



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 22 496 T2** 2008.06.19

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 264 850 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 22 496.9**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 011 575.4**

(96) Europäischer Anmeldetag: **27.05.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.12.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **19.09.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.06.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 18/36** (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
876778 **07.06.2001** **US**

(73) Patentinhaber:
Bayer Corp., Pittsburgh, Pa., US

(74) Vertreter:
**Feldhues, M., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw.,
51467 Bergisch Gladbach**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:
Clatty, Jan L., Moon Township, PA 15108-2823, US

(54) Bezeichnung: **Polyurethan-Schaumstoffe mit verbesserter Wärmedurchbiegung und ein Verfahren zu deren Herstellung**

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

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

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Polyurethan-Schaumstoffe mit einem Gehalt an geschlossenen Zellen von zumindest 90% und verbesserten Wärmedurchbiegungs-Eigenschaften, die durch Reaktionsinjektionsformen ("RIM") hergestellt werden, und ein Verfahren zur Herstellung solcher Schaumstoffe.

[0002] RIM-Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen sind bekannt. Siehe beispielsweise Oertel, Polyurethane Handbook (2. Aufl.), Abschnitt 7.4, S. 368–385 (© 1994), und US-Patente Nr. 5.026.739, 5.225.453, 5.837.172 und 6.005.016.

[0003] Bei diesen bekannten Verfahren wird ein organisches Diisocyanat oder Polyisocyanat mit einer Isocyanat-reaktiven Komponente umgesetzt, die zumindest ein (im Allgemeinen mehr als ein) Polyol, einen Katalysator, ein Vernetzungsmittel und andere Verfahrenshilfen umfasst. Die eingesetzten Polyole sind jene, die typischerweise von Quellen wie z.B. Saccharose, Aminen, Glycerin, Ethylenglykol etc. stammen. Viele dieser Ausgangsmaterialien stammen von immer teureren Petrochemikalien. Es wäre deshalb vorteilhaft, einige oder alle dieser Polyole durch Polyole zu ersetzen, die von weniger teuren Ausgangsmaterialien stammen.

[0004] Alternative Quellen für solche Polyole, die bereits vorgeschlagen wurden, sind erneuerbare Quellen, wie z.B. pflanzliche Öle (z.B. Sojaöl, Rizinusöl, Leinöl, Tungöl, Erdnussöl, Sonnenblumenöl) und Fischöle.

[0005] US-Patent Nr. 2.787.601 offenbart beispielsweise zelluläre, flexible Polyurethane, die aus Hydroxylgruppen-hältigen Fettsäureglyceriden hergestellt werden. Genauer gesagt wird ein einfaches (d.h. nicht modifiziertes) und unbehandeltes Hydroxylgruppen-hältiges Fettsäureglycerid, wie z.B. Rizinusöl, mit einem aromatischen Diisocyanat zur Bildung eines Präpolymers mit Isocyanat-Ende umgesetzt. Dieses Präpolymer wird dann mit Wasser zur Bildung eines zellulären Schaumstoffs mit einer Schüttdichte, die mit 2,8 bis 6,5 Pfund pro Kubikfuß angegeben wird, umgesetzt.

[0006] US-Patent Nr. 2.833.730 offenbart ebenfalls zelluläre Polyurethane, die aus einem Polyol auf Fettsäuretriglycerid-Basis hergestellt werden, die Berichten zufolge nicht die Schrumpfungprobleme aufweisen, die bei ähnlichen Polyurethanen nach dem Stand der Technik aus solchen Polyolen auftraten. Genauer gesagt wird ein Gemisch aus einer niedermolekularen Polyhydroxylverbindung und ein Hydroxylgruppen-hältiges Triglycerid (nicht modifiziert und unbehandelt) mit einem aromatischen Diisocyanat zur Bildung eines Präpolymers mit Isocyanat-Ende umgesetzt. Dieses Präpolymer wird dann mit Wasser zur Bildung des gewünschten Polyurethanprodukts umgesetzt. Das Verhältnis der niedermolekularen Polyhydroxylverbindung zu dem Hydroxylgruppen-hältigen Triglycerid sollte zumindest 0,6 zu 1 betragen, um ein Polyurethan mit verbesserten Schrumpfungseigenschaften zu erhalten.

[0007] Nicht modifizierte pflanzliche Öle wurden jedoch bisher nicht als Hauptreaktionskomponenten zur Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen mittels RIM-Verfahren eingesetzt.

[0008] Die Verwendung von nicht modifizierten pflanzlichen Ölen als Hauptsubstituent einer Polyolkomponente, die zur Herstellung eines Polyurethan-Hartschaumstoffs eingesetzt wird, ist jedoch nachteilig, da nicht modifiziertes pflanzliches Öl dazu neigt, im Lauf der Zeit an die Polyurethanoberfläche zu wandern, wodurch das Potential für das Auftreten von Problemen nach dem Bemalen des Formteils und die Beeinträchtigung der physikalischen Eigenschaften gesteigert wird.

[0009] In dem Bemühen, die physikalischen Eigenschaften von aus pflanzlichen Ölen hergestellten Schaumstoffen zu verbessern, wurden die pflanzlichen Öle vor der Verwendung chemisch modifiziert. US-Patent Nr. 4.742.087 offenbart beispielsweise ein Verfahren, bei dem epoxidierte Öle durch Alkohololyse oder Umesterung teilweise in Alkylesterpolyole umgewandelt werden, die zur Herstellung von Präpolymeren mit Isocyanat-Ende eingesetzt werden. Diese Präpolymere werden in der Folge umgesetzt, um Polyurethan-Schaumstoffe zu produzieren.

[0010] US-Patent Nr. 5.482.980 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines flexiblen, offenzelligen Urethan-Schaumstoffs, bei dem epoxidiertes Sojabohnenöl Teil einer Polyether-Polyol-Reaktionskomponente ist.

[0011] Epoxidierte pflanzliche Öle werden auch in relativ geringen Mengen als Emulgatoren in Reaktionsgemischen zur Polyurethan-Bildung eingesetzt. Siehe beispielsweise US-Patent Nr. 5.750.583.

[0012] Solche chemisch modifizierten Öle wurden jedoch bisher nicht als signifikante Anteile der Polyolkomponente, die zur Herstellung von geschlossenzelligen Polyurethan-Hartschaumstoffen verwendet wurde, eingesetzt, da erwartet wurde, dass diese Materialtypen in größerer Menge auf dieselbe Weise funktionieren wie interne Formtrennmittel und das Potential für Delaminierung während des Formens von Verbundgegenständen erhöhen.

[0013] Die Verwendung von modifizierten pflanzlichen Ölen ist auch kommerziell aufgrund der für die Epoxidation und etwaige folgende Umwandlungen, z.B. in ein Polyester-polyol, erforderliche Energie, Materialien und Zeit nachteilig.

[0014] Eine Alternative zu solchen chemisch modifizierten pflanzlichen Ölen ist in US-Patent Nr. 6.180.686 offenbart. In diesem Patent werden Urethan-Schaumstoffe und -Elastomere durch das Umsetzen eines Isocyanats mit einem pflanzlichen Öl, das durch das Leiten von Luft durch das Öl zur Entfernung von Verunreinigungen und zur Verdickung des Öls (als "geblasenes Öl" bezeichnet) behandelt wurde, in Gegenwart eines multifunktionalen Alkoholnetzungsmittels, wie z.B. Butandiol oder Ethylen glykol, hergestellt. Das geblasene Öl wird als einzige Isocyanat-reaktive Komponente eingesetzt. Es ist kein Polyester- oder Polyetherpolyol auf Erdölbasis enthalten. Es wird jedoch nicht gelehrt, dass geschlossenzellige Polyurethan-Hartschaumstoffe mit den offenbarten geblasenen pflanzlichen Ölen hergestellt werden können.

[0015] Aus diesem Grund wäre es vorteilhaft, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem geschlossenzellige Polyurethan-Hartschaumstoffe mittels eines RIM-Verfahrens unter Einsatz einer nicht modifizierten erneuerbaren Quelle, wie z.B. eines pflanzlichen Öls, als Polyolkomponente hergestellt werden können, ohne auf die physikalischen Eigenschaften dieses Hartschaumstoffs zu verzichten.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0016] Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, eine Polyolkomponente bereitzustellen, die bei der Herstellung von geschlossenzelligen Polyurethan-Hartschaumstoffen nützlich ist, wobei diese Polyolkomponente ein Polyolmaterial auf biologischer Basis als wesentliche Komponente umfasst.

[0017] Es ist ebenfalls ein Ziel der vorliegenden Erfindung, ein RIM-Verfahren zur Herstellung eines geschlossenzelligen Polyurethan-Hartschaumstoffs mit guten physikalischen Eigenschaften aus einem Reaktionsgemisch bereitzustellen, das einen signifikanten Anteil eines Polyolmaterials auf biologischer Basis umfasst.

[0018] Für Fachleute auf dem Gebiet der Erfindung wird klar werden, dass diese und weitere Ziele erreicht werden, indem bis zu 30 Gew.% bezogen auf das Gesamtgewicht der Isocyanat-reaktiven Komponente eines geblasenen Öls auf biologischer Basis (hierein auch als "Polyol auf biologischer Basis" oder "geblasenes pflanzliches Öl" oder "polymerisiertes pflanzliches Öl" bezeichnet), wie z.B. von Sojaöl, in einer Isocyanat-reaktiven Komponente zur Verwendung in einem RIM-Verfahren enthalten sind.

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0019] [Fig. 1](#) ist ein Graph, bei dem Tan Delta (E''/E') über der Temperatur für Formgegenstände mit einer Dichte von $0,72 \text{ g/cm}^3$ (45 Pfund/Kubikfuß) oder $0,56 \text{ g/cm}^3$ (35 Pfund/Kubikfuß) aus Systemen, die 20 Gew.-% Sojaöl enthalten, und Systemen, die ohne geblasenes Sojaöl hergestellt wurden, geplottet ist.

[0020] [Fig. 2](#) ist ein Graph, bei dem die Ableitung der %-Penetration einer Sonde über der Temperatur für gemäß Beispiel 31, 35 und 39 hergestellte Formgegenstände geplottet ist.

[0021] [Fig. 3](#) ist ein Graph, bei dem die Ableitung der %-Penetration einer Sonde über der Temperatur für gemäß Beispiel 32, 36 und 40 hergestellte Formgegenstände geplottet ist.

[0022] [Fig. 4](#) ist ein Graph, bei dem die Ableitung der %-Penetration einer Sonde über der Temperatur für gemäß Beispiel 33, 37 und 41 hergestellte Formgegenstände geplottet ist.

[0023] [Fig. 5](#) ist ein Graph, bei dem die Ableitung der %-Penetration einer Sonde über der Temperatur für gemäß Beispiel 34, 38 und 42 hergestellte Formgegenstände geplottet ist.

[0024] [Fig. 6](#) ist ein Graph, bei dem die Ableitung der %-Penetration einer Sonde über die Zeit für gemäß Beispiel 32, 36 und 40 bei konstanter Temperatur hergestellte Formgegenstände geplottet ist.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN DER VORLIEGENDEN
ERFINDUNG

[0025] Die vorliegende Erfindung betrifft ein RIM-Verfahren zur Herstellung von geschlossenzelligen Polyurethan-Hartschaumstoffen und insbesondere die Verwendung einer Isocyanat-reaktiven Komponente, in der bis zu 30 Gew.-% ein geblasenes Öl auf biologischer Basis, wie z.B. Sojaöl, sind. Die Erfindung betrifft auch die durch dieses Verfahren hergestellten geschlossenzelligen Polyurethan-Hartschaumstoffe.

[0026] Ein Schlüsselmerkmal der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines geblasenen pflanzlichen Öls in der Isocyanat-reaktiven Komponente in einer Menge von etwa 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 20 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Isocyanat-reaktiven Komponente. Ein beliebiges bekanntes Öl auf biologischer Basis, insbesondere pflanzliche Öle, durch die Luft geleitet wurde, um Verunreinigungen zu entfernen und das Öl einzudicken, können in der praktischen Umsetzung der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Öle auf biologischer Basis, die, nachdem sie geblasen wurden, in der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, umfassen: pflanzliche Öle, wie z.B. Sojaöl, Rapsöl oder Canolaöl, Erdnussöl, Baumwollöl, Olivenöl, Weintraubenöl, Kokosöl, Palmöl, Leinöl und Rizinusöl; Fischöle und Öle, die aus Tierfetten gewonnen werden. Sojaöl und Rizinusöl sind bevorzugt. Sojaöl ist besonders bevorzugt. Solche geblasenen Öle sind in US-Patent Nr. 6.180.686 beschrieben und im Handel bei Urethane Soy Systems unter den Namen SoyOyl P38.GC5 Polyol auf biologischer Basis, SoyOyl P38-05 Polyol auf biologischer Basis und SoyOyl P56.05 Polyol auf biologischer Basis erhältlich.

