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

(10) **DE 698 24 990 T2** 2004.12.09

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 879 837 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 24 990.9**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 109 233.1**
(96) Europäischer Anmeldetag: **20.05.1998**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **25.11.1998**
(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **14.07.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **09.12.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C08G 18/18**

(30) Unionspriorität:
861138 **21.05.1997** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:
Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pa., US

(74) Vertreter:
Kador & Partner, 80469 München

(72) Erfinder:
Mercando, Lisa Ann, Pennsburg, US; Kimock, Michael John, Kutztown, US; Louie, Michael, Bethlehem, US; Listemann, Mark Leo, Kutztown, US

(54) Bezeichnung: **Polyurethan-Katalysatorzusammensetzungen zur Verbesserung der Schaumstoffleistung**

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

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

Beschreibung

Allgemeiner Stand der Technik

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatoren aus einem tertiärem Amin für die Herstellung von Polyurethanschaum.

[0002] Polyurethanschäume sind in der Autoindustrie, der Wohnbauindustrie und anderen Industriezweigen allgemein bekannt und werden dort in großem Umfang verwendet. Solche Schäume werden hergestellt, indem ein Polyisocyanat in Gegenwart verschiedener Zusätze mit einem Polyol reagiert. Ein solcher Zusatz ist ein Blähmittel aus einem Fluorchlorkohlenstoff (FCK), das als Folge der Exotherme der Reaktion verdampft, womit die Polymerisation der Masse zu einem Schaum hervorgerufen wird. Die Entdeckung, daß FCK Ozon in der Stratosphäre vermindern, hat zu Forderungen geführt, die Verwendung der FCK zu verringern. Deshalb ist die Erzeugung von mit Wasser aufgeblähten Schäumen immer wichtiger geworden, bei denen das Blähen mit CO_2 erfolgt, das durch die Reaktion von Wasser mit dem Polyisocyanat entsteht. Katalysatoren aus einem tertiären Amin werden typischerweise verwendet, um das Blähen (die Reaktion von Wasser mit Isocyanat zur Erzeugung von CO_2) und die Gelbildung (die Reaktion von Polyol mit Isocyanat) zu beschleunigen.

[0003] Die Fähigkeit eines Katalysators aus einem tertiärem Amin, entweder das Blähen oder die Gelbildung selektiv zu fördern, stellt bei der Auswahl eines Katalysators für die Herstellung eines bestimmten Polyurethanschaums ein wichtiger Gesichtspunkt dar. Wenn ein Katalysator die Blähreaktion zu stark fördert, wird viel CO_2 entwickelt, bevor eine ausreichende Umsetzung des Isocyanats mit dem Polyol stattgefunden hat, und das CO_2 tritt in Blasen aus der Formulierung aus, was zum Zusammenbruch des Schaums führt. Es wird ein Schaum mit einer schlechten Qualität erzeugt. Wenn demgegenüber ein Katalysator die Gelbildungsreaktion zu stark fördert, wird ein wesentlicher Teil des CO_2 freigesetzt, nachdem ein signifikantes Ausmaß der Polymerisation stattgefunden hat. Es wird wiederum ein Schaum mit schlechter Qualität erzeugt, der diesmal durch eine hohe Dichte, zerbrochene oder schlecht definierte Zellen oder andere unerwünschte Merkmale gekennzeichnet ist.

[0004] Katalysatoren aus einem tertiären Amin sind im allgemeinen unangenehm riechend und aggressiv, und viel haben aufgrund ihres geringen Molekulargewichts eine starke Flüchtigkeit. Die Freisetzung von tertiären Aminen bei der Verarbeitung eines Schaums kann signifikante Sicherheits- und Toxizitätsprobleme zeigen, und die Freisetzung restlicher Amine aus den Verbrauchsprodukten ist im allgemeinen unerwünscht.

[0005] Aminkatalysatoren, die eine Harnstoff-Funktionalität (z. B. RNHCONHR') enthalten, haben im Vergleich mit verwandten Strukturen, denen diese Funktionalität fehlt, ein höheres Molekulargewicht und eine stärkere Wasserstoffbindung und eine geringere Flüchtigkeit und einen geringeren Geruch. Außerdem bindet sich ein Katalysator, der eine Harnstoff-Funktionalität enthält, bei der Reaktion chemisch im Urethan und wird nicht aus dem Endprodukt freigesetzt. Katalysatorstrukturen, die dieses Konzept verkörpern, haben typischerweise eine geringe bis mäßige Aktivität und fördern sowohl die Blähreaktion (Wasser-Isocyanat) als auch die Gelbildungsreaktion (Polyol-Isocyanat) in unterschiedlichem Ausmaß.

