

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 297 422 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 J 9/14
C 08 G 18/08
C 08 K 5/02

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 08 J / 341 526 4	(22)	11.06.90	(44)	09.01.92
(31)	364,930	(32)	12.06.89	(33)	US

(71) siehe (73)
(72) Parrish, Donald B.; Thomas, Raymond E.; Oswald, Lenore F., US
(73) The Dow Chemical Company, Dow Center, US
(74) Weickmann, Finke, Huber, Weickmann, Liska, Prectel, Patentanwälte, Möhlstraße 22, PF 86 08 20, W - 8000 München 86, DE

(54) **Verfahren zur Herstellung von flexiblem Polyurethanschaum unter Verwendung von 1,1,1-Trichlorethan als Blähmittel**

(55) flexibler Schaum; Polyisocyanat; aktiven Wasserstoff enthaltendes Material; flüchtiges Blähmittel; 1,1,1-Trichlorethan; Hydroxyl-terminierte Polyether; Ethylchlorid; Methylenchlorid; Wasser

(57) Zur Herstellung von flexiblem Schaum setzt man eine Reaktionsmischung, welche ein Polyisocyanat und ein aktiven Wasserstoff enthaltendes Material mit relativ hohem Äquivalentgewicht enthält, in Gegenwart eines flüchtigen Blähmittels, welches aus mindestens 85 Mol-% 1,1,1-Trichlorethan besteht, um.

ISSN 0433-6461

8 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von flexiblem Schaum, umfassend zur Reaktion bringen einer Reaktionsmischung, welche ein Polyisocyanat und ein aktiven Wasserstoff enthaltendes Material mit relativ hohem Äquivalentgewicht enthält, in Gegenwart eines flüchtigen Blähmittels, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens ungefähr 85 Mol-% des flüchtigen Blähmittels 1,1,1-Trichlorethan sind.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das aktiven Wasserstoff enthaltende Material mit relativ hohem Äquivalentgewicht ein Hydroxyl-terminierter Polyether ist, der nominell durchschnittlich zwischen 2 und 4 Hydroxylgruppen pro Molekül enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Reaktionsmischung weiter Wasser umfaßt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß 1,1,1-Trichlorethan mindestens ungefähr 95 Mol-% des flüchtigen Blähmittels ausmacht.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das flüchtige Blähmittel im wesentlichen aus 1,1,1-Trichlorethan besteht.
6. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktionsmischung 2 bis 8 Gew.-Teile Wasser pro 100 Gew.-Teile Polyether und 20 bis 40 Gew.-% Teile 1,1,1-Trichlorethan enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktionsmischung in einer geschlossenen Form umgesetzt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktionsmischung frei steigen gelassen wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das flüchtige Blähmittel eine Mischung von mindestens ungefähr 50 Gew.-% 1,1,1-Trichlorethan, zwischen 0 und 50 Gew.-% Ethylchlorid oder Methylchlorid oder Mischungen davon und 0 bis 15 Gew.-% eines anderen flüchtigen Blähmittels ist.
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß das aktiven Wasserstoff enthaltende Material mit relativ hohem Äquivalentgewicht ein Hydroxyl-terminierter Polyether ist, der nominell durchschnittlich 2 bis 4 Hydroxylgruppen pro Molekül umfaßt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktionsmischung weiter Wasser umfaßt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß das flüchtige Blähmittel aus 50 bis 85 Gew.-% 1,1,1-Trichlorethan und 15 bis 50 Gew.-% Methylchlorid besteht.
13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß das die Reaktionsmischung 2 bis 5 Teile Wasser pro Gew.-Teile Polyether enthält.

Die Erfindung betrifft flexiblen Polyurethanschaum und Verfahren zu seiner Herstellung.

Polyurethanschäume finden breite Anwendung in vielen Verpackungs-, Polsterungs- und anderen Anwendungen. Diese Schäume werden gewöhnlich hergestellt durch zur Reaktion bringen eines Polyisocyanats mit einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Zusammensetzung mit relativ hohem Äquivalentgewicht in Anwesenheit eines Blähmittels. In den meisten kommerziellen Schaumformulierungen wird Wasser als primäres Blähmittel verwendet und niedrigsiedende Halogenkohlenstoffe werden als „Hilfs“-Blähmittel verwendet. Diese Hilfs-Blähmittel tragen Gase bei, die bewirken, daß das Polymer zu einer Schaum-Struktur expandiert. Zusätzlich machen sie den Schaum weich und wirken während des Bearbeitens als Hitzeabfluß, wobei sie verhindern, daß die Wärmeabgabe, die während der Polymerisationsreaktion entsteht das Polymer abbaut.

Die am meisten verwendeten Hilfs-Blähmittel sind niedrigsiedende Hart-Chlor-Fluorkohlenstoffe (CFCs) wie CFC-11 und CFC-12, die in den letzten Jahren als zu der Zerstörung der Ozonschicht der Atmosphäre beitragend angegriffen wurden.

Dementsprechend wird die weitere Verwendung dieser Hart-CFCs zunehmend beschränkt. Aus diesem Grund ist es wünschenswert, Alternativen zu diesen Hart-CFC-Blähmitteln bereitzustellen.

Jedoch war es aufgrund der verschiedenen Rollen, die die Hilfs-Blähmittel bei der Herstellung von Polyurethanschaum spielen, schwierig, geeignete Austauschstoffe zu finden. Viele potentielle Austauschstoffe sind sich verbotend teuer. Andere stellen nicht akzeptable Feuer- oder toxikologische Gefahren dar. Viele andere potentielle Austauschstoffe bewirken Blähung, versagen aber darin, den Schaum entsprechend zu erweichen oder genug der Reaktionswärmeabgabe aufzunehmen.