[0027] Weitere Bestandteile der Isocyanat-reaktiven Komponente, die in Kombination mit dem erforderlichen geblasenen pflanzlichen Öl wirksam sind, umfassen beliebige bekannte Isocyanat-reaktive Materialien, Kettenverlängerer, Vernetzungsmittel, Katalysator, Treibmittel, Additive und Verarbeitungshilfen, die herkömmlicherweise bei RIM-Verfahren eingesetzt werden.

[0028] Geeignete Isocyanat-reaktive Verbindungen, die in Kombination mit dem erforderlichen geblasenen pflanzlichen Öl nützlich sind, umfassen Verbindungen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis etwa 10.000, vorzugsweise von etwa 470 bis etwa 8.000, besonders bevorzugt von etwa 1.000 bis etwa 6.000, und enthalten Aminogruppen, Hydroxylgruppen, Thiolgruppen oder eine Kombination davon.

[0029] Diese Isocyanat-reaktiven Verbindungen enthalten im Allgemeinen etwa 1 bis etwa 8 Isocyanat-reaktive Gruppen, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 6 Isocyanat-reaktive Gruppen. Geeignete Verbindungen umfassen Polyether, Polyester, Polyacetale, Polycarbonate, Polyesterether, Polyestercarbonate, Polythioether, Polyamide, Polyesteramide, Polysiloxane, Polybutadiene und Polyacetone. Besonders bevorzugte Isocyanat-reaktive Verbindungen enthalten 2 bis 4 reaktive Amino- oder Hydroxylgruppen.

[0030] Diese Isocyanat-reaktiven Verbindungen sind im Allgemeinen in einer Menge von etwa 5 bis etwa 80 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht der Isocyanat-reaktiven Komponente), vorzugsweise von etwa 5 bis etwa 60 Gew.-%, besonders bevorzugt von etwa 10 bis etwa 50 Gew.-%, in der Isocyanat-reaktiven Komponente enthalten.

[0031] Geeignete Hydroxyl-hältige Polyether sind bekannt und im Handel erhältlich. Solche Polyetherpolyole können beispielsweise durch das Polymerisieren von Epoxiden, wie z.B. Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin, gegebenenfalls in Gegenwart von BF_3 , oder durch die chemische Addition solcher Epoxide, gegebenenfalls als Gemische oder aufeinander folgend, an Ausgangskomponenten, die reaktive Wasserstoffatome enthalten, wie z.B. Wasser, Alkohole oder Amine, hergestellt werden. Beispiele für solche Ausgangskomponenten umfassen Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan, Anilin, 2,4- oder 2,6-Diaminotoluol, Ammoniak, Ethanolamin, Triethanolamin oder Ethylendiamin. Saccharosepolyether können auch eingesetzt werden. Polyether, die hauptsächlich primäre Hydroxylgruppen (bis zu 90 Gew.-%, bezogen auf alle Hydroxylgruppen in dem Polyether) enthalten, sind zu bevorzugen. Polyether, die durch Vinylpolymere des Typs modifiziert sind, der beispielsweise durch das Polymerisieren von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart von Polyethern hergestellt wird, sind auch geeignet wie auch Polybutadiene, die Hydroxylgruppen enthalten. Besonders bevorzugte Polyether umfassen Polyoxyalkylenpolyetherpolyole, wie z.B. Polyoxyethylendiol, Polyoxypropylendiol, Polyoxybutylendiol und Polytetramethylendiol.

[0032] Hydroxyl-hältige Polyester sind auch zur Verwendung in der Isocyanat-reaktiven Komponente geeignet. Geeignete Hydroxyl-hältige Polyester umfassen Reaktionsprodukte mehrwertiger Alkohole (vorzugsweise

Diolen), gegebenenfalls unter Zusatz von dreiwertigen Alkoholen, und polybasische (vorzugsweise dibasische) Carbonsäuren. Anstelle von freien Polycarbonensäuren können zur Herstellung der Polyester die entsprechenden Polycarbonensäureanhydride oder die entsprechenden Polycarbonensäureester niedriger Alkohole oder Gemische davon eingesetzt werden. Die Polycarbonensäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch, aromatisch oder heterozyklisch sein und z.B. mit Halogenatomen substituiert und/oder ungesättigt sein. Geeignete Polycarbonensäuren umfassen Bernsteinsäure, Adipinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellithsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere und trimere Fettsäuren, Dimethylterephthal- und Terephthalsäure-bis-glykolester. Geeignete mehrwertige Alkohole umfassen Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propan-diol, 1,4- und 2,3-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Neopentylglykol, 1,3- und 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, 2-Methyl-1,3-propan-diol, Glycerin, Trimethylolpropan, 1,2,6-Hexantriol, 1,2,4-Butantriol, Trimethylethan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit, Sorbit, Methylglycosid, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykole, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole. Die Polyester können auch einen Anteil Carboxyl-Endgruppen aufweisen. Polyester von Lactonen, wie z.B. ϵ -Caprolacton, oder von Hydroxycarbonensäuren, wie z.B. ω -Hydroxycapronsäure, können auch eingesetzt werden. Hydrolytisch stabile Polyester werden vorzugsweise eingesetzt, um den größten Nutzen in Bezug auf die hydrolytische Stabilität des Endprodukts zu erhalten. Bevorzugte Polyester umfassen Polyester, die aus Adipinsäure oder Isophthalsäure und unverzweigten oder verzweigten Diolen erhalten werden, sowie Lactonpolyester, vorzugsweise jene auf Basis von Caprolacton und Diolen.

[0033] Geeignete Polyacetale umfassen Verbindungen, die durch das Kondensieren von Glykolen, wie z.B. Diethylenglykol, Triethylenglykol, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan und Hexandiol, mit Formaldehyd oder durch das Polymerisieren von zyklischen Acetalen, wie z.B. Trioxan, erhalten werden.

[0034] Geeignete Polycarbonate umfassen jene, die durch die Reaktion von Diolen, wie z.B. 1,3-Propan-diol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol oder Thiodiglykol, mit Phosgen oder Diarylcarbonaten, wie z.B. Diphenylcarbonat, hergestellt werden.

[0035] Geeignete Polyestercarbonate umfassen jene, die durch die Reaktion von Polyesterdiolen mit oder ohne andere Diolen, wie z.B. 1,3-Propan-diol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol oder Thiodiglykol, mit Phosgen, zyklischen Carbonaten oder Diarylcarbonaten, wie z.B. Diphenylcarbonat, hergestellt werden. Geeignete Polyestercarbonate umfassen allgemeiner Verbindungen, wie z.B. die in US-Patent Nr. 4.430.484 offenbarten.

[0036] Geeignete Polythioether umfassen die Kondensationsprodukte, die durch die Reaktion von Thiodiglykol, allein oder mit anderen Glykolen, Formaldehyd oder Aminoalkoholen erhalten werden. Die erhaltenen Produkte sind in Abhängigkeit von den verwendeten Verbindungen Polythioethergemische, Polythioetherester oder Polythioetheresteramide.

[0037] Geeignete Polyesteramide und Polyamide umfassen beispielsweise die hauptsächlich unverzweigten Kondensate, die aus polybasischen gesättigten und ungesättigten Carbonsäuren oder den Anhydriden davon und mehrwertigen gesättigten oder ungesättigten Aminoalkoholen, Diaminen, Polyaminen und Gemischen davon hergestellt werden.

[0038] Weitere geeignete Hydroxyl-hältige Verbindungen umfassen Polyhydroxylverbindungen, die bereits Urethan- oder Harnstoffgruppen enthalten, wenngleich diese weniger bevorzugt sind. Additionsprodukte von Alkylenoxiden an Formaldehydharze oder Harnstoff-Formaldehyd-Harze sind auch geeignet.

[0039] Polyhydroxylverbindungen, in denen Polyadditionsprodukte oder Polykondensate oder Polymere in fein dispergierter oder gelöster Form vorhanden sind, können gemäß der vorliegenden Erfindung auch eingesetzt werden, vorausgesetzt, dass das Molekulargewicht im Bereich von etwa 400 bis etwa 10.000 liegt. Polyhydroxylverbindungen dieses Typs können beispielsweise durch Polyadditionsreaktionen (z.B. Reaktionen zwischen Polyisocyanaten und Amino-funktionellen Verbindungen) oder Polykondensationsreaktionen (z.B. zwischen Formaldehyd und Phenolen oder Aminen) in situ in den oben angeführten Hydroxyl-hältigen Verbindungen erhalten werden. Geeignete Verbindungen können auch gemäß den US-Patenten Nr. 3.869.413 oder 2.550.860 durch das Mischen einer zuvor hergestellten wässrigen Polymerdispersion mit einer Polyhydroxylverbindung und die darauf folgende Entfernung des Wassers aus dem Gemisch erhalten werden.

[0040] Mit Vinylpolymeren modifizierte Polyhydroxylverbindungen, wie z.B. die durch Polymerisieren von Sty-

rol und Acrylnitril in Gegenwart von Polycarbonatpolyolen erhaltenen (US-Patent Nr. 3.637.909), sind auch für das Verfahren der vorliegenden Erfindung geeignet.

[0041] Allgemeine Erläuterungen in Bezug auf typische Hydroxyl-hältige Verbindungen, die gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, sind beispielsweise in Saunders und Frisch, Polyurethanes – Chemistry and Technology, Interscience Publishers, New York London, Band I, S. 32–42 und 44–54 (1962), sowie Band II, S. 5–6 und 198–199 (1964), und in Vieweg-Höchtlen, Kunststoff-Handbuch, Band VII, S. 45–71, Carl-Hanser-Verlag, München (1966), zu finden.

[0042] Geeignete Isocyanat-reaktive Verbindungen, die Aminogruppen enthalten, umfassen die so genannten Polyether mit Amin-Endgruppen, die primäre oder sekundäre (vorzugsweise primäre) aromatisch oder aliphatisch (vorzugsweise aliphatisch) gebundene Aminogruppen enthalten. Verbindungen, die Amino-Endgruppen enthalten, können auch durch Urethan- oder Estergruppen an die polyetherkette gebunden werden. Diese Polyether mit Amin-Endgruppen können durch ein beliebiges von verschiedenen Verfahren hergestellt werden, die auf dem Gebiet der Erfindung bekannt sind. Polyether mit Amin-Endgruppen können beispielsweise aus Polyhydroxylpolyethern (z.B. Polypropylenglykolether) durch eine Reaktion mit Ammoniak in Gegenwart von Raney-Nickel und Wasserstoff hergestellt werden. Polyoxyalkylenpolyamine können durch eine Reaktion des entsprechenden Polyols mit Ammoniak und Wasserstoff in Gegenwart eines Nickel-, Kupfer- oder Chromkatalysators hergestellt werden. Polyether, die Amino-Endgruppen enthalten, können durch das Hydrieren von cyanoethylierten Polyoxypropylenethern hergestellt werden.

[0043] Relativ hochmolekulare Polyhydroxypolyether, die für die vorliegenden Erfindung geeignet sind, können durch die Reaktion mit Isatosäureanhydrid in die entsprechenden Anthranilsäureester umgewandelt werden. Relativ hochmolekulare Verbindungen, die Amino-Endgruppen aufweisen, können auch durch die Reaktion von Isocyanat-Präpolymeren auf Polyhydroxylpolyether-Basis mit Hydroxyl-hältigen Enaminen, Aldiminen oder Ketiminen und das Hydrolysieren des Reaktionsprodukts erhalten werden.

[0044] Aminopolyether, die durch die Hydrolyse von Verbindungen, die Isocyanat-Endgruppen aufweisen, erhalten werden, sind auch bevorzugte Polyether mit Amin-Endgruppen. Bevorzugte Polyether mit Amin-Endgruppen werden durch die Hydrolyse einer Isocyanatverbindung mit einem Isocyanatgruppen-Gehalt von 0,5 bis 40 Gew.-% hergestellt. Besonders bevorzugte Polyether werden hergestellt, indem zunächst ein Polyether, der zwei bis vier Hydroxylgruppen enthält, mit einem Überschuss an aromatischem Polyisocyanat zur Bildung eines Präpolymers mit Isocyanat-Endgruppen umgesetzt wird und die Isocyanatgruppen dann durch Hydrolyse in Aminogruppen umgewandelt werden.

[0045] Polyether mit Amin-Endgruppen, die in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, sind in vielen Fällen Gemische mit anderen Isocyanat-reaktiven Verbindungen mit dem geeigneten Molekulargewicht. Diese Gemische sollten im Allgemeinen (im statistischen Durchschnitt) zwei bis vier Isocyanat-reaktive Amino-Endgruppen aufweisen.

[0046] Geeignete Vernetzungsmittel oder Kettenverlängerer, die in der Isocyanat-reaktiven Komponente der vorliegenden Erfindung enthalten sein können, weisen im Allgemeinen ein Molekulargewicht von weniger als 399 und eine Funktionalität von etwa 2 bis etwa 6 (vorzugsweise von 2 bis 4) auf. Kettenverlängerer weisen im Allgemeinen eine Funktionalität von etwa 2 auf, und Vernetzungsmittel weisen im Allgemeinen eine Funktionalität von mehr als 2 auf. Solche Verbindungen weisen typischerweise Hydroxylgruppen, Aminogruppen, Thiolgruppen oder eine Kombination davon auf und enthalten im Allgemeinen 2 bis 8 (vorzugsweise 2 bis 4) Isocyanat-reaktive Wasserstoffatome.