[0006] US 4,644,017 offenbart die Verwendung bestimmter diffusionsbeständiger Aminoalkylharnstoffe mit tertiären Aminogruppen bei der Herstellung eines Polyisocyanat-Additionsproduktes, das sich nicht verfärbt oder den Aufbau von umgebenden Materialien verändert. Insbesondere werden ein Katalysator A und ein Katalysator D beschrieben, die Reaktionsprodukte von Dimethylaminopropylamin und Harnstoff sind.

[0007] US 4,007,140 offenbart die Verwendung von N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)harnstoff als geruchsarmer Katalysator für die Herstellung von Polyurethanen.

[0008] US 4,194,069 offenbart die Verwendung von N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-(3-morpholinopropyl)harnstoff, N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)harnstoff und N,N'-Bis(3-morpholinopropyl)harnstoff als Katalysatoren für die Herstellung von Polyurethanschäumen.

[0009] US 4,094,827 offenbart die Verwendung bestimmter mit Alkyl substituierter Harnstoffe, einschließlich N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)harnstoff, der weniger riecht und eine Verzögerung der Schaumbildungsreaktion bietet, die die Herstellung des Polyurethanschaums unterstützt.

[0010] US 4,330,656 offenbart die Verwendung von N-Alkylharnstoffen als Katalysatoren für die Umsetzung von 1,5-Naphthylendiisocyanat mit Polyolen für die Kettenverlängerung von Vorpolymerisaten, die auf

1,5-Naphthylendiisocyanat basieren, ohne daß die atmosphärische Oxidation beschleunigt wird.

[0011] DE 30 27 796 A1 offenbart die Verwendung von Dialkylaminoalkylharnstoffen mit einem höheren Molekulargewicht als Katalysatoren mit einem geringeren Geruch für die Herstellung von Polyurethanschaum.

Kurze Beschreibung der Erfindung

[0012] Die vorliegende Erfindung stellt eine Katalysatorzusammensetzung für die Herstellung eines flexiblen Polyurethanschaums bereit. Die Katalysatorzusammensetzung umfaßt 3-Dimethylaminopropylharnstoff und N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)harnstoff, d. h. Mono- bzw. Diharnstoffe von 3-Dimethylaminopropylamin. Die Verwendung dieser Katalysatorzusammensetzungen, die ein Gemisch von mit Mono- und Dialkyl substituierten Harnstoffen umfassen, in Mengen von > 0 bis < 100 Mol-% Monoharnstoff und > 0 bis < 100 Mol-% Diharnstoff verbessert die physikalischen Eigenschaften des Polyurethanschaums.

[0013] Das Verhältnis der beiden Harnstoffverbindungen kann geändert werden, um die physikalischen Eigenschaften in bezug auf das Fließvermögen, den Luftstrom und die Kraft zum Zusammendrücken von flexiblen Schäumen systematisch zu regeln, wodurch die Verarbeitbarkeit verbessert wird. Eine Erhöhung des Verhältnisses zwischen N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)harnstoff und 3-Dimethylaminopropylharnstoff verbessert den Luftstrom und verringert die Werte für die Kraft zum Zusammendrücken des Schaums, wohingegen eine Verringerung des Verhältnisses zwischen N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)harnstoff und 3-Dimethylaminopropylharnstoff das Fließvermögen der schäumenden Zusammensetzung verbessert. Ein weiterer Vorteil dieser Katalysatoren besteht darin, daß sie eine Ureidogruppe enthalten, die mit dem Isocyanat reagiert und bei der Reaktion chemisch in das Urethan gebunden wird; deshalb wird der Katalysator nicht aus dem fertigen Schaumprodukt freigesetzt.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0014] Die erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzungen katalysieren die Reaktion zwischen einer Isocyanat-Funktionalität und einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung, d. h. einem Alkohol, einem Polyol, einem Amin oder Wasser, insbesondere die Urethanreaktion (Gelbildungsreaktion) von Polyolhydroxylen mit Isocyanat, wodurch Polyurethane erzeugt werden, und die Blähreaktion von Wasser mit Isocyanat, wodurch Kohlendioxid freigesetzt wird, um geschäumte Polyurethane herzustellen.