Es ist daher wünschenswert, ein Blähmittel für flexiblen Polyurethanschaum bereitzustellen, das die Funktionen von konventionellen Hilfs-Blähmitteln erfüllt, gleichwohl relativ sicher und bezahlbar ist.

Die Erfindung liegt in einem Verfahren zur Herstellung von flexiblem Polyurethanschaum durch zur Reaktion bringen einer Reaktionsmischung, umfassend ein Polyisocyanat und ein aktiven Wasserstoff enthaltendes Material mit relativ hohem Äquivalentgewicht in Gegenwart eines flüchtigen Blähmittels, das dadurch gekennzeichnet ist, daß mindestens 85 Mol.-% des flüchtigen Blähmittels 1,1,1-Trichlorethan sind.

Bei einem weiteren Gegenstand liegt die Erfindung in einem Verfahren zur Herstellung von flexiblem Schaum durch die Reaktion einer Reaktionsmischung, umfassend ein Polyisocyanat und ein aktives Wasserstoff enthaltendes Material mit einem relativ hohen Äquivalentgewicht in Gegenwart eines flüchtigen Blähmittels, worin das flüchtige Blähmittel eine Mischung von mindestens ungefähr 50 Gew.-% 1,1,1-Trichlorethan, zwischen 0 und 50 Gew.-% Ethylenchlorid oder Methylchlorid oder Mischungen davon und zwischen 0 und 15 Gew.-% eines anderen flüchtigen Blähmittels ist.

Erfindungsgemäß wird 1,1,1-Trichlorethan verwendet als das einzige oder vorherrschende flüchtige Blähmittel. Es kann verwendet werden als das einzige Blähmittel, oder als ein Hilfs-Blähmittel in Wasser-geblähten Schaumformulierungen. Die Fähigkeit, flexiblen Schaum unter Verwendung von 1,1,1-Trichlorethan als dem einzigen oder vorherrschenden flüchtigen Blähmittel herzustellen, ist ziemlich überraschend aufgrund seines hohen (ungefähr 74,1°C) Siedepunktes. Bisher wurde angenommen, daß die Verwendung von derart hochsiedenden Verbindungen nicht geeignet wäre zur Herstellung von flexiblem Schaum von guter Qualität, wenn nicht eine signifikante Menge eines niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffs wie CFC-22 ebenfalls anwesend ist.

Zusätzlich hat der erfindungsgemäß hergestellte Schaum Eigenschaften, die weitgehend ähnlich sind zu jenen Schäumen, die unter Verwendung von konventionellen flüchtigen Blähmitteln hergestellt wurden, was wiederum überraschend ist im Hinblick auf den wesentlichen Unterschied im Siedepunkt des Blähmittels und den früheren Schwierigkeiten, alternative Hilfs-Blähmittel zu finden.

Im Rahmen der Erfindung bedeutet der Ausdruck „flüchtiges Blähmittel“ eine organische Verbindung, die einen Siedepunkt von mindestens ungefähr -15°C (bei 1 Atmosphäre Druck) hat, jedoch bei oder unter den maximalen Temperaturen, die während der Reaktion der Reaktionsmischung zur Bildung eines Schaums erzeugt werden.

In einer Ausführungsform der Erfindung sind mindestens ungefähr 85 Mol.-% des flüchtigen Blähmittels 1,1,1-Trichlorethan. In dieser Ausführungsform ist es besonders bevorzugt, daß mindestens ungefähr 90 Mol.-% des flüchtigen Blähmittels 1,1,1-Trichlorethan sind und am meisten bevorzugt, daß im wesentlichen das gesamte flüchtige Blähmittel, abgesehen von kleineren Verunreinigungen, 1,1,1-Trichlorethan ist.

In einer zweiten Ausführungsform der Erfindung sind mindestens 50 Gew.-% des flüchtigen Blähmittels 1,1,1-Trichlorethan, 0 bis 50 Gew.-% davon sind Methylchlorid und/oder Ethylchlorid und 0 bis 15 Gew.-% sind ein anderes flüchtiges Blähmittel.

In der ersten Ausführungsform dieser Erfindung ist das andere flüchtige Blähmittel Ethylchlorid, Methylchlorid oder irgendeines der anderen Blähmittel, die im folgenden Absatz beschrieben werden.

In der zweiten Ausführungsform der Erfindung schließt das andere flüchtige Blähmittel, d. h. das, welches 0,15 Gew.-% der Mischung darstellt, jegliche organische Verbindung ein, die nicht in unwünschenswerter Weise mit den anderen Komponenten in der Reaktionsmischung reagiert und einen Siedepunkt wie oben beschrieben hat. Bevorzugt sind jedoch Alkane mit 4 bis 10, vorzugsweise 5 bis 8 Kohlenstoffatomen und teilweise oder vollständig halogenierte Alkane mit 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatomen. Unter diesen sind CFC-11, CFC-12, CFC-13, CFC-14, CFC-12, CFC-113, CFC-114, CFC-115, CFC-116, CFC-123, CFC-123a, CFC-124, CFC-124a, CFC-125, CFC-133 (alle Isomere), CFC-134, CFC-134a, CFC-141b, CFC-142, CFC-143, CFC-151, CFC-152, Pentan, Heptan, Hexan und perhalogenierte Propane geeignet. Ähnliche Alkane, enthaltend Bromatome, sind auch geeignet. Unter jenen, die aufgelistet wurden, sind die „weichen“ CFCs (solche mit mindestens einem Wasserstoffatom) bevorzugt, wenn ein anderes flüchtiges Blähmittel verwendet wird. CFC-123, CFC-141b und CFC-142 sind besonders bevorzugt. In besonders bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung ist 1,1,1-Trichlorethan das einzige flüchtige Blähmittel oder 1,1,1-Trichlorethan liegt in Mischung mit bis zu 50, besonders bis zu ungefähr 30 Gew.-% Methylchlorid oder Ethylchlorid vor und kein zusätzliches flüchtiges Blähmittel wird verwendet. Mischungen von 50 bis 85 Gew.-% 1,1,1-Trichlorethan und 15 bis 50% Ethylchlorid oder Methylchlorid sind besonders interessant. Es ist am meisten bevorzugt, 1,1,1-Trichlorethan als einziges flüchtiges Blähmittel zu verwenden.