[0047] Der Kettenverlängerer und/oder das Vernetzungsmittel ist im Allgemeinen in einer Menge von etwa 1 bis etwa 75 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 10 bis etwa 65 Gew.-%, besonders bevorzugt von etwa 15 bis etwa 55 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Isocyanat-reaktiven Komponente, in der Isocyanat-reaktiven Komponente enthalten.

[0048] Die bevorzugten Hydroxyl-hältigen Kettenverlängerer und Vernetzungsmittel umfassen Glykole und Polyole, wie z.B. 1,2-Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, 1,4- und 2,3-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol, 1-Methyl-1,3-propandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, 1,2,6-Hexantriol, Pentaerythrit, 1,2,4-Butantriol und Trimethylolethan.

[0049] Geeignete Kettenverlängerer umfassen auch Hydroxyl-hältige Polyether mit einem Molekulargewicht von weniger als 399. Geeignete Hydroxyl-hältige Polyether können beispielsweise durch die oben für die hö-

hermolekularen Hydroxy-hältigen Polyether beschriebenen Verfahren hergestellt werden, nur dass niedermolekulare Polyether eingesetzt werden. Glycerin, das propoxyliert und/oder ethoxyliert wurde, um ein Polyol mit einem Molekulargewicht von weniger als 399 herzustellen, ist ein Beispiel. Besonders geeignete Polyether umfassen Polyoxyalkylenpolyetherpolyole, wie z.B. Polyoxyethylendiol, Polyoxypropylendiol, Polyoxybutylendiol und Polytetramethylendiol jeweils mit dem erforderlichen Molekulargewicht.

[0050] Amin-Kettenverlängerer enthalten vorzugsweise ausschließlich aromatisch gebundene primäre oder sekundäre (vorzugsweise primäre) Aminogruppen und vorzugsweise ebenfalls Alkylsubstituenten. Beispiele für solche aromatischen Diamine umfassen 1,4-Diaminobenzol, 2,4- und/oder 2,6-Diaminotoluol, meta-Xyloldiamin, 2,4'- und/oder 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 1-Methyl-3,5-bis(methylthio)-2,4- und/oder -2,6-diaminobenzol, 1,3,5-Triethyl-2,4-diaminobenzol, 1,3,5-Triisopropyl-2,4-diaminobenzol, 1-Methyl-3,5-diethyl-2,4- und/oder -2,6-diaminobenzol, 4,6-Dimethyl-2-ethyl-1,3-diaminobenzol, 3,5,3',5'-Tetraethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 3,5,3',5'-Tetraisopropyl-4,4'-diaminodiphenylmethan und 3,5-Diethyl-3',5'-diisopropyl-4,4'-diaminodiphenylmethan. Bestimmte (cyclo)aliphatische Diamine sind auch geeignet, wenngleich diese im Allgemeinen weniger bevorzugt sind. Ein besonders geeignetes (cyclo)aliphatisches Diamin ist 1,3-Bis(aminomethyl)cyclohexan. Solche Diamine können selbstverständlich auch als Gemische eingesetzt werden.

[0051] Geeignete tertiäre Amin- oder Ammoniumverbindungen, die in der Isocyanatreaktiven Komponente der vorliegenden Erfindung wirksam eingesetzt werden können, umfassen Isocyanat-reaktive tertiäre Aminpolyether, Fettsäureamidoamine, Ammoniumderivate von Fettsäureamidoaminen und Gemische davon.

[0052] Geeignete Katalysatoren umfassen tertiäre Amine und Metallverbindungen, die auf dem Gebiet der Erfindung bekannt sind. Geeignete tertiäre Aminkatalysatoren umfassen Triethylamin, Tributylamin, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, Pentamethyldiethylentriamin und höhere Homologe, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, N-Methyl-N'-(dimethylaminoethyl)piperazin, Bis(dimethylaminoalkyl)piperazine, N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Diethylbenzylamin, Bis(N,N-dimethylaminoethyl)adipat, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-butandiamin, N-Dimethyl-β-phenylethylamin, 1,2-Dimethylimidazol, 2-Methylimidazol, monozyklische und bicyklische Amidine, Bis(dialkylamino)alkylether (US-Patent Nr. 3.330.782) und tertiäre Amine, die Amidgruppen (vorzugsweise Formamidgruppen) aufweisen. Die verwendeten Katalysatoren können auch die bekannten Mannich-Basen von sekundären Aminen (wie z.B. Dimethylamin) und Aldehyden (vorzugsweise Formaldehyd) oder Ketonen (wie z.B. Aceton) und Phenolen sein.

[0053] Geeignete Katalysatoren umfassen auch bestimmte tertiäre Amine, die Isocyanatreaktive Wasserstoffatome enthalten. Beispiele für solche Katalysatoren umfassen Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyldiethanolamin, N-Ethyldiethanolamin, N,N-Dimethylethanolamin, deren Reaktionsprodukte mit Alkylenoxiden (wie z.B. Propylenoxid und/oder Ethylenoxid) und sekundär-tertiäre Amine.

[0054] Weitere geeignete Katalysatoren umfassen Organometallverbindungen, insbesondere Organozinn-, -bismut- und -zinkverbindungen. Geeignete Organozinnverbindungen umfassen jene, die Schwefel enthalten, wie z.B. Dioctylzinnmercaptid, und vorzugsweise Zinn(II)-Salze von Carbonsäuren, wie z.B. Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-ethylhexoat und Zinn(II)-Taurat, sowie Zinn(IV)-Verbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndichlorid, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinnmaleat und Dioctylzinndiacetat. Geeignete Bismutverbindungen umfassen Bismutneodecanoat, Bismutversalat und verschiedene Bismutcarboxylate, die auf dem Gebiet der Erfindung bekannt sind. Geeignete Zinkverbindungen umfassen Zinkneodecanoat und Zinkversalat. Gemischte Metallsalze, die mehr als ein Metall enthalten (wie z.B. Carbonsäuresalze, die Zink und Bismut aufweisen), sind auch geeignete Katalysatoren.

[0055] Beliebige der oben angeführten Katalysatoren können selbstverständlich auch als Gemische eingesetzt werden.

[0056] Der Katalysator ist im Allgemeinen in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 7 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0,5 bis etwa 6 Gew.-%, besonders bevorzugt von etwa 1 bis etwa 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Isocyanat-reaktiven Komponente, in der Isocyanat-reaktiven Komponente enthalten.

[0057] Geeignete Treibmittel zur Verwendung bei der Herstellung der Polyurethan-Schaumstoffe umfassen Wasser und/oder leicht flüchtige organische Substanzen. Organische Treibmittel umfassen Aceton, Ethylacetat, Methanol, Ethanol, Kohlenwasserstoffe mit niedrigem Siedepunkt (wie z.B. Butan, Hexan oder Heptan) oder Fluorkohlenstoffe, Chlorfluorkohlenstoffe, Chlorfluorkohlenwasserstoffe oder andere Halogen-substituierte Alkane (wie z.B. Methylchlorid, Chloroform, Ethylenchlorid, Vinylidenchlorid, Monofluortrichlormethan,

Chlordifluormethan und Dichlordifluormethan), Diethylether oder Carbonsäuren (wie z.B. Milchsäure, Zitronensäure und Malonsäure) sowie Kohlendioxid, das durch die Hydrolyse von Isocyanatgruppen gebildet wird. Eine Treibwirkung kann auch durch den Zusatz von Verbindungen erzielt werden, die sich bei höheren Temperaturen als Raumtemperatur zersetzen und dabei Gase, wie z.B. Stickstoff (beispielsweise Azo-Verbindungen, wie z.B. Azoisobutyronitril) oder Kohlendioxid (wie z.B. Dimethyldicarbonat), abgeben.

[0058] Das Treibmittel ist im Allgemeinen in einer Menge von etwa 0,05 bis 7 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0,1 bis etwa 6 Gew.-%, besonders bevorzugt von etwa 0,5 bis etwa 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Isocyanat-reaktiven Komponente, in der Isocyanat-reaktiven Komponente enthalten.

[0059] Weitere Additive, die gegebenenfalls in der Isocyanat-reaktiven Komponente der vorliegenden Erfindung enthalten sein können, umfassen beispielsweise Flammenhemmstoffe, interne Formtrennmittel, Tenside, Säurefänger, Wasserfänger, Zellregulationsmittel, Pigmente, Farbstoffe, UV-Stabilisatoren, Weichmacher, fungistatische oder bakterio-statische Substanzen und Füllstoffe.

[0060] Geeignete Flammenhemmstoffe (die, gemäß der Verwendung der Bezeichnung hierin, auch Rauchunterdrückungsmittel und andere bekannte Verbrennungsmodifikatoren umfassen) umfassen Phosphonate, Phosphite und Phosphate (wie z.B. Dimethylmethylphosphonat, Ammoniumpolyphosphat und verschiedene zyklische Phosphat- und Phosphonatester, die auf dem Gebiet der Erfindung bekannt sind), Halogen-hältige Verbindungen, die auf dem Gebiet der Erfindung bekannt sind (wie z.B. bromierter Diphenylether und andere bromierte aromatische Verbindungen); Melamin, Antimonoxide (wie z.B. Antimonpentoxid und Antimontrioxid); Zinkverbindungen (wie z.B. verschiedene bekannte Zinkborste); Aluminiumverbindungen (wie z.B. Aluminiumoxidtrihydrat); sowie Magnesiumverbindungen (wie z.B. Magnesiumhydroxid).

[0061] Interne Formtrennmittel sind Verbindungen, die zu den reaktiven Komponenten der Isocyanat-Additionsreaktion zugesetzt werden, gewöhnlicherweise zu der Isocyanatreaktiven Komponente, um die Entfernung eines Polyurethanprodukts aus einer Form zu erleichtern. Für die vorliegende Erfindung geeignete interne Formtrennmittel umfassen jene, die zumindest teilweise auf Fettsäureestern basieren (z.B. US-Patente Nr. 3.726.952, 3.925.527, 4.058.492, 4.098.731, 4.201.847, 4.254.228, 4.868.224 und 4.954.537); Metall- und/oder Aminsalze von Carbonsäuren, Amidocarbonsäuren, Phosphor-hältigen Säuren oder Bor-hältigen Säuren (z.B. US-Patente Nr. 4.519.965, 4.581.386, 4.585.803, 4.876.019 und 4.895.879); Polysiloxane (z.B. US-Patent Nr. 4.504.313); Amidine (z.B. US-Patente Nr. 4.764.540, 4.789.688 und 4.847.307); Harze, die durch die Reaktion von Isocyanat-Präpolymeren und einer Polyamin-Polyimin-Komponente hergestellt werden (z.B. US-Patent Nr. 5.198.508) und neutralisierte Ester, die aus bestimmten Tetrahydroxyverbindungen mit Amin-Beginngruppen hergestellt werden, die in US-Patent Nr. 5.208.268 beschrieben werden.

[0062] Tenside (oder oberflächenaktive Wirkstoffe) umfassen Emulgatoren und Schaumstabilisatoren. Beispiele für geeignete Tenside umfassen beliebige von mehreren Silicontensiden, die auf dem Gebiet der Erfindung bekannt sind (umfassend z.B. jene die im Handel von Dow Corning Corporation, Union Carbide Chemical and Plastics Co., Inc., und Rhein Chemie Corporation bezogen werden können), sowie verschiedene Aminsalze von Fettsäuren (wie z.B. Diethylaminoleat oder Diethanolaminstearat) und Natriumsalze von Ricinusölsäuren.

[0063] Säurefänger sind Verbindungen, die die Azidität und Wasserkonzentration der Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung steuern. Bevorzugte Säurefänger umfassen verschiedene Orthoester (wie z.B. Trimethylorthoformiat), Carbodiimide (wie z.B. 2,2',6,6'-Tetraisopropyldiphenylcarbodiimid, als STABOXAL I und STABOXAL P von Rhein Chemie Corp. erhältlich) und Epoxide (wie z.B. 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexylcarboxylat, erhältlich als ERL-4221 von Union Carbide).

[0064] Wasserfänger (oder Feuchtigkeitsfänger) sind Verbindungen, die in den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung einen geringen Wassergehalt aufrechterhalten. Geeignete Wasserfänger sind beispielsweise in den US-Patenten Nr. 3.755.222 und 4.685.618 beschrieben. Beispiele für geeignete Wasserfänger umfassen Alkalialuminosilicate (als BAYLITH L, BAYLITH T und BAYLITH W in Pulver- oder Pastenform von Bayer AG, Deutschland erhältlich) und chemisch reagierende Wasserfänger (wie z.B. ZOLDINE MS-Plus von Angus Chemical Company).

[0065] Bekannte Füllstoffe und/oder verstärkende Substanzen, wie z.B. Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Calciumsilicat, Tonerden, Kieselgur, gemahlene Kreide, Glimmer und insbesondere Glasfasern, Flüssigkristallfasern, Glasplättchen, Glasbälle, Mikrokügelchen, Aramidfasern und Kohlenstofffasern, sind auch geeignet.