[0015] Die flexiblen Polyurethanschaumprodukte, eine Platte bzw. Tafel und geformt, werden mit irgendwelchen auf diesem Fachgebiet bekannten, geeigneten organischen Polyisocyanaten hergestellt, dazu gehören z. B. Hexamethylendiisocyanat, Phenylendiisocyanat, Toluoldiisocyanat ("TDI") und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat ("MDI"). Besonders geeignet sind die 2,4- und 2,6-TDI, einzeln oder zusammen als deren handelsübliche Gemische. Andere geeignete Isocyanate sind Gemische von Diisocyanaten, die kommerziell als "rohes MDI" bekannt sind, das von Dow Chemical als PAPI gehandelt wird, das etwa 60% 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat zusammen mit anderen isomeren und analogen höheren Polyisocyanaten enthält. "Vorpolymerisate" dieser Polyisocyanate sind ebenfalls geeignet, die ein bereits teilweise umgesetztes Gemisch eines Polyisocyanats und eines Polyether- oder Polyesterpolyols umfassen.

[0016] Erläuternde Beispiele von als Komponente der Polyurethanzusammensetzung geeigneten Polyolen sind die Polyalkylenether- und Polyesterpolyole. Polyalkylenetherpolyole schließen die folgenden ein: Poly(alkylenoxid)-Polymere, wie Poly(ethylenoxid)- und Poly(propylenoxid)-Polymere und Copolymere mit endständigen Hydroxylgruppen, die von mehrwertigen Verbindungen, einschließlich Diolen und Triolen, abgeleitet sind; z. B. unter anderem Ethylenglycol, Propylenglycol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Diethylenglycol, Dipropylenglycol, Pentaerythritol, Glycerin, Diglycerin, Trimethylolpropan und ähnliche Polyole mit einem geringen Molekulargewicht.

[0017] In der Praxis dieser Erfindung kann ein einziges Polyetherpolyol mit einem hohen Molekulargewicht verwendet werden. Es können auch Gemische von Polyetherpolyolen mit hohem Molekulargewicht, wie Gemische von di- und trifunktionellen Materialien und/oder Materialien mit einem anderen Molekulargewicht oder einer anderen chemischen Zusammensetzung verwendet werden.

[0018] Vorteilhafte Polyesterpolyole schließen jene ein, die durch die Umsetzung einer Dicarbonsäure mit einem Überschuß eines Diols, z. B. Adipinsäure mit Ethylenglycol oder Butandiol, oder die Umsetzung eines Lactons mit einem Überschuß eines Diols, wie Caprolacton mit Propylenglycol, hergestellt werden.

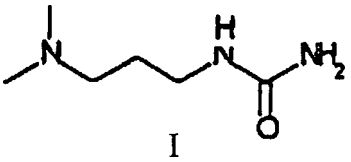
[0019] Zusätzlich zu Polyether- und Polyesterpolyolen enthalten die Stammischungen oder die Zusammensetzungen aus dem Vorgemisch häufig ein Polymerpolyol. Polymerpolyole werden in einem Polyurethanschaum verwendet, um die Verformungsbeständigkeit des Schaums zu verbessern, d. h. um die Belastbarkeitseigenschaften des Schaums zu verbessern. Gegenwärtig werden zwei unterschiedliche Arten von Polymerpolyolen verwendet, um eine Verbesserung der Belastbarkeit zu erreichen. Die erste Art, die als Pfropfpolyol beschrieben wird, besteht aus einem Triol, bei dem Vinylmonomere pfropfcopolymerisiert sind. Styrol und Acrylnitril stellen die gewöhnlich gewählten Monomere dar. Die zweite Art, ein mit Polyharnstoff modifiziertes Polyol, ist ein Polyol, das eine Harnstoffdispersion enthält, die durch die Umsetzung eines Diamins mit TDI erzeugt wurde. Da TDI im Überschuß verwendet wird, kann ein Teil des TDI sowohl mit dem Polyol als auch dem Polyharnstoff reagieren. Diese zweite Art eines Polymerpolyols hat eine Variante, die als PIPA-Polyol bezeichnet wird, das erzeugt wird, indem TDI und Alkanolamin in situ im Polyol polymerisieren. In Abhängigkeit von der geforderten Belastbarkeit können Polymerpolyole 20 bis 80% des Polyolanteils der Stammischung ausmachen.