Das 1,1,1-Trichlorethan, ebenso wie die anderen flüchtigen Blähmittel, kann zusätzlich Stabilisatoren wie Butylenoxid enthalten, die seine Anfälligkeit gegenüber Abbau reduzieren, wenn es Wasser oder anderen Bedingungen ausgesetzt wird, unter denen 1,1,1-Trichlorethan dazu tendiert, sich zu zersetzen.

Das hierin verwendete Blähmittel kann im wesentlichen in gleicher Weise wie konventionelle flüchtige Blähmittel verwendet werden. Um eine gleiche Menge von erzeugtem Gas zu erhalten, wird die gleiche Menge dieses Blähmittels auf molarer Basis verwendet, wie von konventionellen flüchtigen Blähmitteln.

Jedoch wird, da 1,1,1-Trichlorethan ein höheres Molekulargewicht hat als viele konventionelle Blähmittel, im allgemeinen ein größeres Gewicht davon verwendet.

Erfindungsgemäß wird ein Polyisocyanat zur Reaktion gebracht mit mindestens einem aktiven Wasserstoff enthaltenden Material mit relativ hohem Äquivalentgewicht in Anwesenheit des oben beschriebenen flüchtigen Blähmittels. Der Ausdruck „aktives Wasserstoff enthaltendes Material mit relativ hohem Äquivalentgewicht“ wird hierin verwendet, um ein Material zu bezeichnen, das einen Durchschnitt von mindestens zwei aktiven Wasserstoff enthaltenden Gruppen pro Molekül und ein Äquivalentgewicht von ungefähr 400 oder höher aufweist. Äquivalentgewicht ist im Rahmen der Erfindung das Molekulargewicht des Materials geteilt durch seine durchschnittliche Anzahl von aktiven Wasserstoff enthaltenden Gruppen pro Molekül. Die aktiven Wasserstoff enthaltenden Gruppen können primäre oder sekundäre Hydroxyl-, primäre oder sekundäre Amin-, Thiol-, Carboxylsäure- oder andere Gruppen, die mit einem Isocyanat unter Bildung einer kovalenten Bindung damit reagieren, sein. Unter diesen sind die Hydroxyl- und Amingruppen bevorzugt, wie im folgenden weiter ausgeführt werden wird. Einfachheitshalber werden alle diese Materialien mit relativ hohem Äquivalentgewicht, ohne Betrachtung ihrer speziellen aktiven Wasserstoff enthaltenden Gruppen, hierin als „Polyole“ bezeichnet. Alle Materialien, die aus solchen „Polyolen“ und einem Polyisocyanat hergestellt wurden, werden hierin einfachheitshalber als „Polyurethane“ bezeichnet.

Geeignete Polyole schließen jene Materialien von mindestens ungefähr Äquivalentgewicht 400, wie in den Spalten 3 bis 5 des US-Patentes Nr. 4,581,418 beschrieben, ein. Bevorzugt auf Basis von Wirksamkeit, Verfügbarkeit und Kosten sind Polyether und Polyester, wobei Polyether besonders bevorzugt sind. Unter den Polyethern sind Polymere und Copolymere von Propylenoxid bevorzugt, insbesondere jene, die mindestens 30, besonders bevorzugt mindestens ungefähr 50 und am meisten bevorzugt mindestens ungefähr 70 Gew.-% Oxypropylen-Einheiten enthalten. Dispersionen von Polymerteilchen in einem Polyol (Polymerpolyole), wie z. B. beschrieben in den US-Patenten Nr. 4,581,418, 4,460,715, 3,953,393, 4,374,209 und 4,324,716, sind auch hierin geeignet und oft bevorzugt.

Es ist ebenfalls bevorzugt, daß das Polyol eine durchschnittliche nominale Funktionalität (durchschnittliche Anzahl von aktiven Wasserstoff-enthaltenden Gruppen pro Molekül) von 2 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 4 und am meisten bevorzugt von 2 bis 3, aufweist. „Nominale Funktionalität“ bezeichnet die durchschnittliche Anzahl von aktiven Wasserstoff-enthaltenden Gruppen pro Molekül in dem Initiator, der zur Herstellung des Polyols verwendet wird.

Die Auswahl von Polyol ist abhängig in gewisser Weise von der Art des herzustellenden Schaums. Bei der Herstellung von Schaumrohstoff in Tafeln (slabstock foam) hat das Polyol vorzugsweise ein Äquivalentgewicht von 800 bis 2500, besonders bevorzugt 800 bis 1300, und die aktiven Wasserstoffgruppen sind vorzugsweise primäre oder sekundäre Hydroxylgruppen, wobei sekundäre Hydroxylgruppen oder Mischungen von primären oder sekundären Hydroxylgruppen am meisten bevorzugt sind. Die Verwendung von Polymerpolyolen ist ebenfalls bevorzugt bei tafelförmigem Rohstoffschäum, um Zellöffnung voranzutreiben und verbesserte Belastbarkeit bereitzustellen.