[0066] Die lagerstabilen Isocyanat-reaktiven Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können durch das Mischen der einzelnen Komponenten in beliebiger Reihenfolge hergestellt werden, werden aber vorzugsweise durch die Kombination der Basispolyole zuerst und die darauf folgende Zugabe von Katalysator, Treibmittel, Füllstoff etc. zu dem Polyolgemisch hergestellt.

[0067] Die Isocyanat-reaktiven Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung verschiedener Produkte auf Urethan-Basis durch Reaktioninjektionsformen ("RIM") eingesetzt werden. Wie hierin verwendet bezieht sich die Bezeichnung "Polyurethan" auch auf Polyharnstoffe und Polurethan-Polyharnstoff-Hybride.

[0068] Bei der Herstellung von Polyurethanen gemäß der vorliegenden Erfindung durch Isocyanat-Additionsreaktion wird die Isocyanat-reaktive Komponente mit einem organischen Polyisocyanat reagieren gelassen. Geeignete Polyisocyanate sind auf dem Gebiet der Erfindung bekannt. Geeignete Polyisocyanate können nicht modifizierte Isocyanate, modifizierte Polyisocyanate oder Isocyanat-Präpolymere sein. Geeignete organische Polyisocyanate umfassen aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterozyklische Polyisocyanate des Typs, der beispielsweise von W. Siefken, in: Justus Liebigs Annalen der Chemie 562, S. 75 bis 136, beschrieben ist. Beispiele solcher Isocyanate umfassen die mit der Formel



worin n eine Zahl von 2 bis etwa 5 (vorzugsweise 2 bis 3) und Q eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 bis etwa 18 (vorzugsweise 6 bis 10) Kohlenstoffatomen, eine cycloaliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 4 bis etwa 15 (vorzugsweise 5 bis 10) Kohlenstoffatomen, eine araliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 8 bis 15 (vorzugsweise 8 bis 13) Kohlenstoffatomen oder eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 6 bis etwa 15 (vorzugsweise 6 bis 13) Kohlenstoffatomen ist. Beispiele für geeignete Isocyanate umfassen Ethylendiisocyanat; 1,4-Tetramethylendiisocyanat; 1,6-Hexamethylendiisocyanat; 1,12-Dodecandiisocyanat; Cyclobutan-1,3-diisocyanat; Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat und Gemische dieser Isomere; 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan ("Isophorondiisocyanat"); 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluoldiisocyanat und Gemische dieser Isomere; Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat ("hydriertes MDI" oder "HMDI"); 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat; 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat und Gemische dieser Isomere ("TDI"); Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat ("MDI"); Naphthylen-1,5-diisocyanat; Triphenylmethan-4,4',4"-tiisocyanat; Polyphenylpolymethylenpolyisocyanate des Typs, der durch das Kondensieren von Anilin mit Formaldehyd gefolgt von Phosgenieren erhalten werden kann ("rohes MDI"); Norbornandiisocyanate; m- und p-Isocyanatophenylsulfonylisocyanate; perchlorierte Arylpolyisocyanate; modifizierte Polyisocyanate, die Carbodiimidgruppen enthalten; modifizierte Polyisocyanate, die Urethangruppen aufweisen; modifizierte Polyisocyanate, die Allophanatgruppen aufweisen; modifizierte Polyisocyanate, die Isocyanuratgruppen aufweisen; modifizierte Polyisocyanate, die Harnstoffgruppen aufweisen; Polyisocyanate, die Biuretgruppen aufweisen; Polyisocyanate, die durch Telomerisierungsreaktionen erhalten werden; Polyisocyanate, die Estergruppen aufweisen; Reaktionsprodukte der oben genannten Isocyanate mit Acetalen; sowie Polyisocyanathältige polymere Fettsäuregruppen. Es ist auch möglich, die Isocyanat-hältigen Destillationsrückstände zu verwenden, die bei der Herstellung von Isocyanaten im kommerziellen Maßstab anfallen, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren der oben angeführten Polyisocyanate. Es ist ebenfalls möglich, Gemische der oben beschriebenen Polyisocyanate einzusetzen.

[0069] Im Allgemeinen ist es zu bevorzugen, leicht verfügbare Polyisocyanate zu verwenden, wie z.B. 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanate und Gemische dieser Isomere ("TDI"); Polyphenylpolymethylenpolyisocyanate des Typs, der durch das Kondensieren von Anilin mit Formaldehyd und anschließendes Phosgenieren erhalten wird ("rohes MDI"); sowie Polyisocyanate, die Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweist ("modifizierte Polyisocyanate").

[0070] Selbstverständlich ist es auch möglich, Isocyanat-Präpolymere zu verwenden, die durch die Reaktion eines beliebigen der oben genannten Polyisocyanate mit einer substöchiometrischen Menge eines Isocyanat-reaktiven Verbindungen hergestellt werden.

[0071] Maschinen, die für das Durchführen des RIM-Verfahrens der vorliegenden Erfindung nützlich sind, sind Fachleuten auf dem Gebiet der Erfindung bekannt und im Handel bei Hennecke, Krauss-Maffei Corporation und Cannon, Inc., erhältlich sind.

[0072] Wenn eine Reaktion einer Isocyanat-reaktiven Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung mit einem Isocyanat durchgeführt wird, sollte die Menge der Isocyanat-Komponente vorzugsweise so gewählt

werden, dass der Isocyanat-Index 80 bis 130, vorzugsweise 90 bis 120, besonders bevorzugt 100 bis 120, beträgt. Mit "Isocyanat-Index" ist der Quotient der Anzahl der Isocyanatgruppen dividiert durch die Anzahl der Isocyanat-reaktiven Gruppen, multipliziert mit 100, gemeint.

[0073] Geformte Schaumstoffe werden unter Einsatz der Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung durch ein RIM-Verfahren hergestellt. In RIM-Verfahren werden im Allgemeinen zwei getrennte Ströme innig gemischt und in der Folge in eine geeignete Form gefüllt. Der erste Strom ist im Allgemeinen die Isocyanat-Komponente, und der zweite Strom ist typischerweise die Isocyanat-reaktive Komponente. Der Katalysator, das Treibmittel und weitere Additive sind typischerweise in der Isocyanatreaktiven Komponente enthalten. Es können jedoch auch mehr als zwei Ströme in solchen Verfahren eingesetzt werden. Geeignete Formmaterialien umfassen Metalle (z.B. Aluminium oder Stahl) oder Kunststoffe (z.B. ungesättigtes Polyesterharz oder Epoxidharz). In der Form schäumt das aufschäumbare Reaktionsgemisch zur Bildung des Formprodukts.

[0074] Bei der Herstellung der geschlossenzelligen Polyurethan-Hartschaumstoffe gemäß der vorliegenden Erfindung umfassen bevorzugte Isocyanat-reaktive Zusammensetzungen: (1) 0,5 bis 30 Gew.-% (noch bevorzugter 5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%) geblasenes Öl auf biologischer Basis; (2) 5 bis 80 Gew.-% (noch bevorzugter 5 bis 60 Gew.-%) eines Polyetherpolyols mit einem Molekulargewicht von zumindest 400; (3) 1 bis 75 Gew.-% (noch bevorzugter 10 bis 65 Gew.-%) eines Kettenverlängerers oder Vernetzungsmittels; (4) 0,05 bis 7 Gew.-% (noch bevorzugter 0,1 bis 6 Gew.-%) eines Treibmittels; und (5) 0,01 bis 7 Gew.-% (noch bevorzugter 0,5 bis 6 Gew.-%) eines Katalysators, wobei alle Mengen auf die Gesamtmenge des in der Isocyanat-reaktiven Komponente vorhandenen Materials bezogen sind. Weitere fakultative Additive werden, wenn sie verwendet werden, im Allgemeinen in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Isocyanat-reaktiven Komponente, eingesetzt.

[0075] Die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellten Polyurethan-Schaumstoffe sind Hartschaumstoffe mit einem Gehalt an geschlossenen Zellen von zumindest 90%, vorzugsweise von zumindest 95%, besonders bevorzugt von etwa 100%. Diese Hartschaumstoffe weisen eine Dichte von 0,128 bis 0,88 g/m³ (8 bis 55 lb/ft³), vorzugsweise von 0,24 bis 0,88 g/m³ (15 bis 55), besonders bevorzugt von 0,40 bis 0,72 g/m³ (25 bis 45), auf. Diese Schaumstoffe weisen eine Shore-D-Härte von zumindest 40, vorzugsweise von 50 bis 75, auf. Die Wärmedurchbiegungswerte für gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellte Schaumstoffe sind zumindest etwas besser als die von unter Einsatz traditioneller Polyetherpolyole hergestellten Schaumstoffe, im Allgemeinen jedoch wesentlich besser als die Wärmedurchbiegungswerte für herkömmliche Schaumstoffe, die nur aus Polyetherpolyolen hergestellt wurden. Auf ähnliche Weise ist die Formbeständigkeitstemperatur für gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellte Schaumstoffe zumindest genauso hoch wie, jedoch im Allgemeinen höher als die für nur mit herkömmlichen Polyetherpolyolen hergestellten Schaumstoffe. Die weiteren physikalischen Eigenschaften der gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellten Schaumstoffe sind mit jenen von nur mit herkömmlichen Polyetherpolyolen hergestellten Hartschaumstoffen vergleichbar.

[0076] Die Verbesserung in Bezug auf die Wärmedurchbiegung und die Formbeständigkeitstemperatur in den gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellten geschlossenzelligen Polyurethan-Hartschaumstoffen wurde nicht erzielt, wenn die in der vorliegenden Erfindung eingesetzten Polyole auf biologischer Basis zusätzlich zu oder als teilweiser Ersatz für in der Herstellung von Polyurethanelastomeren verwendete herkömmliche Polyether-Polyole eingesetzt wurden.

[0077] Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Veranschaulichung von Details in Bezug auf die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen. Die Erfindung, die in der vorhergehenden Offenbarung erläutert wird, wird durch diese Beispiele weder in Bezug auf ihre Lehre noch auf ihren Umfang eingeschränkt. Fachleuten auf dem Gebiet der Erfindung ist klar, dass zur Herstellung dieser Zusammensetzungen bestimmte Herstellungsverfahren eingesetzt werden können. Wenn nicht anders angegeben sind alle Temperaturen in Grad Celsius angegeben, und alle Teile und Prozentangaben entsprechen Gewichtsteilen bzw. Gewichtsprozent.

BEISPIELE

[0078] Folgende Ausgangsmaterialien wurden in den Beispielen eingesetzt.

POLYOL A (PA)	ein polymerisiertes Sojaöl mit einer Hydroxylfunktionalität von 1,8, einer Hydroxylzahl von 51,8 und einem Äquivalentgewicht von 1100, das im Handel unter dem Namen SoyOyl P38.05 (geruchsarm) von Urethane Soy Systems Co., Inc., erhältlich ist
POLYOL B (PB)	ein polymerisiertes Sojaöl mit einer Hydroxylfunktionalität von 3, einer Hydroxylzahl von 174 und einem Äquivalentgewicht von 322, das im Handel unter dem Namen SoyOyl P38.GC5 von Urethane Soy Systems Co., Inc., erhältlich ist
POLYOL C (PC)	ein polymerisiertes Sojaöl mit einer Hydroxylfunktionalität von 3,4, einer Hydroxylzahl von 65,8 und einem Äquivalentgewicht von 850, das im Handel unter dem Namen SoyOyl P56.05 von Urethane Soy Systems Co., Inc., erhältlich ist
POLYOL D (PD)	Polyether aus Propylenoxid und Ethylenoxid (83 Gew.-% Propylenoxid und 17 Gew.-% Ethylenoxid) mit Glycerin-Beginngruppen mit einer Hydroxylzahl von 28 und einer Funktionalität von 3.
POLYOL E (PE)	Polyether aus Propylenoxid mit Glycerin-Beginngruppen mit einer Funktionalität von 3 und einer Hydroxylzahl von 1050 (Molekulargewicht: etwa 160)
KATALYSATOR A (CA)	N,N-Dimethylcyclohexylamin (als POLYCAT 8 bei Air Products & Chemicals, Inc., erhältlich)
KATALYSATOR B (CB)	Glykolsäuresalz von Tetraethylendiamin und 1,1-Dibutylzinndiacetat (als DABCO DC-2 von Air Products & Chemicals, Inc., erhältlich)
LA	Milchsäure
TENSID (SF)	Silicontensid, als Dow Corning 193 bei Dow Corning Corporation erhältlich
TREIBMITTEL (BA)	Wasser
PU-1748 (PU)	ein quaternäres Ammoniumsalz des Amids von Tallöl und N,N'-Dimethyl-1,3-diaminpropan.
ISOCYANAT A (IA)	polymeres Diphenylmethandiisocyanat mit einem NCO-Gehalt von 31,5 Gew.-%, das im Handel unter dem Namen Mondur MR bei Bayer Corporation erhältlich ist
ISOCYANAT (IB)	modifiziertes Diphenylmethandiisocyanat mit einem NCO-Gehalt von 27 Gew.-%, das unter dem Namen Mondur 486 bei Bayer Corporation erhältlich ist