[0020] Andere typische Mittel, die in Polyurethanschaumformulierungen vorkommen, schließen Kettenverlängerungsmittel, wie Ethylenglycol und Butandiol, Vernetzungsmittel, wie Diethanolamin, Diisopropanolamin, Triethanolamin und Tripropanolamin, Blähmittel, wie Wasser, FCK, FCKW, FKW, Pentan, und Zellstabilisatoren, wie Silicone, ein.

[0021] Eine allgemeine Formulierung eines flexiblen Polyurethanschaums mit einer Dichte von 1 bis 3 lb/ft^3 (16 bis 48 kg/m^3), (z. B. ein Autositz), die einen Katalysator, wie die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung, enthält, würde folgende Komponenten in Gewichtsteilen (Gew.-Teile) umfassen:

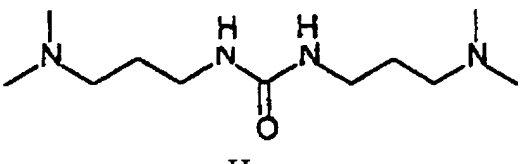
Formulierung eines flexiblen Schaums	Gew.-Teile
Polyol	20 bis 100
Polymerpolyol	80 bis 0
oberflächenaktives Mittel Silicon	1 bis 2,5
Blähmittel	2 bis 4,5
Vernetzungsmittel	0,5 bis 2
Katalysator	0,5 bis 2
Isocyanat-Index	70 bis 115

[0022] Die reaktiven Katalysatorzusammensetzungen umfassen die Verbindungen, die mit den folgenden Formeln I und II angegeben werden in irgendeinem Verhältnis in Mol-%, vorzugsweise 50 bis 95 Mol-% Monoharnstoff (I), um den Spielraum des Verfahrens kostengünstig zu steuern. Die Mol-% basieren auf den Molen von Monoharnstoff (I) und Diharnstoff (II). Um das Fließvermögen der schäumenden Zusammensetzung zu verbessern, sollte die Katalysatorzusammensetzung 80 bis 95 Mol-% Monoharnstoff (I) und 5 bis 50 Mol-% Diharnstoff (II) enthalten. Um den Luftstrom zu verbessern und die Werte in bezug auf die Kraft zum Zusammendrücken eines flexiblen Schaums zu verringern, sollte die Katalysatorzusammensetzung 5 bis 20 Mol-% Monoharnstoff (I) und 80 bis 95 Mol-% Diharnstoff (II) haben. Als Folge des Herstellungsverfahrens kann die Katalysatorzusammensetzung außerdem bis zu 20 Gew.-% unreagierten Harnstoff (III), bezogen auf das Gewicht der Verbindungen (I) und (II) enthalten.



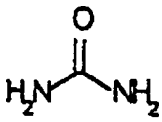
I

3-Dimethylaminopropylharnstoff



II

N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)harnstoff



III

Harnstoff

[0023] Die Verbindungen I und II werden hergestellt, indem Harnstoff und N,N'-Dimethylaminopropylamin unter einer inerten Atmosphäre bei erhöhten Temperaturen in geeigneten Molverhältnissen umgesetzt werden. Die Verbindungen I und II können durch Chromatographieverfahren einzeln abgetrennt werden, die auf dem Fachgebiet der Synthese bekannt sind.

[0024] In der Polyurethanformulierung wird eine katalytisch wirksame Menge der Katalysatorzusammensetzung verwendet. Insbesondere können geeignete Mengen der Katalysatorzusammensetzung im Bereich von etwa 0,01 bis 10 Gew.-Teilen pro 100 Teile Polyol (pphp) in der Polyurethanformulierung, vorzugsweise von 0,05 bis 1 pphp liegen.

[0025] Die Katalysatorzusammensetzung kann in Kombination mit anderen Katalysatoren aus einem tertiären Amin, Organozinn- oder Carboxylatharnstoff-Katalysatoren verwendet werden oder diese ebenfalls umfassen, die auf dem Fachgebiet der Urethane allgemein bekannt sind.