Bei der Herstellung von geformtem Schaum ist es bevorzugt, Polyole, die höheres Äquivalentgewicht haben und reaktiver sind, zu verwenden. Daher ist das Äquivalentgewicht des Polyols vorzugsweise 1000 bis 2500, besonders bevorzugt 1200 bis 2000. Primäre und sekundäre aromatische Amingruppen, sekundäre aliphatische Amingruppen und primäre Hydroxylgruppen sind die bevorzugten aktiven Wasserstoff-enthaltenden Gruppen. Polyole, enthaltend eine Mischung von mindestens ungefähr 75% primären Hydroxylgruppen und bis zu ungefähr 25% sekundären Hydroxylgruppen sind am meisten bevorzugt auf der Basis von Kosten und Verfügbarkeit. Die Herstellung von flexiblem Schaum unter Verwendung von Materialien mit hohem Äquivalentgewicht und Aminendgruppen wird im US-Patent Nr. 4,845,133 diskutiert. Polymerpolyole können auch verwendet werden zur Herstellung von geformtem Schaum. Die am meisten bevorzugten Polyole für geformten Schaum sind die nominell di- oder trifunktionalen Poly(propylenoxid)e, die am Ende versehen sind mit 10 bis 20 Gew.-% Ethylenoxid, und Polymerpolyole, die solche Polyole als die kontinuierliche Phase haben.

Sowohl aliphatische als auch aromatische Polyisocyanate können im Rahmen der Erfindung verwendet werden zur Herstellung von Schaum. Geeignete aliphatische Polyisocyanate schließen Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat, 1,5-Diisocyanat-3,3,5-trimethylcyclohexan, 2,4- und/oder 2,6-Hexahydrotoluol-diisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethan-diisocyanat (H₁₂MDI) und Isophorondiisocyanat ein.

Geeignete aromatische Polyisocyanate schließen z. B. 2,4- und/oder 2,6-Toluol-diisocyanat (TDI), 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat (einschließlich Mischungen davon mit geringen Mengen des 2,4'-Isomers), 1,5-Naphthylendiisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate und Mischungen davon ein.

Zusätzlich sind hierin Derivate und Prepolymere der vorgenannten Polyisocyanate geeignet, wie z. B. jene enthaltend Urethan-, Carbodiimid-, Allophanat-, Isocyanurat-, acylierte Harnstoff-, Biuret-, Ester- und ähnliche Gruppen. Hiervon sind von besonderer Bedeutung Prepolymere von TDI und MDI, und die sogenannten „flüssigen MDI“-Produkte, die Carbodiimidgruppen enthalten und ein Äquivalentgewicht von 130 bis 150 aufweisen.

Von den vorgenannten Polyisocyanaten sind TDI, MDI, Isophorondiisocyanat, H₁₂-MDI, Hexamethylendiisocyanat, Cyclohexandiisocyanat, ihre Derivate und Mischungen davon bevorzugt aufgrund ihrer Kosten, kommerziellen Verfügbarkeit und Wirksamkeit. TDI, MDI und Derivate von MDI sind besonders bevorzugt. TDI, insbesondere Mischungen der 2,4- und 2,6-Isomere, ist besonders bevorzugt.

Die Polyisocyanate werden vorteilhaft verwendet in einer ausreichenden Menge, um einen Isocyanatindex von 90 bis 130, vorzugsweise 95 bis 115, besonders bevorzugt 100 bis 110 bereitzustellen. Der Ausdruck „Isocyanat-Index“ wird hierin verwendet, um das 100fache des Verhältnisses von Isocyanatgruppen zu aktiven Wasserstoff-Äquivalenten, die in der Reaktionsmischung anwesend sind, zu bezeichnen. Bei höheren Indizes neigen die überschüssigen Polyisocyanatgruppen dazu, zu trimerisieren, wobei die Flexibilität des Schaums verringert wird. Bei niedrigeren Indizes kann unzureichende Härtung erhalten werden, mit einem Verlust in physikalischen Eigenschaften.

Zusätzlich zu dem Polyisocyanat, flüchtigem Blähmittel und Polyol können verschiedene andere Komponenten in der Reaktionsmischung verwendet werden. Die Auswahl dieser Zusatzkomponenten hängt zu einem großen Ausmaß von der Art des Schaums und seiner letztendlich vorgesehenen Verwendung und gewünschten Eigenschaften ab.

In vielen Schäumen wird Wasser verwendet, um eine primäre Gaserzeugung zu bewirken und Polyharnstoff-Verbindungen in dem Polymer zu bilden. Wenn angewandt, ist Wasser im allgemeinen in einer Menge von 0,5 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 Teilen pro 100 Gew.-Teilen Polyol anwesend. Steigern der Menge des Wassers führt zu einer Neigung, die Dichte des Schaums zu verringern. Zur Herstellung von Schaum mit einer Dichte von 16 bis 32 kg/m³ werden vorzugsweise 3 bis 8, besonders bevorzugt 4 bis 6 Teile Wasser verwendet pro 100 Gew.-% Polyol. Zur Herstellung von Schaum mit einer Dichte von 32 bis 48 kg/m³ sind 2 bis 5 Gew.-Teile Wasser am meisten bevorzugt. Die Verwendung von Wasser ist bevorzugt zur Herstellung der meisten Schäume mit Ausnahme einiger Integralhaut (integral skin) Schäume, bei denen Wasser oft aus der Formulierung weggelassen wird, um die Bildung einer im wesentlichen nicht-zellulären Haut auf dem Schaum zu erleichtern.