[0079] Die Eigenschaften der in den Beispielen hergestellten und in den Tabellen 2, 4, 6, 7, 8 und 9 angeführten geschlossenzelligen Polyurethan-Hartschaumstoffe sind folgende:

TH	Dicke	Gemessen (in cm (Zoll) angegeben)
D	Dichte	Gemäß ASTM D 3574 bestimmt (in kg/m ³ (lb/ft ³) angegeben)
CCC	Gehalt an geschlossenen Zellen	(in % angegeben)
SD1	Härte, Shore D	Gemäß ASTM D 2240 bestimmt, 1 s
SD5	Härte, Shore D	Gemäß ASTM D 2240 bestimmt, 5 s
CI	Charpy-Schlag	Gemäß modifiziertem ASTM D 256 bestimmt, wobei die Probe auf einer 0,5 Zoll großen Probefläche einem Schlag unterzogen wurde (in kJ/m ² (ft-lb/in ²) angegeben)
FM	Biegemodul	Gemäß ASTM D 790 bestimmt (in kPa (psi) × 10 angegeben)
FS	Biegefestigkeit	Gemäß ASTM D 790 bestimmt (in kPa (psi) angegeben)
TS	Zugfestigkeit	Gemäß ASTM D 412 bestimmt (in kPa (psi) angegeben)
E	Dehnung	Gemäß ASTM D 412 bestimmt (in % angegeben)
HDT	Wärmeformbeständigkeit	Gemäß ASTM D 648 bestimmt Temperatur bei 66 psi (in °C angegeben)
CS	Druckfestigkeit	Gemäß ASTM D 695 bei 25% bestimmt (in kPa (psi) angegeben)
IZU	Izod, ungekerbt	Gemäß ASTM D 256 bestimmt (in J/m (ft-lb/in) angegeben)
HSPC	Hochgeschwindigkeit, 5 mph	Gemäß ASTM D 3763 bestimmt Durchschlag bei Sprung (in J (ft-lb) angegeben)
HSPP	Hochgeschwindigkeit, 5 mph	Gemäß ASTM D 3763 bestimmt Durchschlag bei Spitze (in g (lb) angegeben)
HS	Wärmedurchbiegung, 1 h, 250°F	Gemäß ASTM D 3769 bestimmt (in mm angegeben)
CTE121	Wärmeausdehnungskoeffizient	Gemäß ASTM D696 bei 121°C bestimmt (in cm/cm/°C (in/in/°C) × 10 ⁻⁶ angegeben)
CTE70	Wärmeausdehnungskoeffizient	Gemäß ASTM D696 bei 70°C bestimmt (in cm/cm/°C (in/in/°C) × 10 ⁻⁶ angegeben)
CTE-40	Wärmeausdehnungskoeffizient	Gemäß ASTM D696 bei -40°C bestimmt (in cm/cm/°C (in/in/°C) × 10 ⁻⁶ angegeben)

Beispiel 1–9

[0080] Es wurde eine Isocyanat-reaktive Komponente aus den in Tabelle 1 angeführten Materialien in den in Tabelle 1 in Gewichtsteilen angegebenen Mengen hergestellt. Diese Isocyanat-reaktive Komponente wurde dann unter Einsatz einer Cannon-HE-120-RIM-Vorrichtung mit ISOCYANAT B in einer Menge umgesetzt, so dass der Isocyanat-Index 110 betrug. Das Reaktionsgemisch wurde in eine auf 60–77°C erhitzte Aluminiumplattenform gefüllt. Die Eigenschaften des Formgegenstands sind in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 1

Material	Bsp.1	Bsp.2	Bsp.3	Bsp.4	Bsp.5	Bsp.6	Bsp.7	Bsp.8	Bsp.9
PD	55	55	55	55	55	55	55	55	55
PE	45	45	45	45	45	45	45	45	45
SF	3	3	3	3	3	3	3	3	3
PU	6	6	6	6	6	6	6	6	6
BA	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
PA	–	1	5	10	30	–	–	–	–
PC	–	–	–	–	–	1	5	10	30
LA	3	3	3	3	3	3	3	3	3
CA	4	4	4	4	4	4	4	4	4
CB	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Tabelle 2

Test	Bsp.1	Bsp.2	Bsp.3	Bsp.4	Bsp.5	Bsp.6	Bsp.7	Bsp.8	Bsp.9
TH	0,635 (0,25)	0,635 (0,25)	0,635 (0,25)	0,635 (0,25)	0,635 (0,25)	0,635 (0,25)	0,635 (0,25)	0,635 (0,25)	0,635 (0,25)
D	744 (46,4)	729 (45,5)	729 (45,5)	724 (45,2)	707 (44,1)	726 (45,3)	724 (45,2)	708 (44,2)	708 (44,2)
SD1	69	71	70	69	66	72	72	71	68
SD5	69	70	69	69	65	71	72	71	68
CI	17 (8,1)	27 (13)	25 (11,8)	23 (10,9)	25 (11,7)	24 (11,4)	21 (9,8)	22 (10,4)	29 (13,7)
FM	110785 (16068)	111337 (16148)	106634 (15466)	108537 (15742)	75636 (10970)	111571 (16182)	106110 (15390)	101174 (14674)	80021 (11606)
FS	38376 (5566)	39417 (5717)	38424 (5573)	38204 (5541)	28544 (4140)	40190 (5829)	39555 (5737)	36515 (5296)	28806 (4178)
TS	20960 (3040)	21856 (3170)	21381 (1301)	20801 (3017)	16927 (2455)	20836 (3022)	19526 (2832)	20388 (2957)	17395 (2523)
E	8,44	9,36	9,08	8,36	10,08	6,12	6,28	9	12,02
HDT	57,8	56,5	57,6	57,3	54,3	58,5	57,2	55,2	53,7
CS	31502 (4569)	15644 (2269)	31226 (4529)	29082 (4218)	26338 (3820)	30744 (4459)	31254 (4533)	28406 (4120)	27096 (3930)
CCC	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90

[0081] Diese Beispiele veranschaulichen die einfache Zugabe von geblasenem Sojaöl zu einem Polyurethan-bildenden Reaktionsgemisch, das durch ein RIM-Verfahren verarbeitet wird, ohne Modifikation, wobei das Polyurethan-bildende Reaktionsgemisch keinen wesentlichen Vorteil in Bezug auf die physikalischen Eigenschaften des Polyurethan-Schaumstoffs bietet, aber diese auch nicht beeinträchtigt. Da ein solches System aufgrund der Kosten des zugesetzten geblasenen Sojaöls teurer wäre, ohne dass es aufgrund der Eliminierung eines teureren Materials aus der Isocyanatreaktiven Komponente zu Einsparungen kommen würde, hätte ein Verfahren, bei dem geblasenes Sojaöl lediglich zu einem bestehenden System zugesetzt wird keine kommerziellen Vorteile.

Beispiele 10–18

[0082] Es wurde eine Isocyanat-reaktive Komponente aus den in Tabelle 3 angeführten Materialien in den in der Tabelle in Gewichtsteilen angegebenen Mengen hergestellt. Diese Isocyanat-reaktive Komponente wurde dann unter Einsatz einer Cannon-HE-120-RIM-Vorrichtung mit ISOCYANAT B in einer Menge umgesetzt, so

dass der Isocyanat-Index 110 betrug. Das Reaktionsgemisch wurde in eine Aluminiumplattenform gefüllt. Die Eigenschaften des Formgegenstands sind in Tabelle 4 angeführt.

Tabelle 3

Material	Bsp.10	Bsp.11	Bsp.12	Bsp.13	Bsp.14	Bsp.15	Bsp.16	Bsp.17	Bsp.18
PD	55	55	55	55	55	55	55	55	55
PE	45	30	20	10	–	45	45	45	45
SF	3	3	3	3	3	3	3	3	3
PU	6	6	6	6	6	6	6	6	6
BA	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
PA	–	15	25	35	45	–	–	–	–
PB	–	–	–	–	–	1	5	10	30
LA	3	3	3	3	3	3	3	3	3
CA	4	4	4	4	4	4	4	4	4
CB	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Tabelle 4

Test	Bsp.10	Bsp.11	Bsp.12	Bsp.13	Bsp.14	Bsp.15	Bsp.16	Bsp.17	Bsp.18
TH	0,635 (0,25)	0,635 (0,25)	0,635 (0,25)	0,635 (0,25)	0,635 (0,25)	0,635 (0,25)	0,635 (0,25)	0,635 (0,25)	0,635 (0,25)
D	427 (45,4)	713 (44,5)	724 (45,2)	726 (45,3)	739 (46,1)	731 (45,6)	737 (46,0)	723 (45,1)	726 (45,3)
SD1	76	75	70	73	69	75	75	75	74
SD5	74	72	69	71	67	72	73	72	71
CI	21 (10,1)	26 (12,2)	27 (12,7)	17 (8,3)	11 (5)	22 (10,3)	25 (11,8)	30 (14,1)	30 (14,1)
FM	126788 (18389)	123051 (17847)	120955 (17543)	118259 (17152)	103339 (14988)	123175 (17865)	119073 (17270)	112702 (16346)	93203 (13518)
FS	43141 (6257)	43540 (6315)	41982 (6089)	41127 (5965)	25249 (3662)	43927 (6371)	42099 (6106)	39955 (5795)	33164 (4810)
TS	22980 (3333)	22642 (3284)	22415 (3251)	21519 (3121)	14582 (2115)	24463 (3548)	23815 (3454)	23525 (3412)	19795 (2871)
E	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CS	30847 (4474)	30875 (4478)	31599 (4583)	30923 (4485)	30054 (4359)	34667 (5028)	33667 (4883)	32102 (4656)	28979 (4203)
CCC	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90

[0083] Diese Beispiele veranschaulichen Systeme, in denen ein Teil eines teureren Polyols in dem Polyurethan-bildenden Reaktionsgemisch durch das geblasene Sojaöl in verschiedenen Mengen ersetzt wird. Aus den Tabellen geht hervor, dass die physikalischen Eigenschaften des Polyurethan-Schaumstoffs nicht beeinträchtigt wurden, wenn bis zu etwa 30 Gew.-% Polyol durch geblasenes Sojaöl ersetzt wurden. Polyurethan-bildende Reaktionsgemische, in denen bis zu etwa 30 Gew.-% des teureren Polyols durch geblasenes Sojaöl ersetzt wurden, hätten demnach einen kommerziellen Vorteil, da die physikalischen Eigenschaften des Schaumstoffs bei Verwendung eines kostengünstigeren und umweltfreundlicheren Reaktionsgemischs (d.h. ein Gemisch, in dem ein wesentlicher Teil des Polyetherpolyols durch geblasenes Sojaöl ersetzt wird) nicht beeinträchtigt werden.

Beispiele 19–30

[0084] Es wurde eine Isocyanat-reaktive Komponente aus den in Tabelle 5 angeführten Materialien in den in der Tabelle 5 in Gewichtsteilen angegebenen Mengen hergestellt. Diese Isocyanat-reaktive Komponente wurde dann unter Einsatz einer Cannon-HE-120-RIM-Vorrichtung mit ISOCYANAT A in einer Menge umgesetzt, so dass der Isocyanat-Index 110 betrug. Das Reaktionsgemisch wurde in eine Aluminiumplattenform gefüllt. Die Eigenschaften des Formgegenstands sind in Tabelle 6 angeführt.