Beispiel 1

Synthese von 3-Dimethylaminopropylharnstoff (I)

[0026] Eine Katalysatorgemisch von 3-Dimethylaminopropylharnstoff (I) und N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)harnstoff (II) mit einem Mischungsverhältnis in Mol von 94 : 6 wurde unter Verwendung eines 1 l 3-Hals-Rundkolbens hergestellt, der mit folgendem versehen war: einem mechanischen Rührer, einem Rückflußkondensator, einem Stickstoffgasspüler und einem Heizmantel mit Temperatursteuerung. Der Kolben wurde mit 176,3 g Harnstoff (CH_4N_2O) und 300,0 g N,N-Dimethylaminopropylamin [$(CH_3)_2NCH_2CH_2CH_2NH_2$] gefüllt. Das Gemisch wurde mit einer konstanten Geschwindigkeit gerührt, wobei es langsam auf 120°C erwärmt wurde. Die Reaktion wurde bei 120°C geregelt, bis alle Anzeichen der Freisetzung von NH_3 aufgehört hatten (die durch die Blasenbildung in der N_2-Druckausgleichsvorrichtung deutlich wurde). Die schwachgelbe Flüssigkeit wurde auf 80°C abgekühlt, und der die Flüssigkeit enthaltende Kolben wurde mit einer Vakuumpumpe evakuiert und dreimal erneut mit N_2 gefüllt, um irgendwelche noch vorhandenen flüchtigen Bestandteile zu entfernen. Die quantitative ^{13}C NMR-Analyse zeigte, daß das Endprodukt 3-Dimethylaminopropylharnstoff (I) mit 86 Mol-%, N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)harnstoff (II) mit 5 Mol-% und unreagierter Harnstoff mit 9 Mol-% war. Das Molverhältnis zwischen Mono und Di betrug 17,2 zu 1, oder das Verhältnis von Monoharnstoff zu Diharnstoff betrug 94 : 6.

Beispiel 2

Synthese von N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)harnstoff (II)

[0027] Ein 1 l 3-Hals-Rundkolben wurde mit folgendem versehen: einem mechanischen Rührer, einem Rückflußkondensator, einem Stickstoffgasspüler und einem Heizmantel mit Temperatursteuerung. Der Kolben wurde mit 83,96 g Harnstoff (CH_4N_2O) und 300 g N,N-Dimethylaminopropylamin [$(CH_3)_2NCH_2CH_2CH_2NH_2$] gefüllt. Das Gemisch wurde mit einer konstanten Geschwindigkeit gerührt, wobei es langsam auf 120°C erwärmt wurde. Die Reaktion wurde 1,5 Stunden bei 120°C geregelt, und danach wurde die Reaktionstemperatur auf 140°C, 160°C und schließlich 180°C erhöht. Die Temperatur wurde jedesmal erhöht, nachdem die Freisetzung von Ammoniak aufgehört hatte. Das überschüssige N,N-Dimethylaminopropylamin wurde durch Destillation entfernt. Die quantitative ^{13}C NMR-Analyse zeigte, daß das Produkt N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)harnstoff (II) mit 98 Mol-% und 3-Dimethylaminopropylharnstoff (I) mit 2 Mol-% war.

Beispiel 3

Synthese eines Gemischs von 3-Dimethylaminopropylharnstoff (I) und N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)harnstoff (II) mit einem Molverhältnis von 53 : 47

[0028] Ein Gemisch von 21,6 g des Katalysators von Beispiel 1 und 15,9 g des Katalysators von Beispiel 2 erzeugte ein Gemisch, das 51 Mol-% I und 44 Mol-% II und 5 Mol-% unreagierten Harnstoff enthielt.

Beispiel 4

[0029] Ein flexibler Polyurethanschaum wurde auf herkömmliche Weise bei 160°F (71°C) in einer erwärmten Testblockform mit 12 × 12 × 3 inch (30,5 × 30,5 × 7,6 cm) hergestellt. Die Polyurethanformulierung lautete in Gewichtsteilen:

Komponente	Gew.-Teile
E-648	60
E-519	40
DC-5043	0,6
DC-5169	0,2
Diethanolamin	1,49
Wasser	3,5
TDI 80	Index 105

E-648	herkömmliches mit Ethylenoxid abgeschlossenes Polyetherpolyol von Arco Chemical Co.
E-519	ein mit Styrol-Acrylnitril-Copolymer gefülltes Polyetherpolyol von Arco Chemical Co.
DABCO® DC-5043	oberflächenaktives Mittel aus Silicon, von Air Products and Chemicals, Inc. vertrieben.
DABCO® DC-5169	oberflächenaktives Mittel aus Silicon, von Air Products and Chemicals, Inc. vertrieben.
TDI 80	ein Gemisch von 80 Gew.-% 2,4-TDI und 20 Gew.-% 2,6-TDI.