Das erfindungsgemäße flüchtige Blähmittel wird verwendet in einer Menge die ausreicht, um die gewünschte zusätzliche Dichteverringern (unterhalb der, die durch Wasser, wenn anwesend, bereitgestellt wird) zu bewirken, den Schaum zu erweichen und die Temperaturen innerhalb der Reaktionsmischung zu moderieren. Um die letzten beiden Funktionen auszuführen, steigt die Menge des flüchtigen Blähmittels oft mit zunehmendem Wasser, da Vermehrung des Wassers auch die Reaktionsabwärme erhöht und die Menge von Polyharnstoff-Bindungen in dem Schaum, was den Schaum hart macht. Vorteilhaft werden 3 bis 50, vorzugsweise 5 bis 45 Gew.-% des flüchtigen Blähmittels verwendet pro 100 Gew.-Teile Polyol. Zur Herstellung von Schaum mit 16 bis 32 kg/m³ mit 3 bis 8 Teilen Wasser ist bevorzugt, 2 bis 40, besonders bevorzugt 5 bis 40 Teile flüchtiges Blähmittel pro 100 Gew.-Teile Polyol zu verwenden. Zur Herstellung von Schaum mit 32 bis 48 kg/m³ mit 2 bis 5 Teilen Wasser ist es bevorzugt, 2 bis 30, besonders bevorzugt 3 bis 25 Teile flüchtiges Blähmittel pro 100 Teile Polyol zu verwenden.

Ein Katalysator für die Reaktion des Poly(propylenoxid)polymers und des Polyisocyanats wird auch vorteilhaft verwendet zur erfindungsgemäßen Herstellung von Schaum. Obwohl eine breite Anzahl von Materialien als geeignet zu diesem Zweck bekannt ist, sind die am meisten verwendeten und bevorzugten Katalysatoren die tertiären Amin-Katalysatoren und organometallische Katalysatoren.

Beispielhafte tertiäre Amin-Katalysatoren schließen z. B. Triethylendiamin, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, Diethylethanolamin, N-Coccomorpholin, 1-Methyl-4-dimethylaminoethyl-piperazin, 3-Methoxy-N-dimethylpropylamin, N,N-Diethyl-3-diethylaminopropylamin, Dimethylbenzylamin und Bis-(2-dimethylaminoethyl)-ether ein. Tertiäre Amin-Katalysatoren werden vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,03 bis 2 Teilen pro 100 Gew.-Teile des Polyols verwendet.

Beispielhafte organometallische Katalysatoren schließen organische Salze von Metallen wie Zinn, Wismuth, Eisen, Quecksilber, Zink und Blei ein, wobei die Organo-Zinn-Verbindungen bevorzugt sind. Geeignete Organo-Zinn-Katalysatoren schließen Dimethylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-silaurat und Zinn-octat ein. Andere geeignete Katalysatoren werden z. B. im US-Patent 2,846,408 genannt. Vorteilhaft werden 0,001 bis 3 Gew.-Teile eines organometallischen Katalysators verwendet pro 100 Teile Polyol.

Um einen stabilen Schaum herzustellen, d. h. einen, der nicht zusammenbricht oder signifikante Mengen von großen Poren aufweist, kann ein oberflächenaktives Mittel verwendet werden, um die Schäumungs-Reaktionsmischung gegen Zusammenbruch zu stabilisieren, bis die Mischung ausreichend gehärtet ist, um ihre porige Konfiguration aufrechtzuerhalten. Geeignete oberflächenaktive Mittel schließen Siloxan/Poly(alkylenoxid)-Copolymere wie z. B. in den US-Patenten 3,887,500 und 3,957,842 beschrieben, ebenso ein wie bestimmte Fettsäuresalze. Die Auswahl und Verwendung solcher oberflächenaktiver Mittel zur Herstellung von Schäumen ist dem Fachmann gut bekannt. Da ein Überschuß von oberflächenaktivem Mittel dazu neigt, zu bewirken, daß die Reaktionsmischung vor dem Gellieren zusammenbricht, ist es bevorzugt, ein oberflächenaktives Mittel in einer Menge von weniger als ungefähr 5, vorzugsweise weniger als ungefähr 2 Teilen pro 100 Teile Polyol zu verwenden. Quervernetzer und Kettenverlängerer können verwendet werden, besonders bei der Herstellung von geformtem Schaum oder Schaumrohstoff in Tafeln mit hoher Stoßelastizität, um die Belastbarkeit und die Verarbeitung zu verbessern. Geeignete derartige Quervernetzer schließen Alkanolamine und andere Verbindungen von ungefähr 200 oder niedrigerem Äquivalentgewicht mit 3 bis 8, vorzugsweise 3 bis 4 aktiven Wasserstoff enthaltenden Gruppen pro Molekül ein. Beispielhafte derartige Verbindungen sind Glycerin und Trimethylolpropan, alkoxylierte Derivate davon ebenso wie andere Alkylentriole. Bevorzugt sind jedoch Alkanolamine wie Diethanolamin, Triisopropanolamin, Triethanolamin, Diisopropanolamin, Addukte von 4 bis 8 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid mit Ethylendiamin und Polyaminen wie Methylenbis(o-chloranilin), Ethylendiamin und Ammoniak. Am meisten bevorzugt aufgrund seiner optimalen Reaktivität ist Diethanolamin.

„Kettenverlängerer“ sind im Rahmen der Erfindung Verbindungen mit zwei aktiven Wasserstoff enthaltenden Gruppen pro Molekül und einem Äquivalentgewicht von 31 bis 300, vorzugsweise 31 bis 150. Hydroxyl-enthaltende Kettenverlängerer schließen die Alkylenglykole und Glykolether wie Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butylenglykol, 1,6-Hexamethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, 1,4-Cyclohexan-dimethanol und alkoxyliertes Anilin ein. Amin-Kettenverlängerer schließen Diethyltoluoldiamin, Phenylendiamin, Methylen-bis-(o-chloranilin), NaCl-blockiertes Methylen-bis-(anilin), Toluoldiamin, aromatische Diamine, die an mindestens einem der Kohlenstoffatome anschließend an die Amingruppen mit einer niedrigen Alkylgruppe substituiert sind, ein. Solche Kettenverlängerer und Quervernetzer werden, wenn verwendet, vorteilhaft in geringeren Mengen, d. h. weniger als ungefähr 50 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile Polyol, angewandt. Besonders bevorzugt ist das kombinierte Gewicht von Kettenverlängerer und Quervernetzer weniger als ungefähr 20, besonders bevorzugt weniger als ungefähr 5 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile Polyol.