Tabelle 5

Material	PD	PE	SF	PU	CB	PA	LA	CA	BA
Bsp.19	55	45	3	6	0,2	–	3	4	0,7
Bsp.20	55	45	3	6	0,2	–	3	4	0,7
Bsp.21	55	45	3	6	0,2	–	3	4	0,7
Bsp.22	55	45	3	6	0,2	–	3	4	0,7
Bsp.23	55	33	3	6	0,2	12	3	4	0,7
Bsp.24	55	33	3	6	0,2	12	3	4	0,7
Bsp.25	55	33	3	6	0,2	12	3	4	0,7
Bsp.26	55	33	3	6	0,2	12	3	4	0,7
Bsp.27	55	22	3	6	0,2	23	3	4	0,7
Bsp.28	55	22	3	6	0,2	23	3	4	0,7
Bsp.29	55	22	3	6	0,2	23	3	4	0,7
Bsp.30	55	22	3	6	0,2	23	3	4	0,7

Tabelle 6

Test	D	SD1	SD5	FM	FS	TS	E	CI
Bsp.19	473 (29,53)	57	55	61922 (8981)	20657 (2996)	11652 (1690)	8,6	15 (6,9)
Bsp.20	547 (34,14)	61	68	76511 (11097)	26173 (3796)	14534 (2108)	9,1	20 (9,6)
Bsp.21	623 (38,91)	67	65	99353 (14410)	34446 (4996)	20533 (2978)	7,9	21 (10,1)
Bsp.22	692 (43,20)	75	71	111992 (16243)	39714 (5760)	23615 (3425)	8,2	20 (9,5)
Bsp.23	480 (29,98)	61	57	62260 (9030)	20733 (3007)	10887 (1579)	7,2	14 (6,5)
Bsp.24	568 (35,44)	65	61	76442 (11087)	26317 (3817)	16030 (2325)	7,9	18 (8,8)
Bsp.25	599 (37,42)	72	68	85357 (12380)	31930 (4631)	17292 (2508)	8,6	21 (10,1)
Bsp.26	700 (43,72)	74	72	98892 (14343)	36928 (5356)	23277 (3376)	7,6	21 (9,9)
Bsp.27	464 (28,96)	58	55	65417 (9488)	21684 (3145)	11363 (1648)	7,9	13 (6)
Bsp.28	565 (35,28)	65	62	79752 (11567)	26607 (3859)	13948 (2023)	8,1	17 (8,2)
Bsp.29	633 (39,50)	70	67	95630 (13870)	32916 (4774)	17437 (2529)	8,1	23 (11,1)
Bsp.30	693 (43,27)	70	67	113095 (16403)	39369 (5710)	20953 (3039)	7,3	24 (11,5)

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Test	IZU	HSPC	HSPP	HDT	HS	CTE 121	CTE 70	CTE -40	CS	CCC
Bsp.19	78 (1,47)	1,6 (1,2)	3,8 (2,8)	80,3	3,5	80,2	75,73	69,27	13594 (1973)	>90
Bsp.20	91 (1,7)	2,0 (1,5)	7,1 (5,2)	97,8	4,17	99,4	92,22	81,96	18128 (2631)	>90
Bsp.21	123 (2,3)	2,7 (2,0)	6,6 (4,9)	99,7	2,67	95,7	88,30	76,77	24990 (3627)	>90
Bsp.22	117 (2,2)	2,7 (2,0)	9,8 (7,2)	104,6	2,33	103,9	93,75	79,27	31239 (4534)	>90
Bsp.23	69 (1,3)	1,5 (1,1)	3,5 (2,6)	82,5	3,67	110,9	96,77	76,53	13339 (1936)	>90
Bsp.24	96 (1,8)	2,0 (1,5)	5,3 (3,9)	89,9	3,33	83,8	82,43	80,52	19072 (2768)	>90
Bsp.25	91 (1,7)	2,2 (1,6)	5,2 (3,8)	99,0	1,67	78,3	79,99	82,38	24832 (3604)	>90
Bsp.26	144 (2,7)	2,3 (1,7)	7,2 (5,3)	106,3	1,67	103,0	93,46	79,77	32569 (4727)	>90
Bsp.27	67 (1,2)	1,4 (1,0)	2,3 (1,7)	108,1	0,67	69,0	70,1	72,35	13325 (1934)	>90
Bsp.28	75 (1,4)	1,9 (1,4)	3,9 (2,9)	108,8	0,17	72,2	74,03	77,77	18941 (2749)	>90
Bsp.29	85 (1,6)	2,6 (1,9)	5,3 (3,9)	112,0	1,33	90,5	84,6	72,7	25038 (3634)	>90
Bsp.30	139 (2,6)	3,0 (2,2)	5,6 (4,1)	104,2	0,83	101,1	93,63	78,73	31019 (4502)	>90

[0085] Diese Beispiele veranschaulichen aus Schaumstoff-bildenden Gemischen hergeseellte Polyurethan-Schaumstoffe, wobei: (1) kein geblasenes Sojaöl in der Isocyanatreaktiven Komponente enthalten war (Beispiele 19–22); (2) etwa 25% des niedermolekularen Polyetherpolyols durch geblasenes Sojaöl ersetzt wur-

den (Beispiele 23–26) und (3) etwa 50% des niedermolekularen Polyetherpolyols durch geblasenes Sojaöl ersetzt wurden (Beispiele 27–30). Platten mit verschiedenen Dichten wurden aus jedem dieser Gemische hergestellt.

[0086] Aus den in Tabelle 6 angeführten Daten geht hervor, dass die Wärmedurchbiegung und die Wärmeformbeständigkeitstemperatur der gemäß der vorliegenden Erfindung (d.h. mit geblasenem Sojaöl in der Isocyanat-reaktiven Komponente) hergestellten Platten deutlich besser waren als bei den Platten, die eine vergleichbare Dichte aufwiesen und nicht aus einer Isocyanat-reaktiven Komponente mit geblasenem Sojaöl hergestellt worden waren. Die anderen physikalischen Eigenschaften der getesteten Platten waren ähnlich. Die Vorteile, die sich aus dem Ersetzen eines Teils des herkömmlichen Polyetherpolyols durch geblasenes Sojaöl ergaben, waren bei allen Dichten zu erkennen.

Beispiele 31–42

[0087] Die in Tabelle 5 beschriebenen Isocyanat-reaktiven Zusammensetzungen wurden unter Einsatz einer Cannon-HE-120-RIM-Vorrichtung auch mit ISOCYANAT B in einer Menge umgesetzt, so dass der Isocyanat-Index 110 betrug. Das Reaktionsgemisch wurde in eine Aluminiumplattenform gefüllt. Die Eigenschaften der Formgegenstände sind in Tabelle 7 angeführt.

Tabelle 7

Test	Polyol	D	SD1	SD5	FM	FS	TS	E	CI
Bsp.31	Bsp.19	481 (30)	58	56	60481 (8772)	15927 (2310)	11383 (1651)	11	20 (9,6)
Bsp.32	Bsp.20	554 (34,61)	65	63	71292 (10340)	23511 (3410)	14369 (2084)	12	23 (11,1)
Bsp.33	Bsp.21	636 (39,72)	70	68	89060 (12917)	29785 (4320)	19140 (2776)	10	28 (13,5)
Bsp.34	Bsp.22	707 (44,14)	74	72	104338 (15133)	35998 (5221)	23284 (3377)	11	34 (16,1)
Bsp.35	Bsp.23	472 (29,46)	58	55	61177 (8873)	19643 (2849)	11252 (1632)	9	16 (7,6)
Bsp.36	Bsp.24	556 (34,69)	65	62	52607 (7630)	24821 (3600)	14872 (2157)	11	20 (9,5)
Bsp.37	Bsp.25	638 (39,81)	70	68	89701 (13010)	29958 (4345)	18664 (2707)	9	26 (12,3)
Bsp.38	Bsp.26	706 (44,05)	71	68	107993 (15663)	37494 (5438)	21877 (3173)	11	33 (15,5)
Bsp.39	Bsp.27	472 (29,46)	58	54	59736 (8664)	19354 (2807)	11142 (1616)	10	14 (6,8)
Bsp.40	Bsp.28	549 (34,27)	62	59	76049 (11030)	25049 (3633)	14520 (2106)	10	17 (8,3)
Bsp.41	Bsp.29	631 (39,38)	67	64	92231 (13377)	30861 (4476)	18188 (2638)	10	26 (12,4)
Bsp.42	Bsp.30	715 (44,66)	70	67	107993 (15663)	37052 (5374)	22215 (3222)	12	30 (14,5)

Tabelle 7 (Fortsetzung)

Test	IZU	HSPC	HSPP	HDT	HS	CTE 121	CTE 70	CTE -40	CS	CCC
Bsp.31	101 (1,9)	2,2 (1,6)	5,2 (3,8)	74,2	12	154,7	111,4	49,4	13746 (1995)	>90
Bsp.32	123 (2,3)	2,6 (1,9)	7,2 (5,3)	81,6	10,8	138,6	108,7	66,1	18954 (2751)	>90
Bsp.33	181 (3,4)	3,1 (2,3)	8,1 (6,0)	91,1	8,8	140,1	116,6	83,1	25982 (3771)	>90
Bsp.34	208 (3,9)	3,5 (2,6)	10,0 (7,4)	97,3	5,7	205,0	146,8	63,5	31859 (4624)	>90
Bsp.35	101 (1,9)	1,9 (1,4)	5,6 (4,1)	78,7	7,2	232,0	148,7	29,8	13429 (1949)	>90
Bsp.36	128 (2,4)	2,3 (1,7)	6,6 (4,9)	86,8	5,8	114,1	95,7	69,3	18796 (2728)	>90
Bsp.37	165 (3,1)	2,7 (2,0)	9,2 (6,8)	92,3	6,0	112,1	98,8	79,7	24322 (3530)	>90
Bsp.38	203 (3,8)	3,5 (2,6)	10,4 (7,7)	97,4	3,2	85,6	82,3	77,5	31012 (4501)	>90
Bsp.39	85 (1,6)	1,5 (1,1)	3,9 (2,9)	77,2	11,0	131,1	102,2	60,8	13098 (1901)	>90
Bsp.40	123 (2,3)	2,2 (1,6)	6,6 (4,9)	84,9	6,3	177,9	120,7	38,8	19003 (2758)	>90
Bsp.41	144 (2,7)	2,7 (2,0)	8,5 (6,3)	91,8	6,2	74,8	76,8	79,6	25686 (3728)	>90
Bsp.42	171 (3,2)	4,1 (3,0)	10,6 (7,8)	98,8	4,7	81,2	80,0	77,6	31439 (4563)	>90

[0088] Diese Beispiele veranschaulichen Polyurethan-Schaumstoffe, die aus denselben schaumstoffbildenden Gemischen hergestellt wurden, die auch in den Beispielen 19–30 eingesetzt wurden, nur dass ein anderes Isocyanat verwendet wurde. Die Eigenschaften der resultierenden Hartschaumstoffe mit der angegebenen Dichte entsprachen im Wesentlichen den in den Beispielen 19–30 erhaltenen, d.h. es wurden eine verbesserte

Wärmedurchbiegung und eine verbesserte Wärmeformbeständigkeitstemperatur erreicht, ohne dass die anderen physikalischen Eigenschaften des Schaumstoffs nachteilig beeinflusst wurden.

[0089] Die verbesserten dynamischen mechanischen Eigenschaften der in den Beispielen 40 und 42 (gemäß der vorliegenden Erfindung) und in den Beispielen 32 und 34 (ohne geblasenes Polyol auf biologischer Basis) hergestellten Platten sind graphisch in [Fig. 1](#) dargestellt, in der Tan Delta (E'/E'') über der Temperatur in °C geplottet ist.

[0090] Es wurde auch eine TMA-Analyse jeder in den Beispielen 19–30 hergestellten Platte unter Einsatz eines Perkin Elmer TMA7 im Penetrationsmodus durchgeführt. Die Platten wurden auf Temperaturen von –50°C bis 250°C mit 5°C pro Minute erhitzt. Flüssiger Stickstoff wurde als Kühlmittel und Heliumgas wurde als Reinigungsmittel eingesetzt. Die auf die Sonde ausgeübte Kraft betrug 500 mN. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Tabelle 8 untenstehend angeführt und graphisch in [Fig. 2](#) (Platten der Beispiele 31, 35 und 39), 3 (Platten der Beispiele 32, 36 und 40), 4 (Platten der Beispiele 33, 37 und 41) und 5 (Platten der Beispiele 34, 38 und 42) dargestellt.

Tabelle 8

BEISPIEL	D	T _{Begin} (°C)*
31	481 (30)	122
35	481 (30)	129
39	481 (30)	129
32	561 (35)	109
36	561 (35)	121
40	561 (35)	123
33	641 (40)	115
37	641 (40)	118
41	641 (40)	127
34	721 (45)	116
38	721 (45)	122
42	721 (45)	124

* erhalten durch die Peak-Ableitung der Höhen-%-Kurve

[0091] Die gemäß den Beispielen 32, 36 und 40 hergestellten Platten wurden unter Einsatz eines Perkin Elmer TMA7 im Penetrationsmodus bei Verwendung von flüssigem Stickstoff als Kühlmittel und Helium als Reinigungsmittel mit einer Kraft der Penetrationssonde von 500 mN unter Erhitzen auf 0°C bis 120°C mit 10°C/min und 30-minütigem isothermem Halten einer TMA-Analyse unterzogen. Die gesamte Penetration der Sonde im gesamten Durchlauf wurde gemessen und ist als ΔHöhe in der folgenden Tabelle 9 angeführt. Die Ergebnisse der Analyse sind in Tabelle 9 angeführt und graphisch in [Fig. 6](#) dargestellt.

Tabelle 9

BEISPIEL	D	ΔHöhe	Anstieg (% Penetration/min)
32	561 (35)	5,594	0,038
36	561 (35)	5,315	0,025
40	561 (35)	5,194	0,021

[0092] Wenngleich die Erfindung obenstehend zur Veranschaulichung detailliert beschrieben wurde, ist klar, dass diese Details nur diesem Zweck dienen und dass Fachleute auf dem Gebiet der Erfindung Veränderungen vornehmen können, ohne von der Lehre und dem Umfang der Erfindung abzuweichen, wobei diese Veränderungen durch die Ansprüche eingeschränkt sein können.