[0030] Tabelle I führt die physikalischen Eigenschaften auf, die unter Verwendung der Katalysatoren der Beispiele 1 bis 3 erreicht wurden. Der getestete Schaum erfüllte die Standardvorschriften, die in ASTM D 3453-91 aufgeführt sind, und die Tests erfolgten gemäß ASTM Bezeichnung D 3574-95. Die Ergebnisse für die Kraft zum Zusammendrücken wurden mit einer mechanischen Vorrichtung erhalten, die mit einem Druckwandler mit einer Kapazität von 1000 pound (454 kg) ausgestattet war, der zwischen einer kreisförmigen Platte mit 50 $inch^2$ (323 cm^2) und der Antriebswelle befestigt war. Die Daten des Dayton-Motors, Modell 4Z528 schließen 1/6 PS (124 J/s) mit F/L U/min 1800 und einem Drehmoment von F/L von 5,63 in-lb (6,36 × 104 Nm) ein. Der tatsächliche Druck ist auf einer Digitalanzeige sichtbar. Die Matte wird auf 50% ihrer ursprünglichen Dicke zusammengedrückt, und es wird die Kraft aufgezeichnet, die erforderlich ist, um diese Kompression zu erreichen. Ein Zyklus ist in 24 Sekunden beendet, und das tatsächliche Zusammendrücken des Schaums erfolgt innerhalb von 7 bis 8 Sekunden. Diese Vorrichtung imitiert den Test ASTM D-3574, Indentation Force Deflection Test, und liefert einen Zahlenwert für die Anfangshärte 1 Minute nach der Entnahme des Schaums aus der Form oder die Weichheit.

Tabelle I

	Katalysator von Beispiel 1	Katalysator von Beispiel 2	Katalysator von Beispiel 3
Verhältnis Mono/Di	94:6	0:100	53:47
pphp[a]	1,17	1,17	1,17
Dichte (lb/ft^3; kg/m^3)	1,95; 31,2	1,91; 30,6	1,9; 30,4
Luftstrom (scfm; l/min)	3,3; 93,4	3,71; 105,1	3,62; 102,5
Kraft zum Zusammendrücken[b] (lbf; N)	108; 479	65; 289	97; 431
25 % ILD (lbf; N)	23; 102	22; 98	23; 102
65 % ILD (lbf; N)	61; 271	62; 275	62; 275
25 % R ILD (lbf; N)	19; 84	18; 80	19; 84
Zurückprallen einer Kugel (%)	51	55	52
bleibende Verformung von 50 % (%)	26	33	31
H.A. bleibende Verformung von 50 % (%)	39	40	39
Naßverformung, Japan (japanese wet set) (%)	34	36	32

[a] die Katalysatorgemische werden in Dipropylenglycol auf 75 Gew.-% verdünnt

[b] niedrigere Werte für die Kraft zum Zusammendrücken bedeuten, daß der Schaum leichter zusammengedrückt wird.

[0031] Beispiel 4 zeigt, daß größere Mengen von N,N'Bis(3-dimethylaminopropyl)harnstoff (II) die physikalischen Eigenschaften des flexiblen Schaums in bezug auf den Luftstrom verstärkten und die Kraft zum Zusammendrücken verschlechterten. Das verbessert den Verarbeitungsspielraum und verringert das Schrumpfen des Schaums.

Beispiel 5

[0032] Ein Polyurethanschaum wurde auf herkömmliche Weise hergestellt, wobei die gleiche Formulierung wie in Beispiel 4 aufgeführt verwendet wurde. Der Katalysator (Tabelle II) wurde zu 202 g des Vorgemischs in einem Papierbecher mit 32 oz (951 ml) gegeben, und die Formulierung wurde 20 Sekunden mit 5000 U/min gemischt, wobei ein hängender Rührer verwendet wurde, an dem eine Rührschaufel mit einem Durchmesser von 2 inch (5,1 cm) angebracht war. Es wurde ausreichend TDI 80 zugesetzt, damit ein Schaum mit einem Index von 105 erzeugt wurde [Index = (Mol NCO/Mol aktiver Wasserstoff) × 100], und die Formulierung wurde 5 Sekunden mit dem gleichen hängenden Rührer gut gemischt. Der Becher mit 32 oz (951 ml) wurde durch ein Loch im Boden eines Papierbechers mit 128 oz (3804 ml) fallen gelassen, der auf einem Gestell stand. Das Loch war so bemessen, daß der Rand des Bechers mit 32 oz (951 ml) festgehalten wurde. Das Gesamtvolumen des Schaumbehälters betrug 160 oz (4755 ml). Die Schäume erreichten dieses Volumen am Ende des Schaumerzeugungsprozesses. Die Werte für die Kraft zum Zusammendrücken in Tabelle II wurden mit einer erwärmten Testblockform bei 160°F (71°C) und durch Zusammendrücken des Schaums 1 Minute nach der Entnahme aus der Form erhalten.