Zusätzlich zu den obengenannten Bestandteilen können weitere Materialien wie Färbemittel, Porenöffner, Flammenverzögerer, Antioxidantien, Formentfernungsmittel, UV-Stabilisatoren und Verstärkungsmittel, die entsprechend den gewünschten Merkmalen des Schaums variieren können, zur Herstellung vor. erfindungsgemäßen Schaum verwendet werden.

Schaum wird erfindungsgemäß durch Mischen der obengenannten Bestandteile und Reagierenlassen derselben hergestellt. Es ist möglich, eine 2-Schritt-Technik anzuwenden, wobei das gesamte oder ein Hauptteil des Polyols mit dem Polyisocyanat in einem ersten Schritt zur Reaktion gebracht wird, um ein Isocyanat-terminiertes Prepolymer zu bilden, das dann mit den verbleibenden Komponenten in einem zweiten Schritt zur Reaktion gebracht wird, um einen Schaum zu bilden. Jedoch ist es mehr bevorzugt, eine One-shot-Technik zu verwenden, worin alle Komponenten in einem einzigen Schritt in Kontakt und miteinander zu Reaktion gebracht werden.

Bei der Herstellung von geformtem Schaum in einem One-shot-Verfahren werden alle Komponenten mit Ausnahme des Polyisocyanats vorteilhaft miteinander vermischt und als ein einziger Strom in einen Mischungskopf eingeführt. Bestimmte Komponenten, wie z. B. das flüchtige Blähmittel, werden jedoch manchmal mit dem Polyisocyanat gemischt. Zusätzlich können separate Wasser-, Polyol-, oberflächenaktives Mittel-, etc. -Ströme bei Bedarf, wenn gewünscht, eingeführt werden. Das Polyisocyanat wird vorteilhaft zu dem Mischungskopf als ein separater Strom zugegeben, wo es mit der Polyolmischung gemischt und in die Form eingespritzt wird. Bei der Durchführung der Misch- und Formfüllungsschritte können konventionelle Niederdruck-Vorrichtungen verwendet werden oder Hochdruck-Zusammenprall-Mischverfahren, wie z. B. ein Reaktions-Einspritz-Formungsverfahren, können verwendet werden. Allgemein werden die Komponenten etwa bei Raumtemperatur gemischt, obwohl Komponenten wie reines MDI, die bei Raumtemperatur fest sind, auf oberhalb ihres Schmelzpunktes gemischt werden können.

In einer Formungstechnik (Heißformungs-Verfahren) werden die Reaktanten in eine Form eingebracht, die etwa Umgebungstemperatur aufweist. Nach dem Füllen wird die Form in einen Ofen bei einer Temperatur von 150°C bis 300°C gesetzt, um ein Härten zu bewirken. In einer zweiten Technik (Kaltformungs-Verfahren) werden die Reaktanten in eine Form eingebracht, die auf 30 bis 75°C vorgeheizt ist. Nachdem die Form gefüllt ist, wird sie in einen 70°C bis 200°C warmen Ofen gesetzt, um Härten zu bewirken. In einer dritten Technik wird die gefüllte Form bei Umgebungstemperatur während des Härtungsprozesses gehalten. In dieser dritten Technik kann, muß aber nicht, die Form vorgehärtet werden, obwohl es bevorzugt ist, um Hitze-Sinkeffekte zu verhindern.

Eine ausreichende Menge der Reaktionsmischung wird in die Form so eingebracht, daß nach Expansion die Mischung die Form vollständig ausfüllt. Vorteilhaft wird ein kleiner Überschuß von Material über das zugegeben, was minimal benötigt wird, um die Form zu füllen. Nach dem Füllen der Form läßt man die Reaktionsmischung in der Form härten, bis zumindest einem Zustand, der es erlaubt, den geformten Schaum aus der Form zu entnehmen, ohne bleibende unerwünschte Verformung. In typischen kommerziellen Verfahren ist eine in Form-Härtungszeit von 2 bis 30, vorzugsweise 2 bis 15 Minuten ausreichend für diesen Zweck. Wenn gewünscht, kann der Schaum durch Erhitzen auf 50°C bis 120°C über einen Zeitraum von 10 Minuten bis 24 Stunden, vorzugsweise von 20 Minuten bis 2 Stunden nachgehärtet werden.

Es kann nötig oder wünschenswert sein, die Zellen des Schaums während oder nach dem Härten mechanisch zu öffnen. Das kann ausgeführt werden durch Brechen des Schaums, Punktieren des Schaums, Vakuumbrechen des Schaums oder durch Nachlassen des Drucks in der Form in einem geeigneten Abschnitt der Härtung, wie im US-Patent Nr. 4,579,700 beschrieben. Die Vorteile dieser Erfindung treten besonders bei der Herstellung von Schaumrohstoff in Tafelform in Erscheinung. Tafelförmiger Rohstoff ist oft wünschenswerterweise von niedriger Dichte, was größere Mengen von Blähmittel erfordert, und wird gewöhnlich in großen „kuchen“ (bun) hergestellt, so daß interne Temperaturen aufgrund der Wärmeabgabe der Reaktion besonders hoch sind. Beide Faktoren stellen große Anforderungen an das flüchtige Blähmittel. Bei der kommerziellen Herstellung von Schaumrohstoff in Tafelform können die Komponenten und werden typischerweise einzeln in einen Mischungskopf eingeführt, wo sie sorgfältig vermischt werden und auf ein Bett abgemessen werden, wo das Schäumen stattfindet. Jedoch kann, wenn gewünscht, ein Vorvermischen der Komponenten, mit Ausnahme des Polyisocyanats, durchgeführt werden. Die Komponenten haben vorteilhaft Raumtemperatur oder eine leicht erhöhte Temperatur, wenn sie in dem Mischkopf vermischt werden, obwohl ein Vorheizen nötig sein kann in einigen Fällen, um Komponenten, die bei Raumtemperatur fest sind, zu schmelzen. Nach dem Mischen der Komponenten und dem Verteilen der Mischung auf ein Bett, wird die Mischung frei steigen und härten gelassen. Nach anfänglichem Härten kann der resultierende Kuchen geschnitten werden und für eine kurze Zeit altern gelassen, um weiter physikalische Eigenschaften zu entwickeln. Der erfindungsgemäße Schaum ist verwendbar in einem weiten Bereich von Polsterungs- und Energieabsorbierenden Anwendungen, einschließlich z. B. für Bettzeug, Möbelpolsterung, Klotzen, Teppichunterlagen, angeklebte Kissen-Teppichrücken, Automobil-Kopfstützen, -Unfallkissen, -Armlehnen, -Konsolenüberzüge, -Kopfraumumrandungen (head liners) und -Sessel. Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern und nicht so interpretiert werden, daß sie sie in irgendeiner Weise begrenzen. Wenn nicht anders ausgeführt, beziehen sich alle Teile und Prozentualitäten auf das Gewicht.

Beispiel 1 und Vergleichsprobe A

Schaumrohstoff in Tafelform Beispiel Nr. 1 und Vergleichsprobe A wurden hergestellt aus den Formulierungen, wie sie in der folgenden Tabelle 1 dargestellt sind. Bei der Herstellung des Schaums wurden alle Inhaltsstoffe, mit Ausnahme des Polyisocyanats, sorgfältig gemischt und zu dieser Mischung wurde das Polyisocyanat zugegeben. Die sich ergebende Mischung wurde sofort in eine offene Box von 38,1 cm × 38,1 cm × 25,4 cm gegossen und frei steigen gelassen. In beiden Fällen erfolgte komplettes Steigen und Ausblasen (was die Öffnung von Zellen anzeigt) innerhalb von 115 bis 135 Sekunden nach der Isocyanat-Zugabe. Der Schaum wurde über Nacht altern gelassen, um die Härtung zu vervollständigen und dann in Probestücke geschnitten, die 7 Tage unter kontrollierten Temperatur- und Feuchtigkeits-Bedingungen gealtert wurden für physikalische Eigenschafts-Untersuchung. Die Ergebnisse der physikalischen Eigenschafts-Untersuchung sind wie in der folgenden Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 1

Bestandteil	Gewichtsteile Vergleichs- probe A*	Beispiel Nr. 1
Polyol A ¹	100	100
Silikon-oberflächenaktives Mittel ²	1,48	1,48
Amin-Katalysator ³	0,08	0,08
Zinn-Octoat	0,4	0,6
Wasser	3,47	3,47
Methylenchlorid	13,25	0
1,1,1-Trichlorethan	0	20,74
TDI (Index)	102	102

* Kein Beispiel der Erfindung.

1 Ein nominell trifunktionales Zufalls-Copolymer mit Äquivalentgewicht 1264 aus ungefähr 88% Propylenoxid und ungefähr 12% Ethylenoxid.

2 L560 von Union Carbide Corporation.

3 D8264 von Air Products and Chemicals, Inc.

Tabelle 2

Eigenschaft	Beispiel oder Vergleichsprobe	
	A*	1
Steigzeit, Sekunden	133	116
Luftfluß, ft ³ /min (m ³ /s)	2,4 (0,0011)	2,2 (0,0010)
Dichte, pcf (kg, m ³)	1,31 (21,0)	1,43 (22,9)
Zugfestigkeit, psi ¹ (kPa)	10,2 (70,3)	14,6 (100,7)
Dehnung, % ¹	236	330
Zerreißfestigkeit, pli ¹ (N/m)	2,4 (420)	3,1 (543)
Druckverformung, 90% ¹	3,3%	6,2%

Fortsetzung der Tabelle 2

Eigenschaft	Beispiel oder Vergleichsprobe	
	A*	1
25 % IFD, Pfund ¹ (N)	24 (107)	23 (102)
65 % IFD, Pfund ¹ (N)	42 (187)	42 (187)
Rückkehr 25 % IFD, Pfund ¹ (N)	16 (71)	16 (71)
Hysteresis-Rückkehr, % ¹	66,1	67,7

* Kein Beispiel der Erfindung.

¹ ASTM D-3574-81

Wie aus den Daten der Tabelle 2 ersehen werden kann, hatte der erfindungsgemäß hergestellte Schaum nicht signifikant unterschiedliche Eigenschaften gegenüber jenen der Kontrolle. Dies wird als sehr überraschend angesehen, da 1,1,1-Trichlorethan das einzige Hilfs-Blähmittel war und die Größe des Schaums klein war, so daß die Abwärme der Reaktion nicht groß war. Es würde erwartet werden, daß das 1,1,1-Trichlorethan unter diesen Bedingungen nicht ausreichend verdampft. Jedoch erfolgte nicht nur komplettes Blähen, sondern äquivalente Schaumeigenschaften wurden erhalten.

Beispiel 2 und Vergleichsprobe B

In gleicher Weise wie im Beispiel 1 beschrieben, wurden Schaumprobe Nr. 2 und Vergleichsprobe B aus den in Tabelle 3 beschriebenen Formulierungen hergestellt. Ihre physikalischen Eigenschaften waren wie in Tabelle 4 beschrieben. Wieder wurden im wesentlichen äquivalente Eigenschaften erhalten unter Verwendung von 1,1,1-Trichlorethan als dem einzigen Hilfs-Blähmittel.

Tabelle 3

Bestandteil	Gewichtsteile	
	Vergleichsprobe B*	Beispiel Nr. 2
Polyol B ¹	100	100
Silikon-oberflächenaktives Mittel ²	1,1	1,1
Amin-Katalysator ³	0,058	0,058
Zinn-Octoat	0,3	0,3
Wasser	5,4	5,4
Methylenchlorid	13,25	0
1,1,1-Trichlorethan	0	20,74
TDI (Index)	108	108

* Kein Beispiel der Erfindung.

¹ Ein nominell trifunktionelles Zufalls-Copolymer mit Äquivalentgewicht 1030 aus ungefähr 88% Propolyenoxid und ungefähr 12% Ethylenoxid.² L-562 von Union Carbide Corporation.³ D8264 von Air Products and Chemicals, Inc.

Tabelle 4

Eigenschaft	Beispiel oder Vergleichsprobe	
	B*	2
Steigzeit, Sekunden	107	103
Luftfluß, ft ³ /min (m ³ /s)	1,6 (0,0007)	1,7 (0,0008)
Dichte, pcf (kg, m ³)	0,90 (14,4)	0,94 (15,1)
Zugfestigkeit, psi ¹ (kPa)	12,1 (83,4)	12,6 (86,9)
Dehnung, % ¹	156	165
Zerreißfestigkeit, pli ¹ (N/m)	1,7 (298)	1,8 (315)
Druckverformung, 90 % ¹	18,3 %	11,0 %
25 % IFD, Pfund ¹ (N)	35 (156)	36 (160)
65 % IFD, Pfund ¹ (N)	57 (254)	59 (262)
Rückkehr 25 % IFD, Pfund ¹ (N)	20 (89)	20 (89)
Hysteresis-Rückkehr, % ¹	55	56

* Kein Beispiel der Erfindung.

¹ ASTM D-3574-81

Beispiel 3

Ein Schaum mit sehr viel Wasser und sehr niedrige Dichte (Probe Nr.3) wurde hergestellt unter Verwendung von 1,1,1-Trichlorethan als ein Hilfs-Blähmittel aus der Formulierung in Tabelle 5, folgend dem allgemeinen Verfahren, das in Beispiel 1 beschrieben ist. Der resultierende Schaum hatte vergleichbare Eigenschaften zu einem ähnlichen Schaum, der unter Verwendung von Methylenchlorid als einem Hilfs-Blähmittel hergestellt worden war.

Tabelle 5

Komponente	Gewichtsteile
Polyol B ¹	100
Silikon-Oberflächenaktives Mittel ²	8
Amin-Katalysator ³	0,16
Zinn-Octoat	2,25
Wasser	8,0
1,1,1-Trichlorethan	35
TDI (Gewichtsteile)	92,7

1 Wie 1 in Tabelle 3.

Q2-5160, von Dow Corning Corporation. C232, von Union Carbide Corporation.

Beispiele 4 bis 6

Die Schaum-Beispiele Nr. 4 bis 6 wurden hergestellt folgend dem allgemeinen Verfahren, das im Beispiel 1 beschrieben ist, unter Verwendung von Formulierungen, wie sie in der folgenden Tabelle 6 beschrieben sind. Die physikalischen Eigenschaften der Schäume waren wie in Tabelle 7 berichtet. Wiederum wurden Schäume mit guten Qualitäten erhalten.

Tabelle 6

Bestandteil	Gewichtsteile		
	Beispiel Nr. 4	Beispiel Nr. 5	Beispiel Nr. 6
Polyol B ¹	100	100	100
Silikon-oberflächenaktives Mittel ²	1,1	1,1	1,1
Amin-Katalysator ³	0,058	0,058	0,058
Zinn-Octoat	0,45	0,38	0,35
Wasser	5,4	5,4	5,4
Methylenchlorid	7,92	6,6	0
1,1,1-Trichlorethan	8,8	10,37	7,5
Ethylchlorid	0	0	7,5
TDI (Index)	108	108	108

1 bis 3 gleich wie 1 bis 3 in Tabelle 3.

Tabelle 7

Eigenschaft	Beispiel Nr.		
	4	5	6
Steigzeit, Sekunden	95	100	114
Luftfluß, ft ₃ /min (m ³ /s)	0,58 (0,0003)	1,7 (0,0008)	0,5 (0,0002)
Dichte, pcf (kg, m ³)	0,88 (14,1)	0,92 (14,7)	0,87 (13,9)
Zugfestigkeit, psi ¹ (kPa)	12,4 (85,5)	13,3 (91,7)	13,2 (91,0)
Dehnung, % ¹	161	175	178
Zerreißfestigkeit, pli ¹ (N/m)	1,8 (315)	1,9 (333)	1,5 (263)
Druckverformung, 90% ¹	29,0	10,0	13,8
25% IFD, Pfund ¹ (N)	37 (165)	35 (156)	36 (160)
65% IFD, Pfund ¹ (N)	59 (262)	58 (258)	57 (254)
Rückkehr 25% IFD, Pfund ¹ (N)	20 (89)	20 (89)	19 (85)
Hysteresis-Rückkehr, % ¹	1,61	1,64	1,58

1 ASTM D-3574-81.