Patentansprüche

1. RIM-Verfahren zur Herstellung eines geschlossenzelligen Polyurethan-Hartschaumstoffs, umfassend:

A) das gründliche Mischen einer Isocyanat-reaktiven Komponente, umfassend:

- a) 0,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Isocyanat-reaktiven Komponente, eines geblasenen Polyols auf biologischer Basis,
- b) 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Isocyanat-reaktiven Komponente, eines Isocyanat-reaktiven Materials mit einer Funktionalität von zumindest 1 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 10.000,
- c) einen Kettenverlängerer oder ein Vernetzungsmittel,
- d) ein Treibmittel und
- e) einen Katalysator

mit einem organischen Polyisocyanat in einer Menge, sodass das Verhältnis zwischen NCO- und OH-Gruppen 0,8:1 bis 1,3:1 beträgt, und

B) das Einfüllen des Gemischs aus a) in eine Form.

2. RIM-Verfahren nach Anspruch 1, umfassend:

A) das gründliche Mischen der Isocyanat-reaktiven Komponente, worin bis zu 25 Gew.-% der gesamten Isocyanat-reaktiven Komponente aus dem geblasenen Polyol auf biologischer Basis bestehen, mit einem organischen Polyisocyanat in einer Menge, sodass das Verhältnis zwischen NCO- und OH-Gruppen 0,8:1 bis 1,3:1 beträgt, und

B) das Einfüllen des Gemischs aus a) in eine Form.

3. RIM-Verfahren nach Anspruch 1, umfassend:

A) das gründliche Mischen der Isocyanat-reaktiven Komponente, worin bis zu 20 Gew.-% der gesamten Isocyanat-reaktiven Komponente aus dem Polyol auf biologischer Basis bestehen, mit einem organischen Polyisocyanat in einer Menge, sodass das Verhältnis zwischen NCO- und OH-Gruppen 0,8:1 bis 1,3:1 beträgt, und

B) das Einfüllen des Gemischs aus a) in eine Form.

4. RIM-Verfahren nach Anspruch 1, umfassend:

A) das gründliche Mischen der Isocyanat-reaktiven Komponente, worin das Polyol auf biologischer Basis ein geblasenes Sojaöl ist, mit einem organischen Polyisocyanat in einer Menge, sodass das Verhältnis zwischen NCO- und OH-Gruppen 0,8:1 bis 1,3:1 beträgt, und

B) das Einfüllen des Gemischs aus a) in eine Form.

5. RIM-Verfahren nach Anspruch 1, umfassend:

A) das gründliche Mischen einer Isocyanat-reaktiven Komponente, umfassend:

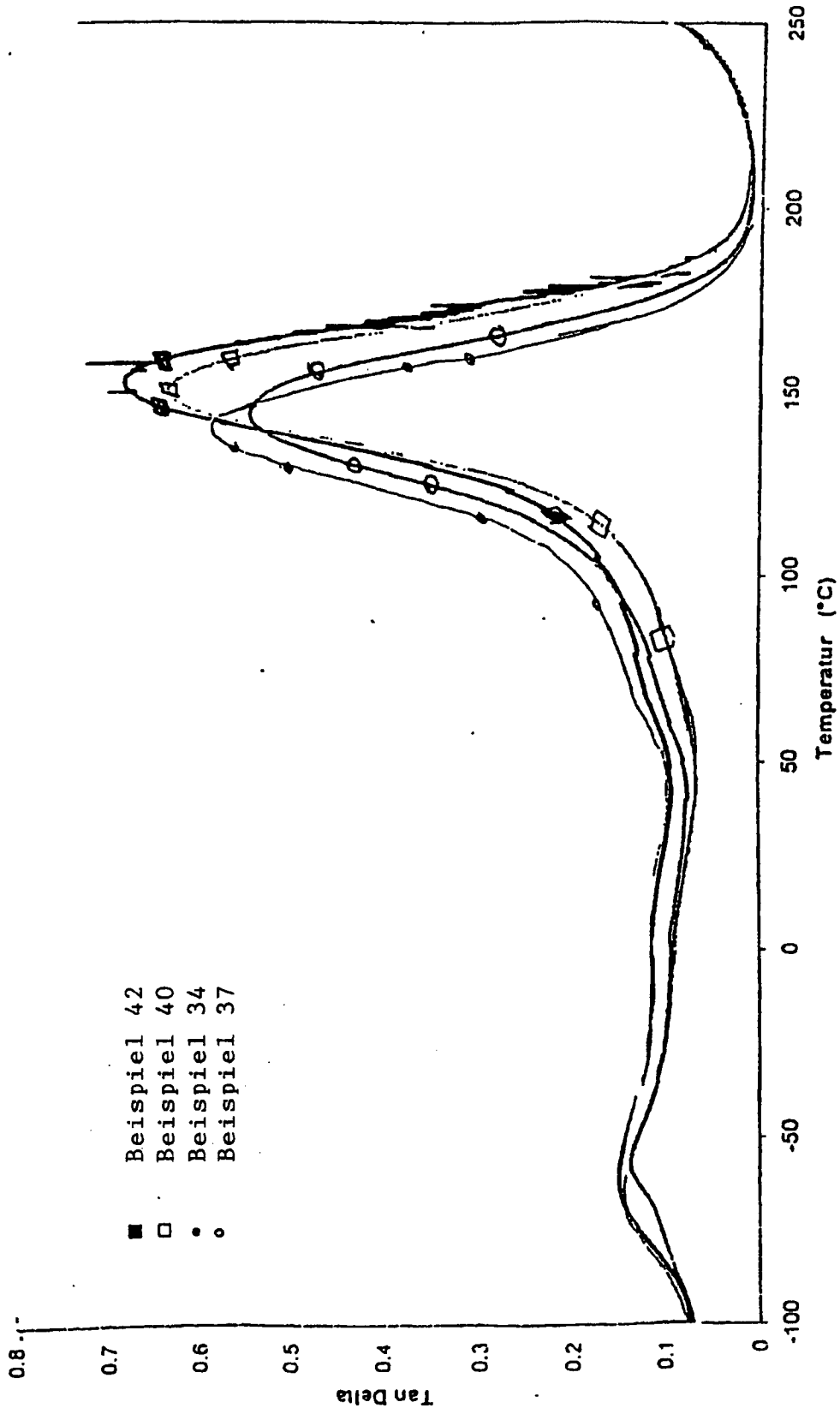
- a) zumindest 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Isocyanat-reaktiven Komponente, eines geblasenen Polyols auf Sojaölbasis,
- b) 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Isocyanat-reaktiven Komponente, eines Polyetherpolyols mit einer Funktionalität von 2 bis 8 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 10.000,
- c) 1 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Isocyanat-reaktiven Komponente, eines Kettenverlängerers,
- d) Wasser und
- e) einen Katalysator

mit einem organischen Polyisocyanat in einer Menge, sodass das Verhältnis zwischen NCO- und OH-Gruppen 0,8:1 bis 1,3:1 beträgt, und

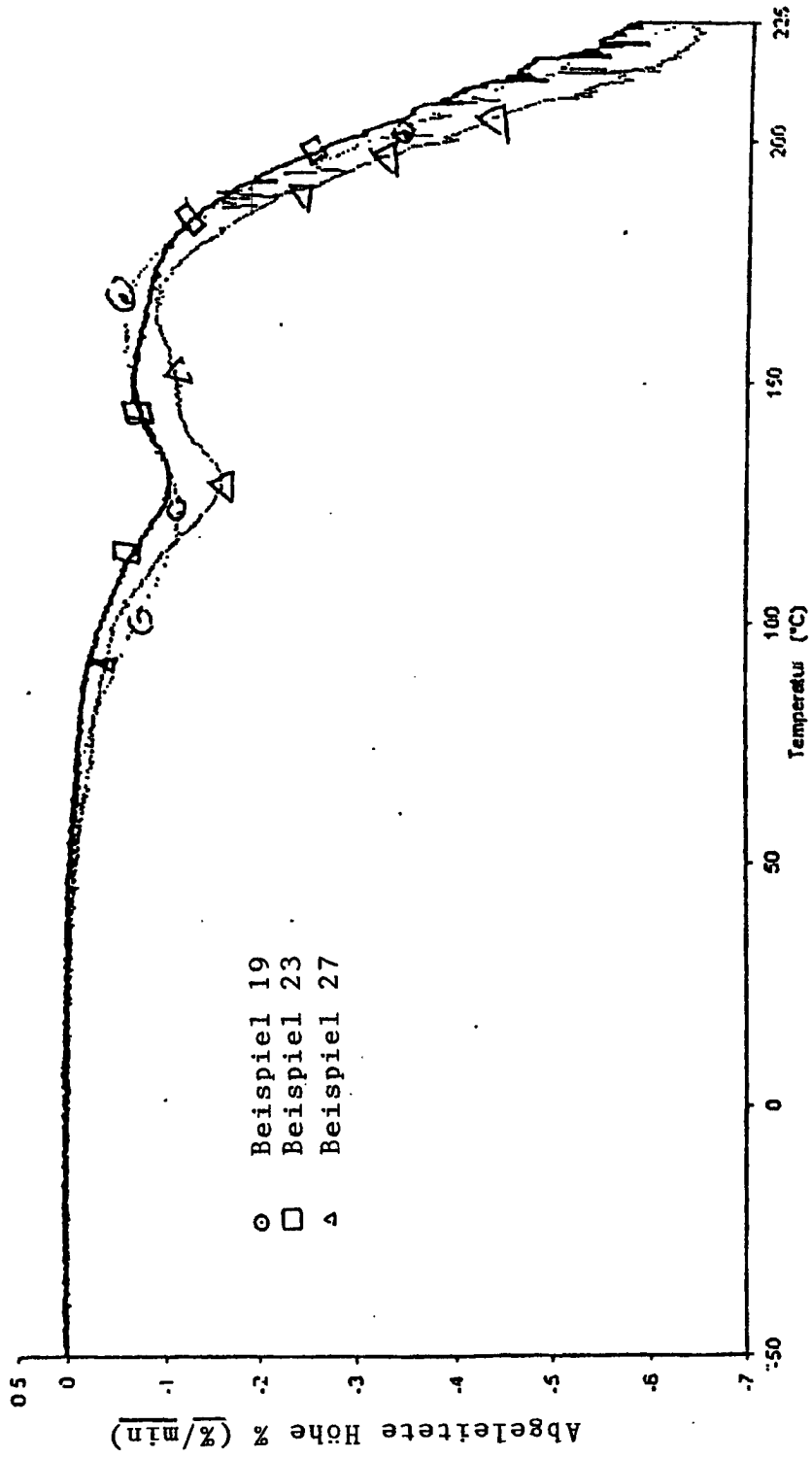
B) das Einfüllen des Gemischs aus a) in eine Form.

