porengrößen durchgeführt und gegen PMMA-Proben als Standard geeicht. Die
20 Detektion kann sowohl durch die Messung des Brechungsindex' als auch durch UV-Absorption erfolgen.

Der Begriff "scheinbare Molmasse" bedeutet, daß diese typischen hochmolekularen Strukturen von größer als 250000g/mol völlig oder
25 auch teilweise nicht durch chemische, sondern vor allem physikalische Verbindungen verursacht werden, da sie durch Anwesenheit von 0,1 mol LiCl je Liter Lösung verschwinden oder kleiner werden.

30 Es ist allgemein anerkannt, daß man mit der DSC und auch mit der GPC Strukturen beschreiben und charakterisieren kann. Es ist auch bekannt, daß man ganz allgemein aus Polymeren an sich gleicher chemischer Zusammensetzung unterschiedliche Strukturen erzeugen kann, die für die Eigenschaften wesentlich sind und nicht
35 nur die chemische Zusammensetzung allein die Eigenschaften beeinflußt. Eine neue derartige Struktur ist als eine neue Stoffmodifikation anzusehen, wie es aus bekannten Lehrbüchern zur Beschreibung und Charakterisierung von Polymeren , z. B. dem Buch
40 "Polymeranalytik" von Martin Hoffmann, Herbert Kröhmer und Rainer Kuhn, erschienen im Georg Thieme Verlag Stuttgart 1977, hervorgeht.

Wenn in den mikrozellulären PU-Elastomeren die erfindungsgemäße Stoffmodifikation, die mit Hilfe der DSC und ggf. auch der GPC
45 unter festgelegten Bedingungen charakterisiert werden kann, erzeugt wird, haben diese Elastomere unerwarteterweise einen nie-

drigen Druckverformungsrest bei 80°C und einen niedrigen dynamischen Setzbetrag.

Es ist bekannt, daß auch ganz allgemein Zusammenhänge von derartigen Strukturen und Eigenschaften von Polyurethan-Elastomeren bestehen und die DSC beispielsweise den molekularen Ordnungsgrad als Strukturgröße beschreibt. Solche Zusammenhänge sind beispielsweise in der Zeitschrift Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 35. Jahrgang, Nr. 7/82 von Th. Timm für PU - Elastomere beschrieben. Es ist jedoch aus dem allgemein bekannten Wissen um Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften in keiner Weise abzuleiten, daß die erfindungsgemäß beanspruchten Strukturen die erwünschten guten Eigenschaften der zelligen PU-Elastomeren auf der Basis von 4,4'-MDI ergeben. Es läßt sich im Experiment leicht zeigen, daß zellige PU-Elastomere mit zwar gleicher chemischer Zusammensetzung, aber nicht mit den erfindungsgemäßen Strukturen, nur unerwünscht hohe Druckverformungsreste und dynamische Setzbeiträge liefern. Man kann jedoch die chemische Zusammensetzung dabei nicht völlig frei wählen, sondern sollte als Optimum einen Harnstoffgehalt des mikrozellulären PU-Elastomeren von 14 bis 18 Gew.-% einhalten. Innerhalb dieses Bereiches der Harnstoffkonzentration sind die Druckverformungsreste und dynamischen Setzbeiträge nur dann erniedrigt, wenn die erfindungsgemäßen Strukturen erzeugt worden sind.

25

Mit Bausteinen des Elastomeren aus NCO- und OH-Prepolymeren z.B. gemäß DE-A-195 09 819 lassen sich die erfindungsgemäßen Strukturen nicht erzeugen. Konsequenterweise erhält man nur ungenügend hohe Druckverformungsreste und niedrige Weiterreißfestigkeiten.

30

Die Herstellung von zelligen PU- Elastomeren auf der Basis von 4,4'-MDI mit derartigen, für die Eigenschaften günstigen Strukturen ist bisher nicht bekannt.

35 Im Kunststoffhandbuch, Band VII, Polyurethane 1993, wird als wesentliches Mittel zur Verbesserung des Druckverformungsrestes bei Weichschaumsystemen und kompakten Polyurethanelastomeren die Schaffung zusätzlicher chemischer Vernetzungsstellen, beispielsweise durch eine begrenzte Funktionalitätserhöhung bei den polyurethanbildenden Rohstoffen bzw. durch Schwefel-, Peroxid- und Isocyanatvulkanisation, beschrieben. Bei den mikrozellulären PU-Elastomeren verschlechtern, d. h. erhöhen, diese Maßnahmen jedoch den Druckverformungsrest und das dynamische Setzverhalten.

45 Die herkömmliche höhere chemische Vernetzung zur Verbesserung des Druckverformungsrestes versagt damit in dem erfindungsgemäßen Fall, und es ist völlig unerwartet, daß die erfindungsgemäßen

Strukturen ohne höhere chemische Vernetzung den Druckverformungsrest und den dynamischen Setzbetrag erniedrigen.

Als Resultat umfangreicher Untersuchungen wurde gefunden, daß mit 5 reaktionsverzögernden Substanzen, die in begrenzten Mengen dem Reaktionsgemisch zugeführt werden, die erwünschten erfindungsgemäßen Strukturen erzeugt werden können.

Die Zugabe dieser reaktionsverzögernden Substanzen in das Re- 10 aktionsgemisch kann dabei bereits zu Beginn oder während der Herstellung des Prepolymeren und/oder zu Beginn der Verschäumung erfolgen.

Substanzen, die diese Wirkung aufweisen, sind bekannte Lewis- 15 bzw. Brönstedt-saure Reagenzien, die in der Polyurethanchemie vorrangig zur Einstellung verfahrenstechnologisch geforderter Reaktionszeiten bzw. zur Erreichung von lagerstabilen isocyanathaltigen Polyurethanzubereitungen eingesetzt werden. Dazu zählen beispielsweise Benzoylchlorid, Diethylenglykol-bis-chloroformiat, 20 p-Toluolsulfonsäure, n-Alkylbenzolsulfonsäure und deren Salze mit Ethanolamin, Acetylaceton, Acetessigethylester und Mineralsäuren, wie Phosphor- und Salzsäure.

Art und Einsatzmenge beziehen sich auf den jeweiligen Anwendungs- 25 fall.

Die Erzeugung der erfindungsgemäßen Strukturen, die durch DSC und gegebenenfalls GPC in der erwähnten Weise charakterisiert werden können, ist dabei das Hauptkriterium. Es zeigte sich überraschen- 30 derweise, daß sich diese Strukturen besonders leicht durch sogenannte latent- oder zeitkatalytisch wirkende Katalysatorsysteme herstellen lassen. Diese Katalysatoren werden erst nach einer bestimmten Zeit nach Vermischen der reagierenden Komponenten aktiv, indem sie zunächst die Polyurethan und die Harnstoffbildungsreak- 35 tion verzögern. Solche Katalysatorsysteme können beispielsweise Mischungen aus Reaktionsverzögerern und Reaktionsbeschleunigern sein oder Stoffe, die chemische Gruppen zur Reaktionsbeschleunigung und Reaktionsverzögerung an einem Molekül tragen. Das Monoethanolaminsalz der n-Alkylbenzolsulfonsäure mit C₉ bis C₁₅ ist 40 dafür ein geeignetes Beispiel.

Diese reaktionsverzögernden Substanzen werden in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten a), b), e) und gegebenen- 45 falls c), eingesetzt. Bereits durch einfache Verschäumung von Handansätzen oder von vorzugsweise in Niederdruckschäummaschinen hergestellten Mischungen der reagierenden Komponenten in ge-

geschlossenen Formen kann man auf diesem Wege die beschriebenen Strukturen in mikrozellulären PU-Elastomeren erzeugen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Strukturen wird erheblich
5 unterstützt, wenn man die Temperung des mikrozellulären PU-Ela-
stomeren sofort oder spätestens 2 Stunden nach der Entformung be-
ginnt. Die Charakterisierung der erfindungsgemäßen Strukturen
läßt auch deren relative Quantifizierung zu. So wächst bei Kombi-
10 nation der Maßnahmen des Einsatzes von reaktionsverzögernden
Stoffen oder Molekülgruppen mit der sofortigen thermischen Nach-
behandlung unmittelbar nach der Entformung beispielsweise das
Verhältnis der Fläche oder der Höhe der beschriebenen Peaks über
250000 g/mol bei der GPC zum Hauptpeak des PU-Elastomeren im Be-
reich unter 250000 g/mol . Dieses höhere Verhältnis zeigt einen
15 höheren Gehalt der erfindungsgemäßen Strukturen an, der nicht
oder nur unzureichend zustande kommt, wenn man mit dem Tempern
erst nach 2 h nach der Entformung beginnt. Wegen der höheren
Menge an erfindungsgemäßen Strukturen im mikrozellulären PU-Ela-
stomer verringern sich der Druckverformungsrest und der dynami-
20 sche Setzbetrag.

Von Vorteil ist, daß durch diese Maßnahme weder die Entformbar-
keit noch vorgegebene Zykluszeiten nachteilig beeinflußt werden.

25 Es zeigte sich überraschenderweise, daß ein anteiliger Gehalt von
in den Komponenten a), d) und gegebenenfalls e) und f) disper-
giertem Harnstoff, beispielsweise als Reaktionsprodukt des
4,4'-MDI mit Wasser, die Entstehung der erfindungsgemäßen Struk-
turen fördert. Der Harnstoffanteil sollte dabei zwischen 0,05 und
30 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte
Elastomere betragen. Die Herstellung dieses dispergierten Harn-
stoffes erfolgt bevorzugt durch Zugabe der entsprechenden Isocya-
natmenge zur wäßrigen Vernetzerkomponente.

35 Die prozentuale Harnstoffmenge ist definiert als die Menge von
aus MDI entstandenem Harnstoff der Summenformel $C_{14}H_{12}ON_2$ in Pro-
zent, bezogen auf die Gesamtmenge nach der Harnstoffbildung. Die
entweichende stöchiometrische Menge CO_2 bei der Bildung des Harn-
stoffes aus Wasser und Isocyanat geht dann nicht mehr in die
40 Gesamtmenge ein, wie es z.B. auch in der Berechnungsformel für
die gesamte Harnstoffmenge im mikrozellulären PU-Elastomer in un-
serem Beispiel 1 zur näheren Erläuterung der Erfindung zum Aus-
druck kommt.

Man kann den die Bildung der erfindungsgemäßen Strukturen fördernden Harnstoff auch auf anderem Wege, z.B. aus MDI und einem Amin, z.B. 4,4'-Diphenylmethandiamin, erzeugen.

- 5 Neben dem Kennwert Druckverformungsrest als statisches Maß für das Rückstellverhalten eines Elastomers und als Korrelationsgröße für den unter dynamischen Bedingungen ermittelten und die prakti-
schen Anforderungen an ein Stoßdämpfungssystem im Kraftfahrzeug-
10 sektor besser charakterisierenden Prüfwert Setzbetrag dienen wei-
tere Kenngrößen wie Zugfestigkeit, Bruchdehnung und Weiterreiß-
widerstand der umfassenden Charakterisierung eines Elastomers.
Besonders für die Beurteilung der Entformungsfestigkeit und der
mechanischen Beständigkeit unter dynamischen Belastungen ist die
15 Kenntnis dieser unter statischen Bedingungen ermittelten Kenn-
werte von Bedeutung, wobei hierbei dem Niveau des Weiterreiß-
widerstandes eine wesentliche Rolle beigemessen wird. Bekanntlich
ist der Wert des Weiterreißwiderstandes bei kompakten Polyure-
thanen in erster Linie von dem jeweiligen rezeptiv festgelegten
Hartsegmentgehalt bestimmt, d. h. letztlich durch seine Rezeptur-
20 härte fixiert. Bei zelligen Polyurethanen ist die Rohdichte des
Schaumes eine zusätzliche wesentliche Einflußgröße und bei Ver-
gleich von Schäumen unterschiedlicher Rohdichte zu berück-
sichtigen.
- 25 Mikrozelluläre PU-Elastomere, bei denen im wesentlichen Poly-
meraufbau und Zellbildung durch die Hauptreaktion zwischen Iso-
cyanat und Wasser entstehen, besitzen ein Hartsegment, welches
auf Harnstoffstrukturen beruht. Eine Erhöhung des Harnstoffhart-
segmentgehaltes, realisierbar durch Erhöhung des rezeptiven Iso-
30 cyanatgehaltes bzw. über Erhöhung des Molekulargewichtes der
oligomeren Polyhydroxylverbindung bei gleichzeitig unverändertem
Isocyanatgehalt, führt in Analogie zu den kompakten Elastomeren
zu verbesserten Weiterreißwiderständen und Zugmodulwerten. Diese
Eingriffsmöglichkeit ist jedoch nur begrenzt nutzbar, da zum
35 einen die materialspezifische Größe Stauchhärte bei einer fest-
gelegten Rohdichte in unerwünschter Weise erhöht wird und zum an-
deren die die Harnstoffbildung begleitende und für den Treibvor-
gang genutzte Kohlendioxidentwicklung deutlich verstärkt wird, so
daß es selbst bei noch akzeptabler Stauchhärte zu Bläheffekten am
40 entformten Formkörper mit mechanischer Beschädigung infolge von
Rißbildung kommt.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß die erfindungsgemäßen
Strukturen nur im Zusammenhang mit einem Harnstoffgehalt von 14
45 bis 18 Gew.-% besonders wirksam für die Senkung von Druckver-
formungsrest und dynamischem Setzbetrag, verbunden mit einem gu-
ten Entformverhalten, sind. Ein gutes Entformverhalten erfordert

eine verhältnismäßig hohe Festigkeit im Moment der Entformung, damit besonders bei Entformungen kompliziert gebauter Teile keine mechanischen Beschädigungen des Formteils aus dem mikrozellulären PU-Elastomer auftreten.

5

Den Harnstoffgehalt zwischen 14 und 18 Gew.-% kann man mit Hilfe der Wassermenge in der Rezeptur gemäß der in Beispiel 1 zur Erläuterung der Erfindung angegebenen Formel einstellen. Die Harnstoffmenge, die ggf. zur Förderung der Bildung der erfindungs-
10 gemäßen Strukturen bereits vor der Verschäumung zugefügt oder erzeugt wird, geht in die Gesamtharnstoffmenge mit ein. Meist ist diese Menge jedoch gegenüber dem Gesamtharnstoffgehalt vernachlässigbar klein.

15 Im Harnstoff- Konzentrationsbereich unter 14 Gew.-% lassen sich die erfindungsgemäßen Strukturen mit den bisher beschriebenen Maßnahmen nicht mehr sicher erzeugen und/oder deren Wirkung auf die Senkung von Druckverformungsrest und dynamischem Setzbetrag ist eingeschränkt. Im Konzentrationsbereich über 18 Gew.-% ist
20 ebenfalls die Erzeugung dieser Strukturen nicht mehr sicher möglich. Außerdem ist durch die Reaktion zwischen Wasser und Isocyanat zur Erzeugung des Harnstoffs der Bläheffekt durch die gleichzeitig eintretende CO₂-Entwicklung so groß, daß sich in den Formkörpern unerwünschte Risse nach der Entformung bilden können.

25

Für die Herstellung des erfindungsgemäßen mikrozellulären PU-Elastomeren finden neben den bereits angeführten Stoffen die an sich bekannten Ausgangskomponenten Verwendung, zu denen im einzelnen folgendes auszuführen ist:

30

a) Die Isocyanatkomponente a) besteht erfindungsgemäß im wesentlichen aus 4,4'-MDI.

35

Daneben kann sie aber auch weitere organische und/oder modifizierte organische Polyisocyanate enthalten. Vorzugsweise werden neben dem 4,4'-MDI auch 2,4'- und/oder 2,2'-MDI sowie Mischungen aus MDI-Isomeren mit Polyphenylpolymethylenpolyisocyanaten (Roh-MDI) und Mischungen aus Roh-MDI und Toluylendiisocyanaten eingesetzt.

40

Es können auch sogenannte modifizierte mehrwertige Diphenylmethandi- oder polyisocyanate, d.h. Produkte, die durch chemische Umsetzung des MDI zum Einsatz kommen. Beispielhaft genannt seien Ester-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat- und vorzugsweise Carbodiimid-, Isocyanurat- und/oder Urethangruppen
45

enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate auf der Grundlage der Diphenylmethanstruktur.

5 Auf der Grundlage der Diphenylmethanstruktur kommen im einzelnen beispielsweise in Betracht: Urethangruppen enthaltende aromatische Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 3 bis 33,6 Gew.-%, vorzugsweise von 4 bis 8 Gew.-%, beispielsweise mit niedermolekularen Diolen, Triolen, Oxyalkylenglykolen, Dioxymalkylenglykolen oder Polyoxyalkylen-glykolen mit Molekulargewichten bis 800 modifiziertes 4,4'-MDI, wobei als Di- bzw. Polyoxyalkylen-glykole, die einzeln oder als Gemische eingesetzt werden können, beispielsweise genannt seien: 10 Diethylen-, Dipropyl-, Polyoxyethylen-, Polyoxypropylen- und Polyoxypropylen-polyoxyethylen-glykole. Geeignet sind auch NCO-Gruppen enthaltende Prepolymere mit NCO-Gehalten von 15 3 bis 31 Gew.-%, vorzugsweise von 4 bis 8 Gew.-%, mit Polyesteralkoholen, beispielsweise auf der Basis von Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und zweiwertigen Alkoholen. Als Polyesteralkohole können die unter den Poly- 20 hydroxylverbindungen genannten und näher ausgeführten verwendet werden. Analog dazu können auch estermodifizierte Polyether bzw. ethermodifizierte Polyester eingesetzt werden.

25 Bewährt haben sich ferner flüssige Carbodiimidgruppen und/oder Isocyanuratringer enthaltende Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 3 bis 33,6 Gew.-%, z.B. auf Basis von 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-MDI, sowie die entsprechenden Isomerengemische, z.B. aus 4,4'- und 2,4'-, Roh-MDI und Gemische aus Toluylendiisocyanaten und Roh-MDI.

30 Der Einsatz von Vorpolymeren aus Polyisocyanaten und den Vertretern der Komponenten (b) und ggf. (c) mit Isocyanat-Endgruppen anstelle der Isocyanate oder gemeinsam mit diesen als Mischung ist ebenfalls möglich.

35 Die genannten Diisocyanate können gegebenenfalls zusammen bis etwa 15 Mol-% (bezogen auf Diisocyanat) eines höherfunktionellen Polyisocyanates eingesetzt werden. Die Menge des höherfunktionellen Polyisocyanats muß jedoch so begrenzt werden, daß ein noch zumindest teilweise in N,N-Dimethylformamid mit 1 % Di-n-Butylamin lösliches Produkt erhalten wird. Eine größere Menge an höherfunktionellen Isocyanaten muß im allgemeinen durch die Mitverwendung von im Durchschnitt gegenüber Isocyanaten weniger als difunktionellen Verbindungen und/oder 40 Isocyanaten ausgeglichen werden, so daß eine zu weit gehende chemische Vernetzung des Produktes vermieden wird.

- b) Als oligomere Polyhydroxylverbindungen b) kommen insbesondere solche mit im wesentlichen linearer Molekülkette in Betracht. Vorzugsweise eingesetzt werden Polyoxyalkylenglykole, im wesentlichen Polyoxytetramethylenglykole, carbonat- und estergruppenmodifizierte Polyoxyalkylenglykole, im wesentlichen carbonat- und estergruppenmodifizierte Polyoxytetramethylenglykole und Polyester glykole mit einer zahlenmittleren Molmasse von 800 bis 4000 g/mol.
- 10 Sowohl die Polyoxytetramethylenglykole als auch carbonat- und estergruppenhaltigen Modifikate des Polyoxytetramethylenglykols können als Einzelkomponenten oder in Form von Mischungen zur Anwendung kommen. Ebenso sind die Polyesterpolyole einzeln oder in Abmischungen miteinander anwendbar.
- 15 Geeignete im wesentlichen lineare Polyesterpolyole können beispielsweise aus Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und zweiwertigen Alkoholen hergestellt werden. Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht: aliphatische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure und aromatische Dicarbonsäuren, wie Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Die Dicarbonsäuren können einzeln oder als Gemische verwendet werden. Zur Herstellung der Polyesterpolyole kann es gegebenenfalls vorteilhaft sein, anstelle der Carbonsäure die entsprechenden Carbonsäurederivate, wie Carbonsäureester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest, Carbonsäureanhydride oder Carbonsäurechloride zu verwenden. Beispiele für zweiwertige Alkohole sind Glykole mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatome, wie z. B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Decandiol-1,10, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, Propandiol-1,3 und Dipropylenglykol. Je nach den gewünschten Eigenschaften können die zweiwertigen Alkohole allein oder gegebenenfalls in Mischungen untereinander verwendet werden.
- 40 Geeignet sind ferner hydroxylgruppenhaltige Polyester der Kohlensäure mit den genannten Glykolen, insbesondere solchen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Butandiol-1,4 und/oder Hexandiol-1,6, Kondensationsprodukte von Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise ω -Hydroxycaprinsäure und vorzugsweise Polymerisationsprodukten von Lactonen, beispielsweise gegebenenfalls substituierten ϵ -Caprolactonen.

Als Polyesterpolyole vorzugsweise verwendet werden Ethandiol-polyadipate, 1,4-Butandiol-polyadipate, Ethandiol-butandiol-polyadipate, 1,6-Hexandiol-neopentylglykol-polyadipate, 1,6-Hexandiol-1,4-Butandiol-polyadipate und Polycaprolactone.

5

Geeignete estergruppenhaltige Polyoxyalkylenglykole, im wesentlichen Polyoxytetramethylenglykole, sind Polykondensate aus organischen, vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere Adipinsäure mit Polyoxymethylenglykolen des zahlenmittleren Molekulargewichtes von 162 bis 600 und gegebenenfalls aliphatischen Diolen, insbesondere Butandiol-1,4. Ebenfalls geeignete estergruppenhaltige Polyoxytetramethylenglykole sind solche aus der Polykondensation mit ϵ -Caprolacton gebildete Polykondensate.

10

15

Geeignete carbonatgruppenhaltige Polyoxyalkylenglykole, im wesentlichen Polyoxytetramethylenglykole, sind Polykondensate aus diesen mit Alkyl- bzw. Arylcarbonaten oder Phosgen.

- 20 c) Bei der erfindungsgemäßen Herstellung des mikrozellulären PU-Elastomers können niedermolekulare Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln c) eingesetzt werden.

25

Geeignete Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel besitzen üblicherweise Molekulargewichte kleiner als 500, vorzugsweise von 60 bis 400. Verwendet werden können beispielsweise Alkandiole mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 2, 4 oder 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethan-, 1,3-Propan-, 1,5-Pentan-, 1,6-Hexan-, 1,7-Heptan-, 1,8-Octan-, 1,9-Nonan-, 1,10-Decandiol und vorzugsweise 1,4-Butandiol, Dialkylenglykole mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Diethylenglykol und Dipropylenglykol und di- bis tetrafunktionelle Polyoxyalkylen-polyole mit einem Molekulargewicht bis 500. Geeignet sind jedoch auch verzweigt-kettige und/oder ungesättigte Alkandiole mit üblicherweise nicht mehr als 12 Kohlenstoffatomen, wie z.B.

30

35

1,2-Propandiol, 2-Methyl-, 2,2-Dimethyl-propandiol-1,3, 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3, Buten-2-diol-1,4 und Butin-2-diol-1,4, Diester der Terephthalsäure mit Glykolen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Terephthalsäure-bis-ethylenglykol- oder -butandiol-1,4, Hydroxyalkylenether des Hydrochinons oder Resorcins, wie z.B. 1,4-Di-(β -hydroxyethyl)-hydrochinon oder 1,3-Di(β -hydroxyethyl)-resorcin, Alkanolamine mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie z.B.

40

45

Ethanolamin, 2-Aminopropanol und 3-Amino-2,2-dimethyl-

propanol, N-Alkyldialkanolamine, wie z.B. N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin.

5 Als höherfunktionelle Vernetzungsmittel seien beispielsweise tri- und höherfunktionelle Alkohole, wie z.B. Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Trihydroxycyclohexane sowie Trialkanolamine, wie z.B. Triethanolamin genannt.

10 Als Kettenverlängerungsmittel vorzüglich bewährt haben sich und daher bevorzugt verwendet werden alkylsubstituierte aromatische Polyamine mit Molekulargewichten vorzugsweise von 122 bis 400, insbesondere primäre aromatische Diamine, die in ortho-Stellung zu den Aminogruppen mindestens einen Alkylsubstituenten besitzen, welcher die Reaktivität der Aminogruppe
15 durch sterische Hinderung vermindert, die bei Raumtemperatur flüssig und mit den höhermolekularen, mindestens difunktionalen Verbindungen (b) und N-perethoxylierten Polyoxyalkylen-polyamine (c) unter den Verarbeitungsbedingungen zumindest teilweise, vorzugsweise jedoch vollständig mischbar
20 sind.

Zur Herstellung der mikrozellulären PU-Elastomere werden zweckmäßigerweise die technisch gut zugänglichen 1,3,5-Triethyl-2,4-phenylendiamin, 1-Methyl-3,5-diethyl-2,4-
25 phenylendiamin, Mischungen aus 1-Methyl-3,5-diethyl-2,4- und -2,6-phenylendiaminen, sogenanntes DETDA, Isomerengemische aus 3,3'-di- oder 3,3',5,5'-tetraalkylsubstituierten 4,4'-Diaminodiphenylmethanen mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl- und Isopropylreste gebunden enthaltende 3,3',5,5'-tetraalkylsubstituierte
30 4,4'-Diamino-diphenylmethane sowie Gemische aus den genannten tetraalkylsubstituierten 4,4'-Diamino-diphenylmethanen und DETDA verwendet.

35 Zur Erzielung spezieller mechanischer Eigenschaften kann es auch zweckmäßig sein, die alkylsubstituierten aromatischen Polyamine im Gemisch mit den vorgenannten niedermolekularen mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise zwei- und/oder dreiwertigen Alkoholen oder Dialkylenglykolen zu verwenden.
40

Die niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel werden somit insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der niedermolekularen di- und/oder trifunktionalen Alkohole, di- bis tetrafunktionalen Polyoxyalkylen-polyole
45 mit einem Molekulargewicht bis 500 und der alkylsubstituierten aromatischen Diamine oder von Mischungen aus minde-

stens zwei der genannten Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel.

- 5 d) Als Treibmittel d) wird erfindungsgemäß insbesondere Wasser eingesetzt, das mit Isocyanatgruppen unter Bildung von Kohlendioxid reagiert.

Die Wassermengen, die zweckmäßigerweise verwendet werden können, betragen 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 10 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (b) bis (c).

15 Daneben können aber auch andere in der Polyurethanherstellung übliche Treibmittel verwendet werden. Geeignet sind beispielsweise niedrig siedende Flüssigkeiten, die unter dem Einfluß der exothermen Polyadditionsreaktion verdampfen. Geeignet sind Flüssigkeiten, welche gegenüber dem organischen Polyisocyanat inert sind und Siedepunkte unter 100°C aufweisen. Beispiele derartiger, vorzugsweise verwendeter Flüssigkeiten sind halogenierte, vorzugsweise fluorierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Methylenchlorid und Dichlormonofluormethan, per- oder partiell fluorierte Kohlenwasserstoffe, wie 20 z.B. Trifluormethan, Difluormethan, Difluorethan, Tetrafluorethan und Heptafluorpropan, Kohlenwasserstoffe, wie z.B. n- und iso-Butan, n- und iso-Pentan sowie die technischen Gemische dieser Kohlenwasserstoffe, Propan, Propylen, Hexan, Heptan, Cyclobutan, Cyclopentan und Cyclohexan, Dialkylether, wie z.B. Dimethylether, Diethylether und Furan, Carbonsäureester, wie z.B. Methyl- und Ethylformiat, Ketone, wie z.B. 25 Aceton, und fluorierte und/oder perfluorierte, tertiäre Alkylamine, wie z.B. Perfluor-dimethyl-iso-propylamin. Auch Gemische dieser niedrigsiedenden Flüssigkeiten untereinander und/oder mit anderen substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffen können verwendet werden.

35 Die zweckmäßigste Menge an niedrigsiedender Flüssigkeit zur Herstellung derartiger zellhaltiger elastischer Formkörper aus Harnstoffgruppen gebunden enthaltenden Elastomeren hängt ab von der Dichte, die man erreichen will, sowie von der 40 Menge des mitverwendeten Wassers. Im allgemeinen liefern Mengen von 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 11 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (b) und (c), zufriedenstellende Ergebnisse.

- 45 e) Zur Beschleunigung der Reaktion werden dem Reaktionsansatz Katalysatoren e) einzeln wie auch in Abmischung miteinander zugegeben. Vorzugsweise sind dies metallorganische

- Verbindungen, wie Zinn-(II)-Salze von organischen Carbon-
säuren, z. B. Zinn-(II)-dioctoat, Zinn-(II)-dilaurat,
Dibutylzinndiacetat und Dibutylzinndilaurat und tertiäre
Amine wie Tetramethylethylendiamin, N-Methylmorpholin,
5 Diethylbenzylamin, Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin,
Diazabicyclooctan, N,N'-Dimethylpiperazin, N-Methyl,N'-(4-N-
Dimethylamino-)Butylpiperazin, N,N,N',N'',N''-Pentamethyl-
thylendiamin oder ähnliche.
- 10 Weiterhin kommen als Katalysatoren in Betracht: Amidine, wie
z.B. 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, Tris-(dialkyl-
aminoalkyl)-s-hexahydrotriazine, insbesondere Tris-(N,N-di-
methylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, Tetraalkylammonium-
hydroxide, wie z.B. Tetramethylammoniumhydroxid, Alkali-
15 hydroxide, wie z.B. Natriumhydroxid, und Alkalialkoholate,
wie z.B. Natriummethylat und Kaliumisopropylat, sowie Alkali-
salze von langkettigen Fettsäuren mit 10 bis 20 C-Atomen und
gegebenenfalls seitenständigen OH-Gruppen.
- 20 Je nach einzustellender Reaktivität gelangen die Aktivatoren
in Mengen von 0,001 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Pre-
polymere, zur Anwendung.
- f) Bei der erfindungsgemäßen Herstellung des mikrozellulären PU-
25 Elastomers können neben den weiter oben aufgeführten re-
aktionsverzögernd wirkenden Substanzen weitere Hilfs- und
Zusatzstoffe f) eingesetzt werden.
- 30 Dazu zählen beispielsweise oberflächenaktive Substanzen,
Hydrolyseschutzmittel, Antioxidantien, Zellregler, Flamm-
schutzmittel sowie Farbstoffe.
- 35 Als oberflächenaktive Substanzen kommen Verbindungen in
Betracht, welche zur Unterstützung der Homogenisierung der
Ausgangsstoffe dienen und gegebenenfalls auch geeignet sind,
die Zellstruktur zu regulieren. Genannt seien beispielsweise
Emulgatoren, wie die Natriumsalze von Ricinusölsulfaten oder
von Fettsäuren sowie Salze von Fettsäuren mit Aminen, z.B.
ölsaures Diethylamin, stearinsaures Diethanolamin, ricinol-
40 saures Diethanolamin, Salze von Sulfonsäuren, z.B. Alkali-
oder Ammoniumsalze von Dodecylbenzol- oder Dinaphthylmethan-
disulfonsäure und Ricinolsäure; Schaumstabilisatoren, wie
Siloxan-Oxalkylen-Mischpolymerisate und andere Organopoly-
siloxane, oxethylierte Alkylphenole, oxethylierte Fett-
45 alkohole, Paraffinöle, Ricinusöl- bzw. Ricinolsäureester,
Türkischrotöl und Erdnußöl und Zellregler, wie Paraffine,
Fettalkohole und Dimethylpolysiloxane. Die oberflächenaktiven

Substanzen werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponenten (b) bis (d) angewandt.

5 Als Füllstoffe sind die an sich bekannten üblichen organischen und anorganischen Füllstoffe zu verstehen. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: anorganische Füllstoffe wie silikatische Mineralien, beispielsweise Schichtsilikate wie Antigorit, Serpentin, Hornblenden, Amphibole, Chrisotil, 10 Talkum und Zeolithe, Metalloxide, wie z.B. Kaolin, Aluminiumoxide, Titanoxide und Eisenoxide, Metallsalze wie z.B. Kreide, Schwerspat und anorganische Pigmente, wie z.B. Cadmiumsulfid und Zinksulfid. Vorzugsweise verwendet werden Kaolin (China Clay), Aluminiumsilikat und Copräzipitate aus 15 Bariumsulfat und Aluminiumsilikat sowie natürliche und synthetische faserförmige Mineralien wie z.B. Wollastonit oder Glasfasern verschiedener Länge, die gegebenenfalls geschichtet sein können. Als organische Füllstoffe kommen beispielsweise in Betracht: Ruß, Melamin, Kollophonium, Cyclopentadienylharze und Pfropfpolymerisate auf Styrol-Acrylnitrilbasis, die durch in situ Polymerisation von Acrylnitril-Styrol-Mischungen in Polyoxyalkylen-polyolen analog 20 den Angaben der deutschen Patentschriften 11 11 394, 12 22 669, (US 3 304 273, 3 383 351, 3 523 093), 11 52 536 (GB 1 040 452) und 11 52 537 (GB 987 618) hergestellt und danach gegebenenfalls aminiert werden können sowie Filler-polyoxyalkylen-polyole oder -polyamine, bei denen wäßrige Polymerdispersionen in Polyoxyalkylen-polyol- oder -polyamin- 25 dispersionen übergeführt werden. Die anorganischen und organischen Füllstoffe können einzeln oder als Gemische verwendet werden. 30

Die anorganischen und/oder organischen Füllstoffe können der Reaktionsmischung beispielsweise in Mengen von 0,5 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (a) bis (d), einverleibt werden.

Geeignete Flammenschutzmittel sind beispielsweise Trikresylphosphat, Tris-2-chlorethylphosphat, Tris-chlorpropylphosphat und Tris-2,3-dibrompropylphosphat. 40

Außer den bereits genannten halogensubstituierten Phosphaten können auch anorganische Flammenschutzmittel, wie z.B. Aluminiumoxidhydrat, Antimontrioxid, Arsenoxid, Ammoniumpolyphosphat und Calciumsulfat oder Melamin, Blähgraphit oder 45 Mischungen davon, beispielsweise Mischungen aus Melamin, Blähgraphit und/oder Ammoniumpolyphosphat, zum Flammfest-

machen der Formkörper verwendet werden. Im allgemeinen hat es sich als zweckmäßig erwiesen 5 bis 50 Gew.-Teile, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-Teile der genannten Flammenschutzmittel für jeweils 100 Gew.-Teile der Komponenten (b) bis (d) zu verwenden.

Nähere Angaben über die oben genannten anderen üblichen Hilfsmittel sind der Fachliteratur, beispielsweise der Monographie von J.H. Saunders und K.C. Frisch "High Polymers" Band XVI, Polyurethanes, Teil 1 und 2, Verlag Interscience Publishers 1962 bzw. 1964, oder dem Kunststoff-Handbuch, Polyurethane, Band VII, Hanser-Verlag, München, Wien, 1. und 2. Auflage, 1966 und 1983 zu entnehmen.

15 Die erfindungsgemäßen mikrozellulären PU-Elastomeren werden zweckmäßigerweise nach dem one shot-Verfahren mit Hilfe der Niederdruck-Technik oder insbesondere der Reaktionsspritzguß-Technik (RIM) in offenen oder vorzugsweise geschlossenen Formwerkzeugen, hergestellt. Die Reaktion wird insbesondere unter Verdichtung in
20 einem geschlossenen Formwerkzeug durchgeführt. Die Reaktions-spritzguß-Technik wird beispielsweise beschrieben von H. Piechota und H. Röhr in "Integralschaumstoffe", Carl Hanser-Verlag, München, Wien 1975; D.J. Prepelka und J.L. Wharton in Journal of Cellular Plastics, März/April 1975, Seiten 87 bis 98 und U. Knipp
25 in Journal of Cellular Plastics, März/April 1973, Seiten 76-84.

Bei Verwendung einer Mischkammer mit mehreren Zulaufdüsen können die Ausgangskomponenten einzeln zugeführt und in der Mischkammer intensiv vermischt werden. Als vorteilhaft hat es sich erwiesen,
30 nach dem Zweikomponenten-Verfahren zu arbeiten.

Nach einer besonders vorteilhaften Ausführungsform wird zunächst ein NCO-gruppenhaltiges Prepolymeres hergestellt. Dazu werden die oligomeren Polyhydroxylverbindungen b), gegebenenfalls gemeinsam
35 mit niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln c) mit der im wesentlichen aus 4,4'-MDI bestehenden Isocyanatkomponente a) bei Temperaturen von 80°C bis 160°C, vorzugsweise von 110°C bis 150°C, zur Reaktion gebracht. Die Reaktionszeit ist auf das Erreichen des theoretischen NCO-Gehaltes be-
40 messen.

Treibmittel d) sowie Katalysatoren e) und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel und /oder Zusatzstoffe f) werden üblicherweise in einer Vernetzerkomponente vereinigt.

45

Die Herstellung der mikrozellulären Formteile wird vorteilhafterweise unter ausschließlicher Verwendung von Wasser als Treib- und Kettenverlängerungsmittel bei einem NCO/OH-Verhältnis von 0,85 bis 1,20 sowie Katalysatoren e) im Beisein von Hilfs- und/oder Zusatzstoffen f) durchgeführt, wobei das auf 80 bis 110°C erwärmte NCO-Prepolymer intensiv mit Wasser, Katalysator und Hilfs- und/oder Zusatzstoffen gemischt und in einer der gewünschten Formteildichte entsprechenden Menge in ein beheiztes, dichtschießendes Formwerkzeug gebracht wird. Die Formteile sind nach 10 bis 40 Minuten ausgehärtet und damit entformbar.

Die Menge des in das Formwerkzeug eingebrachten Reaktionsgemisches wird üblicherweise so bemessen, daß die erhaltenen Formkörper eine Dichte von 250 bis 1 400 kg/m³ besitzen, wobei die kompakten Formkörper eine Dichte vorzugsweise von 1 000 bis 1 400 kg/m³, und insbesondere von 1 000 bis 1 200 kg/m³, die mikrozellulären Formkörper vorzugsweise eine Dichte von 300 bis 1 000 kg/m³, insbesondere von 350 bis 800, aufweisen. Die Ausgangskomponenten werden üblicherweise mit einer Temperatur von 15 bis 80°C, vorzugsweise von 30 bis 65°C, in das Formwerkzeug eingebracht. Die Formwerkzeugtemperatur beträgt zweckmäßigerweise 20 bis 110°C, vorzugsweise 35 bis 95°C. Die Verdichtungsgrade zur Herstellung der mikrozellulären oder zelligen Formkörper liegen zwischen 1,1 und 8, vorzugsweise zwischen 2 und 6.

Gegenüber den mikrozellulären PU-Elastomeren auf NDI-Basis ist bei den erfindungsgemäßen PU-Elastomeren auf MDI-Basis der Forminnendruck erheblich (bis zu ca. 50 %) erhöht, um die gleiche Schaumstoffdichte zu erhalten.

Zur Verbesserung der Entformung der nach dem erfindungsgemäß hergestellten Elastomer-Formkörper hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Formwerkzeuginnenflächen zumindest zu Beginn einer Produktionsreihe mit üblichen äußeren Formtrennmitteln, beispielsweise auf Wachs- oder Silikonbasis oder insbesondere mit wäßrigen Seifenlösungen, zu beschichten. Insbesondere bewährt haben sich jedoch und daher vorzugsweise verwendet werden innere Formtrennmittel, wie sie beispielsweise beschrieben werden in der EP-A-153 639, EP-A-180 749 (AU 85/47 498), EP-A-173 888 (US 4 519 965), WO 84/03288 (EP-A-119 471) und WO 86/01215. Die Formstandzeiten betragen in Abhängigkeit von der Größe und Geometrie des Formteils durchschnittlich 3 bis 60 Sekunden.

Die erfindungsgemäß hergestellten mikrozellulären PU-Elastomere besitzen Raumgewichte von 350 bis 800 g/l und werden vorzugsweise als Feder- und Dämpfungselemente im Kraftfahrzeugbereich und dem technischen Sektor genutzt.

5

Durch die nachfolgenden Beispiele soll die Erfindung näher erläutert werden.

Beispiel 1

10

Herstellung des NCO-gruppenhaltigen Prepolymeren

100 Gewichtsteile (GT) eines zuvor entwässerten linearen Polyether-Polyesterpolyols mit einer mittleren OH-Zahl von 56 mg
15 KOH/g, welches ein Polykondensat aus einem kurzkettigen Polytetrahydrofuran mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 250 g/mol und Adipinsäure darstellt, wurden mit 0,3 GT Trimethylolpropan und 38 GT 4,4'-MDI bei einer Temperatur von 115°C unter ständigem Rühren umgesetzt. Es wurde so ein Prepolymer er-
20 halten, das einen NCO-Gehalt von 5,68 % besaß.

a) Herstellung des Formteiles (Vergleich)

Zu 100 GT dieses Prepolymers, welches zuvor auf eine Temperatur
25 von 90°C gebracht wurde, wurden 4,2 GT einer Vernetzerkomponente mit einem Wassergehalt von 26,7 Gew.-%, bestehend aus einem Gemisch von Stabaxol 1, einem dem Fachmann bekannten sterisch gehinderten Carbodiimid zum Hydrolyseschutz, und Ethoxylaten der Rizinol- und Ölsäure, unter kräftigem Rühren zugegeben.

30

Dem Reaktionsgemisch wurden ferner 0,05 GT Desmorapid PP (Rhein-Chemie GmbH) zur Katalyse der Treibreaktion und 0,2 GT Silikonöl DC 193 (Air Products and Chemicals, Inc.) zur Verbesserung der Zellstruktur zugefügt. Nach einer Rührzeit von insgesamt 8 s
35 wurde die Reaktionsmischung in eine auf 90°C erhitzte verschließbare Form gefüllt und 25 min ausgehärtet. Nach Entformung des mikrozellulären Produktes wurde das Formteil 24 h zwischengelagert, um eine Maßhaltigkeit aufgrund auftretender Bläheeffekte zu garantieren. Danach wurde das Material einer thermischen Nachhärtung
40 bei 110°C über 16 h unterzogen.

Das auf diese Weise hergestellte Material aus mikrozellulärem PU-Elastomer wies die erfindungsgemäßen Strukturen nicht auf, da ein Aufschmelzen über 230°C nicht mehr stattfand. Außerdem konnten mit
45 der GPC Signale im Bereich über 250000 g/mol nicht beobachtet werden.

b) Herstellung des Formteiles (erfindungsgemäß)

100 GT des gleichen Prepolymers wurden bei identischen Verfahr-
 5 rensbedingungen mit 4,2 GT des Vernetzergemisches nach Bei-
 spiel 1 a) unter Zusatz von 0,07 GT eines Gemisches aus ethoxy-
 lierter Ölsäure mit im Mittel 9 Ethoxygliedern und aus dem Mono-
 ethanolaminsalz der n-Alkylbenzolsulfonsäure mit Alkylresten von
 C_9H_{19} bis $C_{15}H_{31}$ zur Reaktion gebracht. Die Treibreaktion verlief
 dabei visuell deutlich langsamer. Die weitere Verfahrensweise er-
 10 folgte dann analog Beispiel 1 a).

Von den nach 1 a) und 1 b) hergestellten Produkten wurden mit dem
 DSC 7, Fa. Perkin-Elmer, Aufschmelzdiagramme bei einer Heizrate
 von 20°C/min aufgenommen. Weiterhin wurden charakteristische
 15 statische Kennwerte nach DIN ermittelt sowie GPC-Aufnahmen ange-
 fertigt. Dazu wurden die getemperten Proben unter gutem Rühren in
 einem Gemisch von N,N-Dimethylformamid (DMF) mit 1 Prozent Di-n-
 Butylamin bei 90°C aufgelöst. Die Lösezeit betrug 2 h, die Konzen-
 tration 10 %. Diese 10 %igen Lösungen wurden unverdünnt chromato-
 20 graphiert. Die Chromatographie erfolgte mit DMF als mobile Phase
 an einem Säulenset mit Ultrastyragel 10^6 Å, 10^4 Å, 10^3 Å, 500 Å,
 100 Å. Bei einer Retentionszeit von 39,8 min erschien ein Peak
 neben dem Hauptpeak bei 48,2 min. Nach Zugabe von 0,1 m Li-
 thiumchlorid (0,1 mol LiCl auf 1 l der Gesamtlösung) verschwand
 25 der Peak bei 39,8 min völlig.

Sowohl der Peak bei 39,8 min, der nach untenstehender Tabelle
 einer Molmasse über 250000 g/mol entspricht, als auch dieses Ver-
 schwinden des Peaks bei Anwesenheit von LiCl, in unserem Falle
 30 0,1 mol je Liter, sind Charakteristika der erfindungsgemäßen
 Strukturen.

Die Eichung mit definierten Polymethylmethacrylat (PMMA) - Proben
 kann durch folgende Tabelle wiedergegeben werden:

35

	Retentionszeit ("Time") in min	Molmasse in g/mol
	39,68	810 000
40	41,25	530 000
	43,45	280 000
	46,24	152 000
	47,96	85 100
45	53,32	30 500
	58,47	7 100
	59,81	3 500

Die Auftragung des Logarithmus der Molmasse gegen die Retentionszeit ergab zwischen den Retentionszeiten 39,68 und 58,47 min in bekannter Weise eine Eichgerade. Im Chromatogramm erschienen auch noch Signale bei höheren Molmassen als 810 000 g/mol, die jedoch 5 in erfindungsgemäßer Weise ebenfalls als "größer 250 000 g/mol" bezeichnet werden können, die mit LiCl verschwinden und die erfindungsgemäßen Strukturen charakterisieren, obwohl sie außerhalb des Eichbereiches liegen. Die Detektion erfolgte durch Messung des Brechungsindex und/oder der Ultraviolett-Absorption 10 bei 265 nm. Die Art der Detektion ist ohne Einfluß auf die Aussagen im Zusammenhang mit dieser Erfindung.

Der Kennwert Druckverformungsrest wurde in Abwandlung zur DIN 53 572 bei 80°C, 22 h und 60 %iger Kompression bei Verwendung von 15 Abstandsstücken mit 18 mm Höhe und Probekörperabmaßen von 40 x 40 mm Grundfläche und 30 ± 1 mm Höhe gemessen.

Die Berechnung erfolgte nach folgender Gleichung

$$20 \quad DV (\%) = \frac{h_0 - h_2}{h_0 - h_1} \times 100 \%$$

h_0 = ursprüngliche Höhe der Probekörper in mm

h_1 = Höhe der Probekörper im verformten Zustand in mm

25 h_2 = Höhe der Probekörper nach Entspannung in mm.

Die nach den Beispielen 1 a und 1 b hergestellten mikrozellulären PU-Elastomere besaßen einen Harnstoffgehalt von 16,3 Gew.-%.

30 Die Berechnung des Harnstoffgehaltes erfolgte dabei unter der Annahme eines vollständigen Umsatzes der Polyurethan bildenden Reaktanden und eines vollkommenen CO₂ - Austausches nach folgender Gleichung

$$35 \quad \% HS = \frac{m_{H_2O} + m_{MDI} - m_{CO_2}}{m_{PO} + m_{MDI} + m_{KV} + m_{H_2O} - m_{CO_2}} \times 100$$

m_{PO} = Rezeptureinsatzmenge des Polyols

m_{MDI} = 4,4'-MDI-Menge, die für Wasserreaktion zur Verfügung steht

40 m_{MDI} = Rezeptureinsatzmenge des 4,4'-MDI

m_{CO_2} = entstehende CO₂-Menge in g bei stöchiometrischem Umsatz

m_{H_2O} = eingesetzte Wassermenge

m_{KV} = Menge der mitverwendeten Kettenverlängerer / Vernetzer

45 Beim Beispiel 1b lagen die erfindungsgemäßen Strukturen vor, wodurch der Druckverformungsrest gegenüber dem mikrozellulären Elastomeren im Beispiel 1a gleicher chemischer Zusammensetzung,

aber ohne erfindungsgemäße Strukturen, beträchtlich sank (siehe Tab.1).

Beispiel 2 a (erfindungsgemäß)

5

Herstellung des Prepolymeren

Die Herstellung des NCO-gruppenhaltigen Prepolymeren aus einem linearen Polyether-Polyesterpolyol erfolgte entsprechend Beispiel 1. 100 GT dieses Polyols wurden mit 0,3 GT Trimethylolpropan und 33 GT 4,4'-MDI bei einer Temperatur von 120°C unter ständigem Rühren umgesetzt. Das entstandene Prepolymer wies nach Ausreaktion einen NCO-Gehalt von 4,78 Gew.-% auf.

15 Herstellung des Formteiles

100 GT des Prepolymeren wurden bei 90°C mit 2,64 GT eines Vernetzergemisches mit einem Wassergehalt von 36,3 Gew.-%, bestehend aus Stabaxol 1, einem Gemisch aus ethoxylierter Öl- und Rizinolsäure, dem Monoethanolaminsalz der n-Alkylsulfonsäure und dem Natriumsalz des sulfatierten Rizinusöls unter kräftigem Rühren und unter Zugabe von 0,03 GT Desmorapid PP sowie 0,2 GT Silikonöl DC 193 zur Reaktion gebracht und in eine auf 90°C temperierte Form gegossen. Nach einer Formstandzeit von 25 min wurde das mikrozelluläre Polyurethan nach einer Zwischenlagerzeit von 24 h bei 110°C über 16 h getempert. Anschließend wurden die statisch-mechanischen Kennwerte sowie ein DSC-Schmelzdiagramm und eine GPC-Aufnahme aufgenommen.

30 Das der Prüfung unterzogene Produkt besaß einen rechnerisch ermittelten Harnstoffgehalt von 13,4 Gew.-%. Es wies damit wesentliche Merkmale der Erfindung, jedoch einen etwas niedrigeren Harnstoffgehalt gegenüber dem empfohlenen Wert von ≥ 14 Gew.-% auf.

35

Beispiel 2 b (erfindungsgemäß)

Herstellung des Prepolymeren

40 Die Herstellung des NCO-Prepolymers erfolgte nach Beispiel 2 a mit dem Unterschied, daß anstelle von 33 GT 4,4'-MDI 37 GT des Isocyanates eingesetzt wurden. Das ausreagierte Prepolymer wies einen NCO-Gehalt von 5,65 Gew.-% auf.

45

Herstellung des Formteiles

100 GT des Prepolymeren, welches auf eine Temperatur von 90°C gebracht wurde, wurden mit 3,1 GT des in Beispiel 2 a eingesetzten Vernetzergemisches umgesetzt. Entformung und Materialnachbehandlung erfolgten ebenfalls entsprechend der Beschreibung des Beispiels 2 a.

Von dem mikrozellulären Polyurethanelastomer, welches rechnerisch einen Harnstoffgehalt von 15,7 Gew.-% besaß, wurden die statisch-mechanischen Kennwerte ermittelt, das Aufschmelzverhalten mittels DSC charakterisiert sowie eine Überprüfung mittels GPC durchgeführt.

Man beobachtete im Vergleich zu Beispiel 2a eine deutliche relative Vergrößerung des GPC-Peaks bei größer 250000 g/mol gegenüber dem die eigentliche Polymerkette anzeigenden Hauptpeak bei ca. 100000 g/mol und damit eine Zunahme des Gehaltes der erfindungsgemäßen Strukturen im Elastomer. Das drückte sich auch in einem etwas höheren DSC -Schmelzbereich und daraus folgend einem niedrigeren Druckverformungsrest bei auch sonst besseren mechanischen Kennwerten aus.

Beispiel 3 a (erfindungsgemäß, Temperung nach 30 min Zwischenlagerung)

Herstellung des NCO-Prepolymeren

100 GT eines entwässerten linearen Polyether-Polyesterpolyols mit der Zusammensetzung entsprechend Beispiel 1, wurden mit 0,3 GT Trimethylolpropan und 38 GT 4,4'-MDI bei einer Temperatur von 115°C bei intensiver Durchmischung zur Reaktion gebracht. Der NCO-Gehalt des fertigen Prepolymers wurde mit 5,65 Gew.-% gemessen.

Herstellung des Formteiles

100 GT des Prepolymeren wurden bei 90°C mit 3,1 GT eines Vernetzers, dessen Zusammensetzung der der Vernetzerkomponente des Beispiels 2 a entsprach, unter Zusatz von 0,03 GT Desmorapid PP und 0,2 GT Silikonöl DC 193 miteinander umgesetzt und in eine auf 90°C temperierte, dichtschießende Form gegossen.

Nach einer Formstandzeit von 30 min und einer Zwischenlagerzeit von 30 min wurde das Polyurethanformteil bei 110°C über 16 h nachgehärtet.

Von dem so erhaltenen mikrozellulären Polyurethanelastomer wurden die üblichen statischen Kennwerte ermittelt sowie eine DSC-Schmelzkurve und ein GPC-Diagramm aufgenommen.

5 Beispiel 3 b (erfindungsgemäß, Temperung nach 24 h Zwischenlagerung)

Die Herstellung des NCO-Prepolymeren und die Fertigung des Formteiles einschließlich seiner Nachbehandlung und Charakterisierung
10 wurden wie in Beispiel 3 a beschrieben, nur mit dem Unterschied durchgeführt, daß die Zwischenlagerzeit des Formteils 24 h betrug.

Beispiele 4 a und b

15

Herstellung des NCO-gruppenhaltigen Prepolymeren (erfindungsgemäß)

a) 100 GT eines Polyesterolgemisches, welches in gleichen Teilen
20 Polykondensate aus einem äquimolaren Gemisch aus Monoethylenglykol und Butandiol-1,4 der durchschnittlichen Molekulargewichte von 2 000 g /mol enthielt, wurden mit 0,3 GT Trimethylolpropan und 35 GT 4,4'-MDI, welchem zuvor 15 ppm
25 Diethylenglykol-bis-chloroformiat zugeführt worden waren, bei einer Temperatur von 115°C unter intensivem Rühren zur Reaktion gebracht. Die Messung des NCO-Gehaltes ergab nach Ablauf der Reaktion einen Wert von 5,12 Gew.-%.

b) Die Synthese des Prepolymeren erfolgte bei gleicher Rohstoffeinwaage und identischen Verfahrensbedingungen wie unter 4 a
30 beschrieben, mit dem Unterschied, daß auf die Zugabe des Diethylenglykol-bis-chloroformiates verzichtet wurde. Der NCO-Gehalt des Prepolymeren wurde mit 5,26 Gew.-% vermessen.

35 Die Herstellung der Formteile erfolgte für die Beispiele 4 a und 4 b in gleicher Weise, wobei 100 GT des Prepolymeren bei 90°C mit 2,82 GT bei Beispiel 4 a und mit 2,90 GT bei Beispiel 4 b der unter Beispiel 2 a beschriebenen Vernetzermischung unter guter Homogenisierung zur Reaktion gebracht wurden. Das Reaktionsge-
40 misch wurde anschließend in eine auf 90°C geheizte Form gegossen. Nach einer Standzeit von 25 min wurde die Form geöffnet, das mikrozelluläre Polyurethanformteil entnommen und nach einer Zwischenlagerung von 24 h über 16 h bei 110°C nachverfestigt. Das ausreagierte Material, das einen rechnerisch bestimmten Harnstoffgehalt von 14,6 Gew.-% besaß, wurde hinsichtlich seiner sta-
45 tisch-mechanischen Kennwerte, seines dynamischen Setzbetrages,

des GPC-Verhaltens und seiner DSC-Aufschmelzcharakteristik überprüft.

Beispiel 4 c (Vergleich)

5

Die Synthese des Prepolymeren erfolgte entsprechend Beispiel 4 b.

Die Herstellung der Formteile wurde im Gegensatz zu den Beispielen 4 a und 4 b mit dem Vernetzergemisch entsprechend Beispiel 1 a durchgeführt, wobei 100 GT des Prepolymeren bei 90°C mit 3,94 GT des Vernetzergemisches unter guter Homogenisierung zur Reaktion gebracht und in eine auf 90°C geheizte Form gegossen wurden. Das nach einer Standzeit von 25 min der Form entnommene Elastomerformteil wurde wie unter 4 b beschrieben weiter behandelt 15 und geprüft.

Beispiel 5 (Vergleich)

Herstellung des NCO-Prepolymeren

20

100 GT eines entwässerten linearen Polyether-Polyesterpolyols der Zusammensetzung entsprechend Beispiel 1, wurden mit 24 GT Desmodur 15 (Naphthylendiisocyanat) bei 140°C unter intensiver Homogenisierung zur Reaktion gebracht. Das Desmodur 15 wurde 25 hierbei als Feststoff dosiert. Der NCO-Gehalt des ausreagierten Prepolymeren betrug 3,92 Gew.-%.

Herstellung des Formteiles

30 100 GT des auf 90°C aufgeheizten Prepolymeren wurden mit 2,9 GT der in Beispiel 1 a beschriebenen Vernetzermischung bei Zusatz von 0,03 GT Desmorapid und 0,2 GT Silikonöl DC 193 zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsmischung wurde dann, wie in den bisherigen Beispielen genannt, in eine 90°C heiße Form gegossen. Nach einer 35 Formstandzeit von 25 min wurde das Formteil 24 h zwischengelagert, bei 120°C über 16 h getempert und hinsichtlich seiner mechanischen Kennwerte überprüft.

Beispiele 6 a bis c (Maschinenversuch)

40

Herstellung des NCO-Prepolymeren

14 000 GT einer zuvor entwässerten ethergruppenenthaltenden Polyesterpolyolmischung aus 12 838 GT eines Polykondensates aus einem 45 kurzkettigen Polytetrahydrofuran mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 250 g/mol und Adipinsäure und 1162 GT eines Polykondensates aus eben diesem kurzkettigen Polytetrahydro-

furan, Trimethylolpropan und Adipinsäure, wobei das Mischungsverhältnis der Polyole so gewählt war, daß der Trimethylolpropan-Gehalt 3 g/1 000 g der gesamten Polyolmischung betrug, wurden mit 5 320 GT 4,4'-MDI bei einer Temperatur von 115°C unter intensivem Rühren umgesetzt. Der NCO-Gehalt des Prepolymeren wurde mit 5,97 Gew.-% vermessen.

10 a) Die Verschäumung wurde mit einer Niederdruckschäummaschine bei einer Mischerdrehzahl von 2700/min und einem Gesamtaustoß von 18,9 g/s vorgenommen. Das Mischungsverhältnis von Prepolymer- zu Vernetzerkomponente entsprach einem Verhältnis von 100 : 4,25.

15 Das Vernetzergemisch, welches einen Wassergehalt von 28,1 Gew.-% aufwies, bestand aus Stabaxol 1, einem Gemisch aus ethoxylierter Öl- und Rizinolsäure, dem Monoethanolaminsalz der n-Alkylsulfonsäure mit Alkylresten von C₉ bis C₁₅ und dem Natriumsalz des sulfatierten Rizinusöls. Der Vernetzermischung wurden, bezogen auf die Prepolymerkomponente, 0,03 GT 20 Desmorapid PP und 0,2 GT Silikonöl DC 193 zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in dicht schließende, auf 90°C aufgeheizte Prüffeder- und Blockformen gefüllt, die nach 30 min geöffnet wurden. Nach einer Zwischenlagerzeit von maximal 30 min wurden die Formteile 16 h bei 110°C getempert.

25 b) Prepolymerherstellung, Rezeptur und technische Verfahrensbedingungen zur Formteilherstellung entsprachen bis auf den Modus der thermischen Nachbehandlung völlig den Vorschriften nach Beispiel 6 a. Verändert wurde lediglich die Zwischenlagerzeit zwischen Entformung und Temperung, die auf 24 h erweitert wurde.

35 c) Rezeptur und Herstellung des Prepolymeren sowie der Modus der thermischen Nachbehandlung wurden entsprechend Beispiel 6 a gewählt. Es erfolgte jedoch eine Modifizierung des Vernetzergemisches der Zusammensetzung nach Beispiel 6 a dahingehend, daß dem Vernetzergemisch 0,02 GT 4,4'-MDI, bezogen auf 100 GT des Prepolymer, unter kräftigem Rühren zugegeben wurden. Es 40 entstand innerhalb von 30 s eine feinverteilte, mindestens 4 h lagerstabile Harnstoff-Vernetzer-Dispersion. Der bei vollständigem Umsatz der Isocyanatgruppen und bei stöchiometrischem Reaktionsablauf errechnete Harnstoffgehalt betrug ca. 0,017 GT auf 4,25 GT Vernetzerkomponente. Der weitere Ablauf der Formteilherstellung einschließlich seiner Nachbe- 45 handlung erfolgte entsprechend Beispiel 6 a.

Von den nach den Beispielen 6 a bis 6 c erhaltenen mikrozellulären PU-Elastomeren, die einen Harnstoffgehalt von 16,3 Gew.-% besaßen, wurden zusätzlich zur Aufnahme von DSC-Schmelzkurven, GPC-Diagrammen und den üblichen statischen Kennwerten energie-
5 konstante dynamische Prüfungen an einer Prüffeder mittels eines Hydropulsers ermittelt. Die Prüffeder wies eine zylindrische Gestalt mit einer Höhe von 100 mm, einen Außendurchmesser von 50 mm bei einem Innendurchmesser von 10 mm auf und besaß drei
10 Segmenteinschnürungen. Nach Belastung der Prüffeder über 100 000 Lastwechsel mit 6 KN bei einer Frequenz von 1,2 Hz wurde der Setzbetrag als Differenz zwischen Ausgangs- und Eingangswert der Federhöhe gemessen und war ein Maß für die Druckverformung während des Dauerschwingversuches. Je größer des Rückverformungsmaß war, um so niedriger war der Setzbetrag und desto besser die
15 dynamische Leistungsfähigkeit des Materials. Die Prüfung unter kraftgeregelten Bedingungen erlaubte damit eine reale Aussage über eine Werkstoffeignung für Stoßdämpfungssysteme im Kraftfahrzeugbau.

20 Beispiel 7 Maschinenversuch (Vergleich)

Herstellung des Prepolymeren

14000 GT der zuvor entwässerten Polyolmischung der Zusammen-
25 setzung nach Beispiel 6 a wurden mit 4900 GT 4,4'-MDI bei einer Temperatur von 115°C bei intensiver Durchmischung umgesetzt. Der NCO-Gehalt des vollständig ausreagierten Prepolymeren wurde mit 5,39 Gew.-% vermessen.

30 Herstellung des Formteils

Die Verschäumung wurde analog Beispiel 6 a mit einer Niederdruckmaschine bei einer Mischerdrehzahl von 2 700/min und einem Ausstoß von 18,9 g/s ausgeführt.

35

Das Mischungsverhältnis von Prepolymer und Vernetzerkomponente wurde auf 100 : 4,28 eingestellt. Die Zusammensetzung der Vernetzermischung wurde Beispiel 1 a entsprechend gewählt. Der Vernetzermischung wurden, bezogen auf die Prepolymerkomponente,
40 0,03 GT Desmorapid PP und 0,2 GT Silikonöl DC 193 vor der Verschäumung zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde in 90°C heiße Prüffeder- und Blockformen eingegeben, welche sofort dicht verschlossen wurden. Nach einer Standzeit von 25 min wurden die Formen geöffnet, die mikrozellulären Formkörper 24 h zwischengela-
45 gert und anschließend 16 h bei 110°C einer Nachhärtung unterzogen.

Neben der Prüfung der statischen Kennwerte der DSC- und GPC-Analytik wurde an den Prüffedern der dynamische Setzbetrag unter energiekonstanten Bedingungen ermittelt.

5 Die in den Beispielen 1 bis 7 ermittelten Kennwerte sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 1

Beispiele (Laborhandguß)

physikalische Eigenschaften	1a (Ver- gleich)	1b	2a	2b	3a	3b	4a	4b	4c (Ver- gleich)	5 (Ver- gleich)
Dichte (g/cm ³)	0,5	0,51	0,5	0,5	0,52	0,52	0,53	0,51	0,53	0,49
Zugfestigkeit (N/mm ²) DIN 53 571	3,6	3,8	3,4	4	4	4,2	5,4	4,7	4,9	3,4
Bruch- dehnung (%) DIN 53 571	540	500	470	480	405	450	513	513	578	340
Weiterreiß- widerstand (N/mm) DIN 53 515	16,5	17	13,7	17,3	17	21,1	22,5	20,6	20	13,5
Druckver- formungsrest 22 h, 80°C (%)	70	49	29	25	26	31	18	23	33	19
Harnstoff- gehalt (Gew.-%)	16,3	16,3	13,4	15,7	16,3	16,3	14,6	14,6	14,6	9,7

Tabelle 2

Beispiele (Maschinenversuche)

physikalische Eigenschaften	6a	6b	6c	7 (Vergleich)
Dichte (g/cm ³)	0,49	0,5	0,49	0,5
Zugfestigkeit (N/mm ²) DIN 53 571	4,2	4,7	4,4	3,8
Bruchdehnung (%) DIN 53571	480	520	470	550
Weiterreißwiderstand DIN 53 515 (N/mm)	13,8	15	13,5	14,4
Druckverformungsrest 22 h, 80°C (%)	15	26	13	29
dynamischer Setzbetrag (%) 100 000 Lastwechsel bei 1,2 Hz, Belastung 6 KN	12,2	17,8	11,8	>20
DSC-Schmelzbereich (°C) Heizrata 20°C/min	143-242	149-242	146-245	113-209
GPC-Signal mit scheinbarer Molmasse > 250 000 g/mol	vorhanden	vorhanden	vorhanden	nicht vorhanden
GPC-Signal verschwindet mit 0,1 m LiCl	ja	ja	ja	.

Patentansprüche

1. Mikrozelluläres, harnstoffgruppenhaltiges Polyurethan-
5 elastomer mit verbesserten dynamisch-mechanischen Eigenschaften auf Basis
- a) einer im wesentlichen aus 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat
bestehenden Isocyanatkomponente mit
- 10 b) mindestens einer oligomeren Polyhydroxylverbindung mit einer zahlenmittleren Molmasse von 1000 bis 5000 g/mol und einer Funktionalität von 1,7 bis 3, vorzugsweise 2,
- 15 c) gegebenenfalls niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln und
- d) Treibmitteln
- 20 sowie
- e) Katalysatoren und gegebenenfalls
- f) Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen,
- 25 das nach Temperung bei Temperaturen von 100 bis 120°C über 8 bis 24 h Zeitdauer einen Schmelzbereich von 130°C als minimaler Untergrenze bis 230°C als minimaler Obergrenze, gemessen mit der Methode Differential Scanning Calorimetry (DSC) bei
- 30 einer Aufheizrate von 20°C/min und einen Harnstoffgehalt von 14 bis 18 Gew.-% aufweist.
2. Mikrozelluläres, harnstoffgruppenhaltiges Polyurethan-
35 elastomer nach Anspruch 1,
- das eine physikalisch chemische Struktur, die charakterisiert ist durch ein neben dem niedermolekulareren Hauptsignal auftretendes Signal aus einem oder mehreren Peaks bei einer
- (scheinbaren) Molmasse von größer 250 000 g/mol, gemessen mit
- 40 der Gelpermeations-Chromatographie (GPC) aus einer in N,N-Dimethylformamid mit 1 Prozent Di-n-Butylamin bei 90 °C hergestellten Lösung des mikrozellulären Polyurethanelastomeren gegen Polymethylmethacrylat (PMMA) als Standard, das nach Zugabe von Lithiumchlorid in diese Lösung verkleinert wird oder
- 45 verschwindet, aufweist.

3. Verfahren zur Herstellung eines mikrozellulären, harnstoffgruppenhaltigen Polyurethanelastomeren gemäß Anspruch 1 durch Umsetzung
- 5 a) einer im wesentlichen aus 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat bestehenden Isocyanatkomponente mit
- b) mindestens einer oligomeren Polyhydroxylverbindung mit einer zahlenmittleren Molmasse von 1000 bis 5000 g/mol und einer Funktionalität von 1,7 bis 3, vorzugsweise 2,
- 10 c) gegebenenfalls niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln und
- d) Treibmitteln
- 15 sowie
- e) Katalysatoren und gegebenenfalls
- 20 f) Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen
- in geschlossenen Formen,
- 25 dadurch gekennzeichnet, daß Brönstedt- bzw. Lewis-saure Reagenzien in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten a), b), e) und gegebenenfalls c) zugegeben werden und eine Temperung des mikrozellulären, harnstoffgruppenhaltigen Polyurethanelastomers bei 100 bis 120°C
- 30 über 8 bis 24 Stunden durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Brönstedt- bzw. Lewis-saure Reagenzien in einer Menge von 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten
- 35 a), b), e) und gegebenenfalls c), eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Salz aus Monoethanolamin und n-Alkylbenzolsulfonsäure mit Alkylresten von C₉H₁₉ bis C₁₅H₃₁ eingesetzt wird.
- 40
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperung der Formteile über 8 bis 24 h bei 100 bis 120°C nach der Entformung während der Lagerung bei Raumtemperatur innerhalb eines Zeitraumes von 2 h beginnt.
- 45

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten a), d), e) und gegebenenfalls f) Harnstoffgruppen in einem Anteil von 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 1 Gew.-%, enthalten.

5

8. Verwendung der mikrozellulären, harnstoffgruppenhaltigen Polyurethanelastomere gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Dämpfungselementen.

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/05639

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08G18/76 C08G18/08 C08J9/36 //(C08G18/76,101:00)				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08G C08J				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	US 4 647 596 A (ISHII SEIJI ET AL) 3 March 1987 see claims 1,7 see column 5, line 52 - column 6, line 13 see example 1 & DE 36 13 961 A cited in the application ---	1,3		
A	GB 2 264 501 A (BASF CORP) 1 September 1993 see claims 1,17 see page 1, paragraph 1 see page 4, paragraph 4 - page 5, paragraph 1 see example 3 ---	1		
--- /---				
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.				
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
* Special categories of cited documents :				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family </td> </tr> </table>			*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report			
11 April 1997	29.04.97			
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer Van Puymbroeck, M			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No
PCT/EP 96/05639

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 31 38 422 A (BASF AG) 14 April 1983 see claims 1,5,8 see page 10, line 16 - line 22 see page 13, line 6 - line 15 see example 1 ---	1
A	US 3 823 111 A (LOEW F ET AL) 9 July 1974 see column 2, line 24 - line 63 ---	1
A	EP 0 373 456 A (BAYER AG) 20 June 1990 see claims 1,2 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

In .tional Application No
PCT/EP 96/05639

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4647596 A	03-03-87	JP 61250019 A DE 3613961 A	07-11-86 30-10-86
GB 2264501 A	01-09-93	US 5382646 A	17-01-95
DE 3138422 A	14-04-83	JP 58067715 A US 4421870 A	22-04-83 20-12-83
US 3823111 A	09-07-74	US 3709864 A BE 742471 A CA 954645 A CH 524657 A DE 1960266 A DE 1960267 A FR 2041025 A FR 2025046 A GB 1294450 A GB 1294455 A LU 59910 A NL 6918048 A SE 369914 B US 3590112 A ZA 6908191 A ZA 6908192 A	09-01-73 01-06-70 10-09-74 30-06-72 09-07-70 09-07-70 29-01-71 04-09-70 25-10-72 25-10-72 11-08-71 04-06-70 23-09-74 29-06-71 28-07-71 28-07-71
EP 0373456 A	20-06-90	DE 3842220 A CA 2003911 A JP 2212511 A	28-06-90 15-06-90 23-08-90

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/05639

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C08G18/76 C08G18/08 C08J9/36 //(C08G18/76,101:00)				
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK				
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C08G C08J				
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen				
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)				
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
X	US 4 647 596 A (ISHII SEIJI ET AL) 3.März 1987 siehe Ansprüche 1,7 siehe Spalte 5, Zeile 52 - Spalte 6, Zeile 13 siehe Beispiel 1 & DE 36 13 961 A in der Anmeldung erwähnt ---	1,3		
A	GB 2 264 501 A (BASF CORP) 1.September 1993 siehe Ansprüche 1,17 siehe Seite 1, Absatz 1 siehe Seite 4, Absatz 4 - Seite 5, Absatz 1 siehe Beispiel 3 --- -/--	1		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen</td> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie			
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist </td> <td style="width: 50%; border: none;"> *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist </td> </tr> </table>			* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist			
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">11. April 1997</p>		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">29. 04. 97</p>		
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Van Puymbroeck, M</p>		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/05639

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 31 38 422 A (BASF AG) 14.April 1983 siehe Ansprüche 1,5,8 siehe Seite 10, Zeile 16 - Zeile 22 siehe Seite 13, Zeile 6 - Zeile 15 siehe Beispiel 1 ---	1
A	US 3 823 111 A (LOEW F ET AL) 9.Juli 1974 siehe Spalte 2, Zeile 24 - Zeile 63 ---	1
A	EP 0 373 456 A (BAYER AG) 20.Juni 1990 siehe Ansprüche 1,2 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/05639

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4647596 A	03-03-87	JP 61250019 A DE 3613961 A	07-11-86 30-10-86
GB 2264501 A	01-09-93	US 5382646 A	17-01-95
DE 3138422 A	14-04-83	JP 58067715 A US 4421870 A	22-04-83 20-12-83
US 3823111 A	09-07-74	US 3709864 A BE 742471 A CA 954645 A CH 524657 A DE 1960266 A DE 1960267 A FR 2041025 A FR 2025046 A GB 1294450 A GB 1294455 A LU 59910 A NL 6918048 A SE 369914 B US 3590112 A ZA 6908191 A ZA 6908192 A	09-01-73 01-06-70 10-09-74 30-06-72 09-07-70 09-07-70 29-01-71 04-09-70 25-10-72 25-10-72 11-08-71 04-06-70 23-09-74 29-06-71 28-07-71 28-07-71
EP 0373456 A	20-06-90	DE 3842220 A CA 2003911 A JP 2212511 A	28-06-90 15-06-90 23-08-90