Tabelle II

Katalysator	pphp	TOC 1 (s)	TOC 2 (s)	Fadengel (s)	voller Anstieg (s)	Kraft zum Zusammendrücken (lbf; N)
Bsp. 1	1,17	14,0	44,7	74,2	166,1	109; 484
Bsp. 2	1,17	12,4	40,7	77,1	153,0	65; 289
Bsp. 2	1,29	11,7	38,9	72,8	139,8	73; 324

[0033] Die genannten Zeiten beginnen beim Mischen des Polyols mit dem Isocyanat. Oberseite des Bechers 1 (TOC 1) gibt die Zeit an, die die Schaumformulierung benötigt, um den Becher mit 32 oz (951 ml) zu füllen, und ist ein Hinweis auf die Einleitung der Reaktion. Oberseite des Bechers 2 (TOC 2) gibt die Zeit an, die die Schaumformulierung benötigt, um zusätzlich zum oben genannten Becher mit 32 oz (951 ml) den Becher mit 128 oz (3,8 l) zu füllen, und ist ein Hinweis auf den Verlauf der Reaktion. Fadengel und voller Anstieg sind weitere Merkmale des Verlaufs der Reaktion und bieten einen gewissen Hinweis auf das Ausmaß des Härtens bzw. Vernetzens. In Beispiel 5 wurden die verwendeten Mengen des Katalysators so gewählt, daß die Fadengelzeiten erfüllt werden. Diese Fadengelzeiten des Katalysators von Beispiel 2 (II) bei unterschiedlichen Verwendungsmengen stehen auf der gleichen Stufe wie die Fadengelzeit des Katalysators von Beispiel 1 (I) und liegen innerhalb des experimentellen Fehlers der Fadengelzeiten des Katalysators von Beispiel 1 (I). Die Werte in Tabelle 2 zeigen, daß der Katalysator von Beispiel 1 (I) eine anfängliche Verzögerung der Reaktionszeit bot (TOC 1 ist länger), wohingegen er das Härten innerhalb der gleichen Zeit wie der Katalysator von Beispiel 2 (II) lieferte. Diese anfängliche Verzögerung sorgt für ein besseres Fließvermögen des Schaums und verbessert den Verarbeitungsspielraum.

[0034] US 4,644,017, Tabelle 3 zeigt, daß der Katalysator A und der Katalysator D für einen mit einer PVC-Folie verstärkten halbstarren Schaum eine äquivalente Leistung boten. Deshalb würde der Fachmann bei einem flexiblen Schaum keine Verbesserungen der Leistung erwarten, wenn Gemische der Katalysatoren (I) und (II) verwendet werden. Unerwarteterweise bieten Gemische der Katalysatoren (I) und (II) Verbesserungen der Leistung eines flexiblen Schaums. US 4,007,140, Beispiel 6 zeigt, daß N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)harnstoff (II) einen Schaum mit einer größeren Elastizität als die Kontrolle erzeugte. Außerdem gibt US 4,194,069 an, daß N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)harnstoff (II) im Vergleich mit N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-(3-morpholinopropyl)harnstoff eine leichte Schrumpfung des Schaums und gröbere Zellen hervorrief. Somit wäre man nicht motiviert, (II) zuzusetzen, um die Werte für die Kraft zum Zusammendrücken zu verringern. Der Vorteil besteht darin, daß Katalysatorverhältnisse angewendet werden können, um das Fließvermögen, den Luftstrom und Kraft zum Zusammendrücken systematisch zu steuern, wodurch bei einem flexiblen Schaum ein größerer Verarbeitungsspielraum bereitgestellt wird.

Feststellung der industriellen Anwendbarkeit

[0035] Die Erfindung stellt Katalysatorzusammensetzungen für die Herstellung eines flexiblen Polyurethanschaums bereit.