Es folgen 6 Blatt Zeichnungen

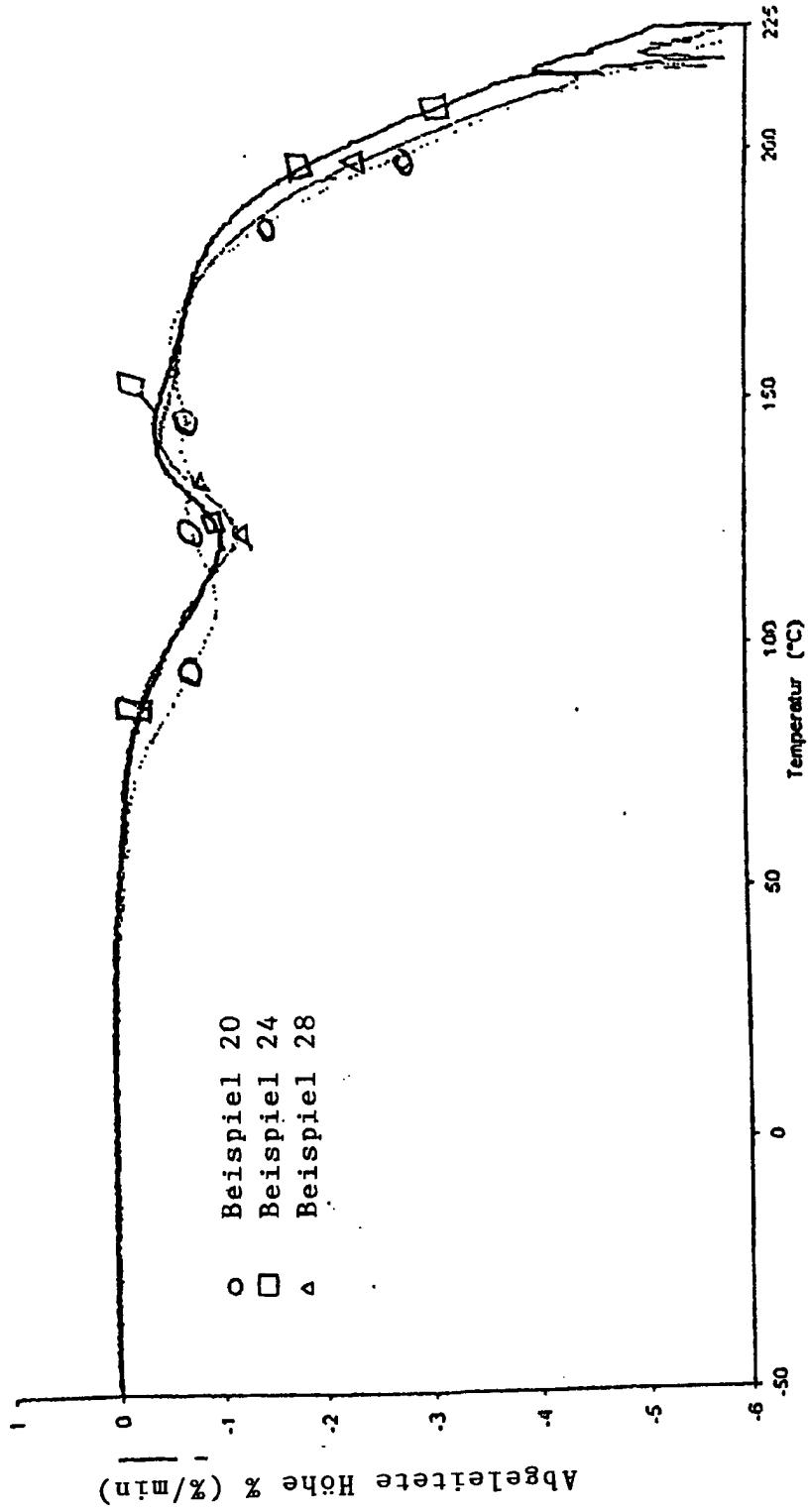
Anhängende Zeichnungen



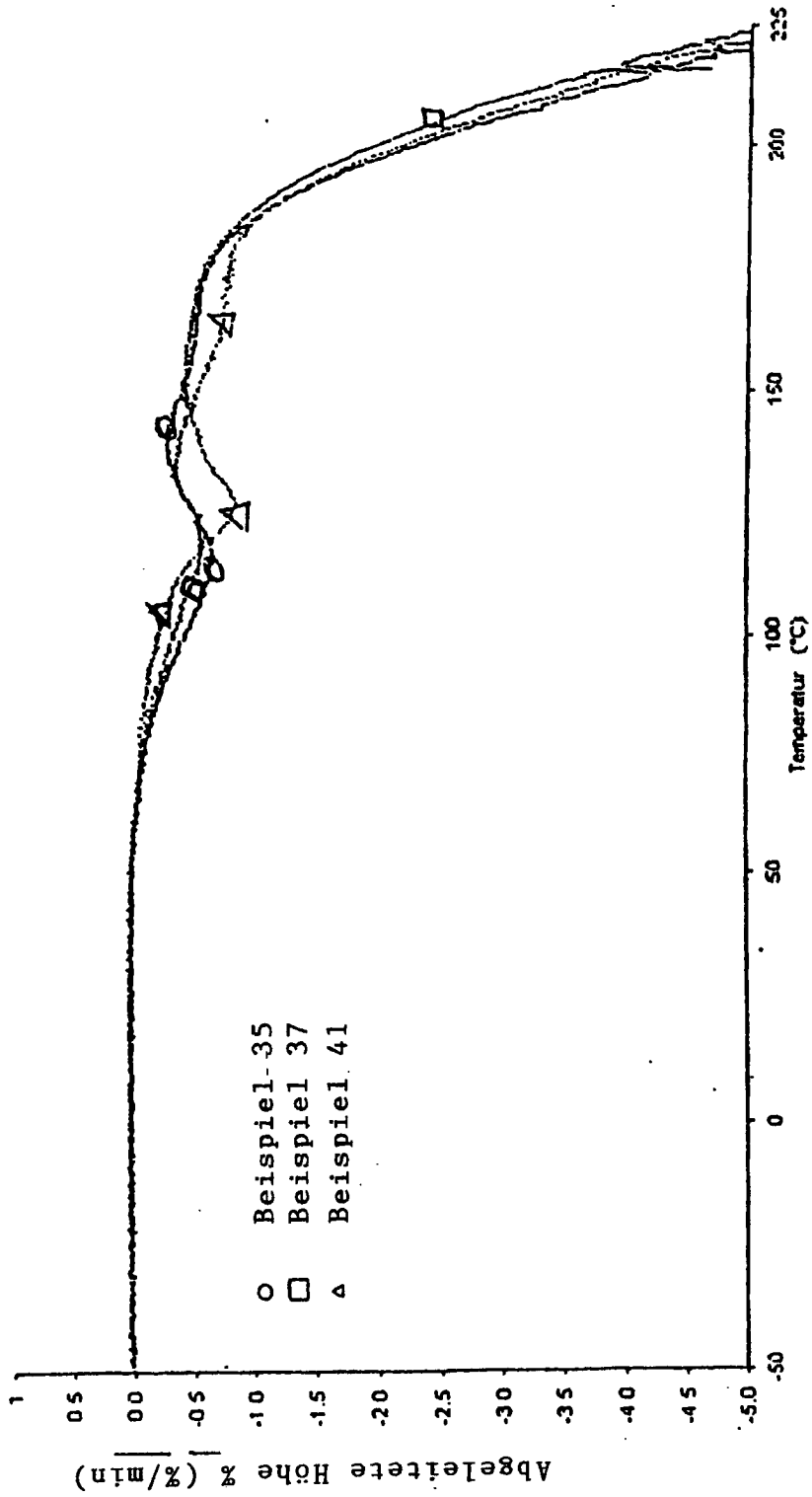
Figur 1



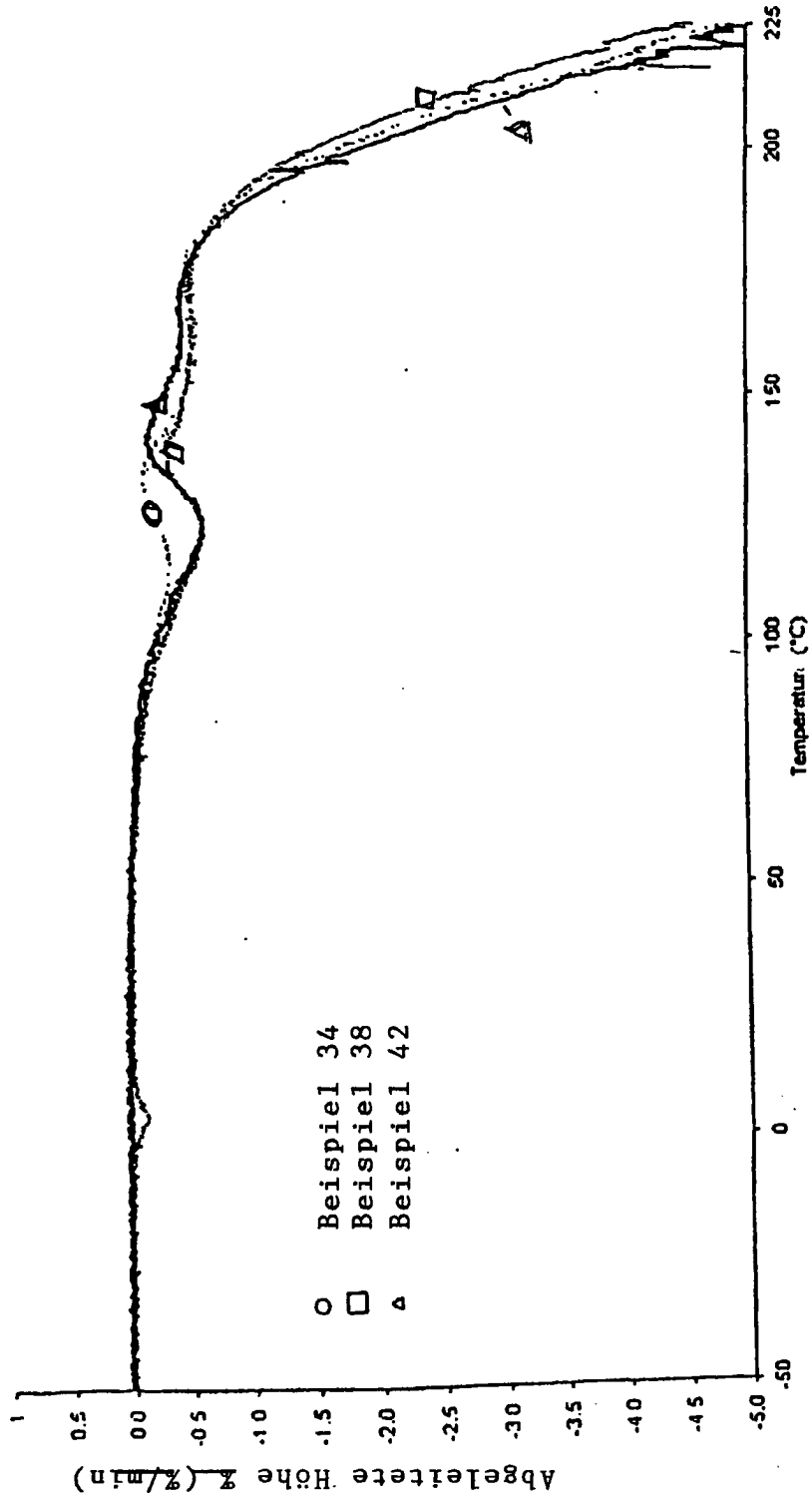
Figur 2



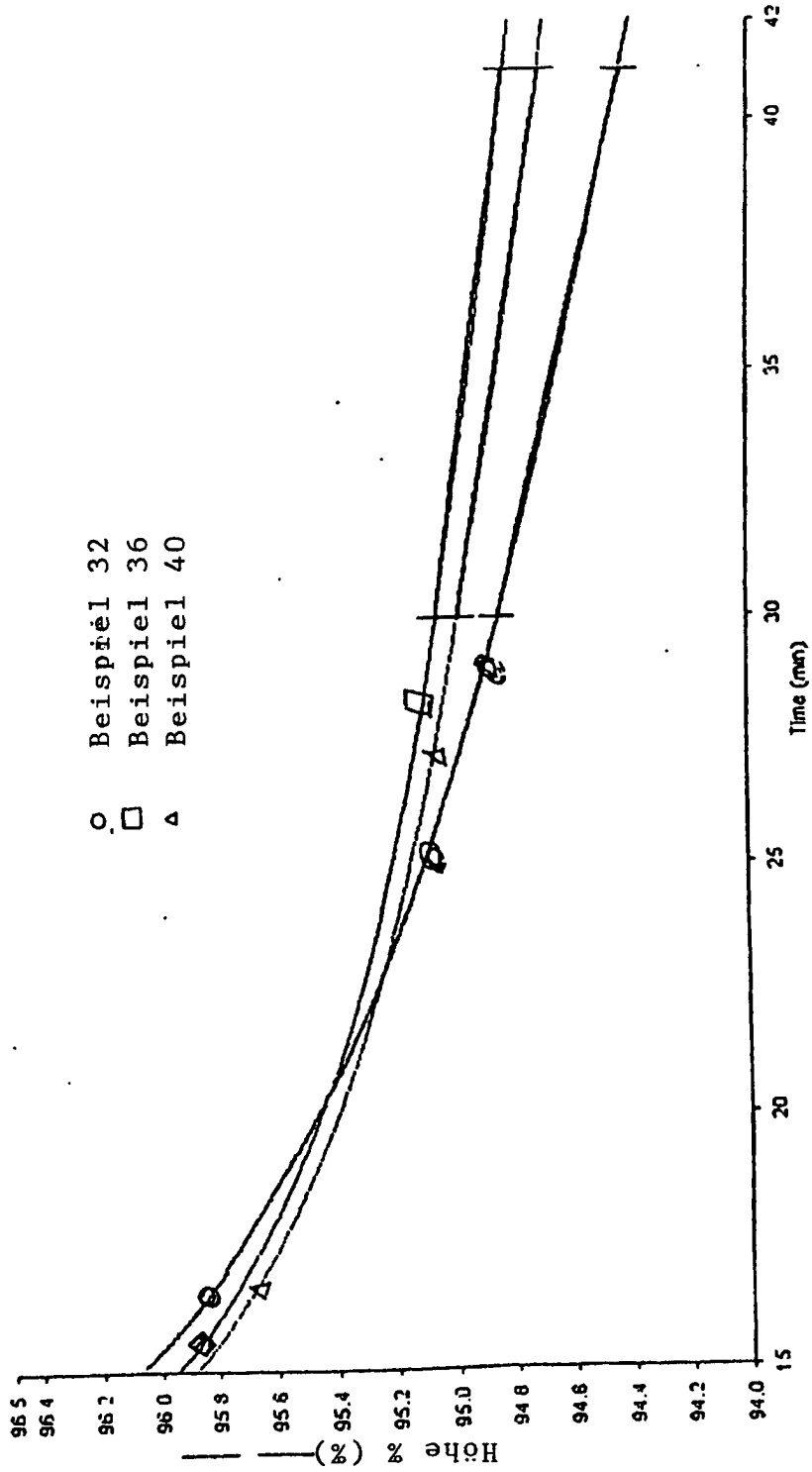
Figur 3



Figur 4



Figur 5



Figur 6