Patentansprüche

1. Bei einem Verfahren zur Herstellung eines flexiblen Polyurethanschaums durch Umsetzung eines organischen Polyisocyanats und eines Polyols in Gegenwart eines Blähmittels, eines Zellstabilisators und einer Katalysatorzusammensetzung umfaßt die Verbesserung zur Regelung des Verarbeitungsspielraums der Schaumzusammensetzung die Verwendung einer Katalysatorzusammensetzung, die im wesentlichen aus > 0 bis < 100 Mol-% 3-Dimethylaminopropylharnstoff und > 0 bis < 100 Mol-% N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)harnstoff besteht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Katalysatorzusammensetzung 50 bis 95 Mol-% 3-Dimethylaminopropylharnstoff und 5 bis 50 Mol-% N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)harnstoff umfaßt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 zur Verbesserung des Fließvermögens eines flexiblen Polyurethanschaums,

das die Verwendung einer Katalysatorzusammensetzung umfaßt, die 80 bis 95 Mol-% 3-Dimethylaminopropylharnstoff und 5 bis 20 Mol-% N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)harnstoff umfaßt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 zur Verbesserung des Luftstroms und zur Verringerung der Kraft zum Zusammendrücken eines flexiblen Polyurethanschaums, das die Verwendung einer Katalysatorzusammensetzung umfaßt, die 5 bis 20 Mol-% 3-Dimethylaminopropylharnstoff und 80 bis 95 Mol-% N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)harnstoff umfaßt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Katalysatorzusammensetzung in Kombination mit anderen Katalysatoren aus einem tertiären Amin, Organozinn- oder Carboxylaturethan-Katalysatoren verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Katalysatorzusammensetzung in Kombination mit anderen Katalysatoren aus einem tertiären Amin, Organozinn- oder Carboxylaturethan-Katalysatoren verwendet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die Katalysatorzusammensetzung in Kombination mit anderen Katalysatoren aus einem tertiären Amin, Organozinn- oder Carboxylaturethan-Katalysatoren verwendet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Katalysatorzusammensetzung in Kombination mit anderen Katalysatoren aus einem tertiären Amin, Organozinn- oder Carboxylaturethan-Katalysatoren verwendet wird.

9. Flexible Polyurethanschaumzusammensetzung, die eine Dichte von 1 bis 3 lb/ft^3 (16 bis 48 kg/m^3) und folgende Komponenten in Gewichtsteilen (Gew.-Teile) aufweist:

Polyol	20 bis 100
Polymerpolyol	80 bis 0
oberflächenaktives Mittel Silicon	1 bis 2,5
Blähmittel	2 bis 4,5
Vernetzungsmittel	0,5 bis 2
Katalysatorzusammensetzung	0,5 bis 2
Isocyanat-Index	70 bis 115

wobei die Verbesserung umfaßt, daß die Katalysatorzusammensetzung > 0 bis < 100 Mol-% 3-Dimethylaminopropylharnstoff und > 0 bis < 100 Mol-% N,N'-Bis(3-diemethylaminopropyl)harnstoff umfaßt.

10. Flexible Schaumzusammensetzung nach Anspruch 9, wobei die Katalysatorzusammensetzung 50 bis 95 Mol-% 3-Dimethylaminopropylharnstoff und 5 bis 50 Mol-% N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)harnstoff umfaßt.

11. Flexible Schaumzusammensetzung nach Anspruch 9, wobei die Katalysatorzusammensetzung 80 bis 95 Mol-% 3-Dimethylaminopropylharnstoff und 5 bis 20 Mol-% N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)harnstoff umfaßt.

12. Flexible Schaumzusammensetzung nach Anspruch 9, wobei die Katalysatorzusammensetzung 5 bis 20 Mol-% 3-Dimethylaminopropylharnstoff und 80 bis 95 Mol-% N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)harnstoff umfaßt.

13. Flexible Schaumzusammensetzung nach Anspruch 9, wobei die Katalysatorzusammensetzung in Kombination mit Katalysatoren aus einem tertiären Amin, Organozinn- oder Carboxylaturethan-Katalysatoren vorliegt.

14. Flexible Schaumzusammensetzung nach Anspruch 10, wobei die Katalysatorzusammensetzung in Kombination mit Katalysatoren aus einem tertiären Amin, Organozinn- oder Carboxylaturethan-Katalysatoren vorliegt.

15. Flexible Schaumzusammensetzung nach Anspruch 11, wobei die Katalysatorzusammensetzung in Kombination mit Katalysatoren aus einem tertiären Amin, Organozinn- oder Carboxylaturethan-Katalysatoren vorliegt.

16. Flexible Schaumzusammensetzung nach Anspruch 12, wobei die Katalysatorzusammensetzung in Kombination mit Katalysatoren aus einem tertiären Amin, Organozinn- oder Carboxylaturethan-Katalysatoren

vorliegt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen