

①9



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤1 Int. Cl.³: C 08 G 18/16
C 08 L 75/02

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



①1

①2 PATENTSCHRIFT A5

628 068

②1 Gesuchsnummer:	16403/76	⑦3 Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)
②2 Anmeldungsdatum:	28.12.1976	
③0 Priorität(en):	31.12.1975 DE 2559255	⑦2 Erfinder: Peter Markusch, Köln 80 (DE) Dieter Dieterich, Leverkusen 1 (DE) Norbert Künstler, Leichlingen (DE)
②4 Patent erteilt:	15.02.1982	
④5 Patentschrift veröffentlicht:	15.02.1982	⑦4 Vertreter: E. Blum & Co., Zürich

⑤4 Verfahren zur Herstellung anorganisch-organischer Kunststoffe und Anwendung des Verfahrens.

⑤7 Anorganisch-organische Kunststoffe, insbesondere Schaumstoffe, erhält man nach dem Polyisocyanat-Additionsverfahren durch Umsetzen eines organischen Polyisocyanats mit wässrigen, basischen Lösungen, die 20 bis 80 Gew.-% (meist 30 bis 70 Gew.-%) an anorganischem Feststoff enthalten, indem man das organische Polyisocyanat und die wässrige basische Lösung im Gewichtsverhältnis 80 : 20 bis 10 : 90 aufeinander einwirken lässt, und zwar in Gegenwart von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Polyisocyanat, einer organischen Ammoniumverbindung als Katalysator.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung anorganisch-organischer Kunststoffe durch Umsetzung eines organischen Polyisocyanates mit wässrigen, basischen Lösungen mit einem Gehalt an anorganischem Feststoff von 20 bis 80 Gew.-%, in Gegenwart von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Polyisocyanat und die wässrige basische Lösung in einem Mengenverhältnis von 80:20 bis 10:90 Gewichtsteilen eingesetzt wird und dass als Katalysatoren organische Ammoniumverbindungen verwendet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrigen, basischen Lösungen 30 bis 70 Gew.-% an anorganischem Feststoff enthalten.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyisocyanat und die wässrige basische Lösung in einem Mengenverhältnis von 60:40 bis 20:80 Gewichtsteilen eingesetzt wird.

4. Verfahren gemäss Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass als organische Ammoniumverbindungen Ammoniumsalze der allgemeinen Formel



verwendet werden,

R_1, R_2, R_3 für Alkyl, Aryl, Cycloalkyl oder

R_1 und R_2 zusammengefasst für Alkylen, Arylen oder Cycloalkylen stehen,

R_4 Wasserstoff oder einen Rest R_1, R_2 oder R_3 und

X^- ein Anion bedeutet, vorzugsweise

$RCOO^-, H_2PO_4^-, H_2PO_3^-, ROSO_3^-, RSO_3^-, (RO)_2PO_2^-, (RO)_2PO_3^-, H(RO)PO_3^-, F^-, Cl^-, Br^-, J^-, NO_3^-, HSO_4^-, HSO_3^-, CN^-, SCN^-, HCO_3^-$

ist, worin R einen Rest R_4 darstellt.

5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als wässrige, basische Lösungen wässrige Alkalisilikatlösungen mit einem Gehalt an anorganischem Feststoff von 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% eingesetzt werden.

6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als wässrige, basische Lösungen alkalistabilisierte Kieselsole mit einem Gehalt an anorganischem Feststoff von 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 40 Gew.-%, eingesetzt werden.

7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als wässrige, basische Lösungen wässrige flüssig-fließfähige Suspensionen anorganischer Füllstoffe mit einem Gehalt an anorganischem Feststoff von 30 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 70 Gew.-%, eingesetzt werden.

8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator im Polyisocyanat gelöst ist.

9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in der Polyisocyanatkomponente hergestellt wird, indem man zunächst die entsprechende Säure im Polyisocyanat löst und anschliessend ein tertiäres Amin hinzufügt.

10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in wässriger Lösung eingesetzt wird.

11. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Herstellung des Katalysators die Säurekomponente gegenüber dem Amin im molaren Überschuss verwendet wird.

12. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in Mengen von 0,001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Polyisocyanat verwendet wird.

13. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch

gekennzeichnet, dass als Katalysatoren Salze aus tertiären Aminen, vorzugsweise Triäthylamin, Tributylamin, N-Methylmorpholin, N-Äthylmorpholin, N-Cocmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethyl-äthylendiamin, 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan, Methyl-N'-dimethylaminoäthyl-piperazin, N,N-Dimethylbenzylamin, Dis-(N,N-diäthylaminoäthyl)-adipat, N,N-Diäthylbenzylamin, Pentamethyldiäthylentriamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N-Dimethyl-β-phenyläthylamin, 1,2-Dimethylimidazol, 2-Methylimidazol und organischen Sulfonsäuren, vorzugsweise Methansulfonsäure, Äthansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, Chlor- und Dichlorbenzolsulfonsäure, 5-Nitro-1-naphthalinsulfonsäure, p-Methoxybenzolsulfonsäure eingesetzt werden.

14. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyisocyanate wasserunlösliche Polyisocyanate verwendet werden.

15. Anorganisch-organische Kunststoffe, hergestellt nach einem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 14.

16. Anwendung der Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 14 auf die Herstellung anorganisch-organischer Schaumstoffe.

17. Anwendung gemäss Anspruch 16 auf die Herstellung anorganisch-organischer Schaumstoffe mit einer Rohdichte unter 200 kg/m³, vorzugsweise unter 100 kg/m³.

Anorganisch-organische Kunststoffe auf Basis von Polyisocyanaten und wässrigen Alkalisilikatlösungen sind bereits bekannt, z. B. aus den Deutschen Offenlegungsschriften 1 770 384, 2 227 147, 2 359 606, 2 359 607, 2 359 608, 2 359 609, 2 359 610, 2 359 611 und 2 359 612 und aus der Deutschen Auslegeschrift DAS 2 310 559.

Diese Kunststoffe weisen aufgrund ihrer anorganischen Anteile gegenüber rein organischen Stoffen vor allem verbesserte Brandwidrigkeit auf und können je nach Zusammensetzung und Reaktionsbedingungen geschäumt oder ungeschäumt, hart oder weich, spröde oder flexibel sein. Durch die grosse Variabilität der Eigenschaften bieten diese anorganisch-organischen Kunststoffe ein breites Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten.

Obwohl sich die Reaktionsgeschwindigkeit beim Vermischen von Polyisocyanaten und Alkalisilikaten durch Alkalität der wässrigen Alkalisilikatlösung, Art des gewählten Polyisocyanates, die Temperatur, Intensität der Vermischung, Mischdauer usw. beeinflussen lässt, ist es oft wünschenswert, zusätzlich Katalysatoren mitzuverwenden, insbesondere dann, wenn anorganisch-organische Schaumkunststoffe hergestellt werden sollen.

Bisher war bekannt, hierfür als Katalysatoren z. B. tertiäre Amine, Silamine, Tetraalkylammoniumhydroxid, Alkalihydroxide, Alkaliphenolate, Alkalialkoholate, Hexahydrotriazine sowie organische Metallverbindungen, insbesondere organische Zinnverbindungen mitzuverwenden, die üblicherweise bei der Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen eingesetzt werden. Bevorzugt wurden tertiäre Amine eingesetzt, wobei diese zusätzlich gegenüber Isocyanatgruppen aktive Wasserstoffatome enthalten können. In den Ausführungsbeispielen der Deutschen Offenlegungsschrift 1 770 284 wird z. B. vorwiegend ein Amin-katalysator (Gemisch von 3 Teilen N-β-Hydroxyäthyl-dimethylamin und 1 Teil Triäthylendiamin) verwendet.

Ein Nachteil derartiger Katalysatoren ist indessen, dass sie mit Isocyanaten keine lagerstabilen Abmischungen ergeben, da sie, oft schon bei Raumtemperatur, die Reaktion der Isocyanatgruppen untereinander fördern, was eine unerwünschte Viskositätssteigerung der Abmischung während der Lagerung zur Folge hat. Auch in konzentrierten, wässrigen Alkalisilikatlösungen sind z. B. Amine aufgrund der wässrig basischen Natur der

Alkalisilikate nicht löslich. Entweder scheiden sie sich nach kurzem Stehen wieder aus oder sie erleiden sogar Zersetzung.

Man hat sich daher so beholfen, dass bei der Herstellung anorganisch-organischer Kunststoffe die Katalysatoren entweder kurz vor der Vermischung in der wässrigen Alkalisilikatkomponente emulgiert, oder im Polyisocyanat gelöst, oder aber durch eine getrennte Dosiereinrichtung zugefügt werden.

Alle diese Verfahren sind technisch-wirtschaftlich unbefriedigend. Die gesonderte Zudosierung des Katalysators führt wegen der meist im Verhältnis zu den übrigen Reaktionspartnern sehr geringen Mengen an Katalysator leicht zu Dosierungenauigkeiten; ausserdem muss der Katalysator in diesem Fall immer als 3. Komponente eingesetzt werden, so dass handelsübliche Zweikomponenten-Dosiergeräte nicht anwendbar sind. Bei der Vorvermischung mit wässrigen Alkalisilikatlösungen darf die Mischzeit einige Minuten nicht überschreiten, da sonst bereits Phasentrennung z. B. zwischen dem organischen Amin und der wässrigen, basischen Phase eintreten kann; selbst die Verwendung von hydrophilen Aminen wie Triäthanolamin vermag hier keine Abhilfe zu schaffen.

Bei Einsatz von tertiären Aminen ist ferner nachteilig, dass fast immer eine Geruchsbelästigung erfolgt. Die in der Polyurethanchemie oft verwendeten metallorganischen Katalysatoren wie Zinn(II)-octoat, Dibutylzinn-dilaurat, sind zur Herstellung von anorganisch-organischen Kunststoffen ebenfalls nur wenig geeignet, da sie sich entweder in den wässrigen Alkalisilikatlösungen nicht lösen oder aber sich darin zersetzen. Unverträglichkeit, d. h. Unlöslichkeit oder Zersetzung mit konzentrierten alkalischen wässrigen Silikatlösungen zeigen auch Hexahydrotriazine, Tetraalkylammoniumhydroxide und Silamine.

Werden Alkalihydroxide, Alkaliphenolate und Alkalialkoholate als Katalysatoren verwendet, so weisen die erhaltenen anorganischen Kunststoffe häufig unbefriedigende Gebrauchseigenschaften auf, insbesondere sind die Produkte oft sandig oder spröde und von geringer mechanischer Festigkeit.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die mit der Verwendung der bekannten Katalysatoren verbundenen Nachteile zu vermeiden und solche Katalysatoren aufzufinden, welche den Vorteil aufweisen, im Polyisocyanat lagerstabil löslich zu sein und bei der Vermischung mit wässrigen, basischen Lösungen hochwertiger anorganisch-organische Kunststoffe, insbesondere Schaumstoffe zu liefern.

Diese Aufgabe wird mit der vorliegenden Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung anorganisch-organischer Kunststoffe, insbesondere Schaumstoffe, durch Umsetzung eines organischen Polyisocyanates mit wässrigen, basischen Lösungen mit einem Gehalt an organischem Feststoff von 20–80 Gew.-%, vorzugsweise 30–70 Gew.-%, in Gegenwart von Katalysatoren sowie ggf. weiteren Zusatzmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Polyisocyanat und die wässrige basische Lösung in einem Mengenverhältnis von 80:20 bis 10:90, vorzugsweise 60:40 bis 20:80 Gewichtsteilen eingesetzt wird und dass als Katalysatoren organische Ammoniumverbindungen verwendet werden.

Erfindungsgemäss bevorzugte organische Ammoniumverbindungen sind Ammoniumsalze der allgemeinen Formel



in der

R_1, R_2, R_3 = Alkyl-, Aryl-, Cycloalkyl-,
 $R_1 + R_2$ = Alkyl-, Aryl-, Cycloalkyl- und
 R_4 = H, R_1, R_2, R_3

und $X^{\ominus}$ ein Anion ist.

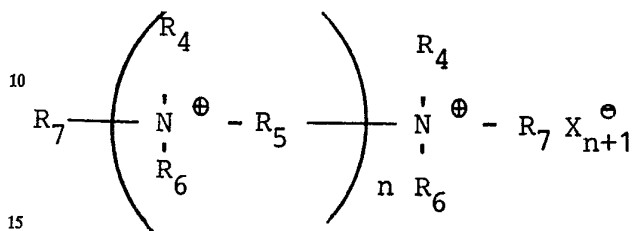
Bevorzugt ist $X^{\ominus}$

$RCOO^{\ominus}, H_2PO_4^{\ominus}, H_2PO_3^{\ominus}, ROSO_3^{\ominus}, RSO_3^{\ominus}, ArO^{\ominus},$
 $(RO)_2PO_2^{\ominus}, (RO)_2PO^{\ominus}, H(RO)PO_3^{\ominus}, F^{\ominus}, Cl^{\ominus}, Br^{\ominus}, J^{\ominus}, NO_3^{\ominus},$
 $HSO_4^{\ominus}, HSO_3^{\ominus}, CN^{\ominus}, SCN^{\ominus}, HCO_3^{\ominus}$

ist, wobei $R = R_4$

Bevorzugt stellen R_1, R_2 oder R_3 gleiche oder unterschiedliche C_1-C_{12} -Alkylreste, C_6-C_{14} -Arylreste oder C_4-C_{14} -Cycloalkylreste dar, die z. B. durch Halogen, Hydroxy, Nitro- oder Alkoxygruppen substituiert sein können.

Zu den bevorzugten organischen Ammoniumverbindungen gehören auch solche der Formel



in welcher

R_4 und $X^{\ominus}$ die bereits obengenannte Bedeutung haben,

n für 1 oder 2 steht,

R_5 für einen Alkylrest mit 2–4 C-Atomen steht,

R_6 und R_7 für gleiche oder verschiedene Reste stehen und Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten oder aber auch im Falle von $n = 1$ jeweils 2 Reste R_6 und/oder R_7 zusammen einen beide Stickstoffatome verbindenden Alkylrest mit 1–3, vorzugsweise 2 C-Atomen bedeuten.

Als wässrige, basische Lösungen mit einem Gehalt an anorganischem Feststoff von 20–80 Gew.-%, vorzugsweise 30–70 Gew.-%, werden vor allem wässrige Alkalisilikatlösungen, alkalistabilisierte Kieselsole, sowie wässrige flüssig-fliessfähige Suspensionen anorganischer Füllstoffe eingesetzt.

Erfindungsgemäss bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem der Katalysator im Polyisocyanat gelöst ist; besonders bevorzugt ist eine Verfahrensweise, bei der der gelöste Katalysator in der Polyisocyanatkomponente hergestellt wird, indem man zunächst die entsprechende Säure im Polyisocyanat löst und anschliessend zur Neutralisation der Säure ein tertiäres Amin hinzufügt. Der Katalysator kann auch in wässriger Lösung eingesetzt werden.

Ganz besonders bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem bei der Herstellung des Katalysators die Säurekomponente gegenüber dem tertiären Amin im molaren Überschuss verwendet wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner anorganisch-organische Kunststoffe, insbesondere Schaumstoffe, die nach den genannten Verfahren erhältlich sind.

Erfindungsgemäss bevorzugt sind anorganisch-organische Schaumstoffe mit einer Rohdichte unter 200 kg/m^3 , ganz besonders bevorzugt sind Rohdichten unter 100 kg/m^3 .

Als erfindungsgemäss einzusetzende Ausgangskomponenten kommen aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate in Betracht, wie sie z. B. von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise Äthylen-diisocyanat, 1,4-Tetramethylen-diisocyanat, 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (DAS 1 202 785, Amerikanische Patentschrift 3 401 190), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder -1,4-phenylen-diisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethan-diisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat, Naphthyl-1,5-diisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschliessende Phosgenierung erhalten und z. B. in den Britischen Patentschriften 874 430 und 848 671 beschrieben werden, m- und p-Isocyanatophenylsulfonyl-isocyanate gemäss der Amerikanischen Patentschrift 3 454 606, perchlorierte Arylpolyisocyanate.

anate, wie sie z. B. in der Deutschen Auslegungsschrift 1 157 601 (Amerikanische Patentschrift 3 277 138) beschrieben werden, Carbodiimidgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in der Deutschen Patentschrift 1 092 007 (Amerikanische Patentschrift 3 152 162) beschrieben werden, Disocyanate, wie sie in der Amerikanischen Patentschrift 3 492 330 beschrieben werden, Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z. B. in der Britischen Patentschrift 994 890, der Belgischen Patentschrift 761 626 und der veröffentlichten Holländischen Patentanmeldung 7 102 524 beschrieben werden, Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z. B. in der Amerikanischen Patentschrift 3 001 973, in den Deutschen Patentschriften 1 022 789, 1 222 067 und 1 027 394 sowie in den Deutschen Offenlegungsschriften 1 929 034 und 2 004 048 beschrieben werden, Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z. B. in der Belgischen Patentschrift 752 261 oder in der Amerikanischen Patentschrift 3 394 164 beschrieben werden, acylierte Harnstoffgruppen aufweisende Polyisocyanate gemäss der Deutschen Patentschrift 1 230 778, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z. B. in der Deutschen Patentschrift 1 101 394 20 (Amerikanische Patentschriften 3 124 605 und 3 201 372) sowie in der Britischen Patentschrift 889 050 beschrieben werden, durch Telomerisationsreaktionen hergestellte Polyisocyanate, wie sie z. B. in der Amerikanischen Patentschrift 3 654 106 beschrieben werden, Estergruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z. B. in den Britischen Patentschriften 965 474 und 1 072 956, in der Amerikanischen Patentschrift 3 567 763 und in der Deutschen Patentschrift 1 231 688 genannt werden, Umsetzungsprodukte der oben genannten Isocyanate mit Acetalen gemäss der Deutschen Patentschrift 1 072 385, polymere Fettsäurereste enthaltende Polyisocyanate gemäss der Amerikanischen Patentschrift 3 455 883.

Es ist auch möglich, die bei der technischen Isocyanatherstellung anfallenden Isocyanatgruppen aufweisenden Destillationsrückstände, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren der vorgenannten Polyisocyanate, einzusetzen. Ferner ist es möglich, beliebige Mischungen der vorgenannten Polyisocyanate zu verwenden.

Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, z. B. das 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren («TDI»), Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschliessende Phosgenierung hergestellt werden («rohes MDI») und Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate («modifizierte Polyisocyanate»).

Erfindungsgemäss besonders bevorzugt sind ionische Gruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in der Deutschen Offenlegungsschrift 2 227 147 beschrieben werden, beispielsweise sulfonierte Polyisocyanate (Deutsche Offenlegungsschriften 2 227 111, 2 359 614, 2 359 615), Carboxyl- oder Carboxylatgruppen aufweisende Polyisocyanate (Deutsche Offenlegungsschrift 2 359 613). Erfindungsgemäss bevorzugt sind auch nicht-ionisch-hydrophile Polyisocyanate, wie sie in der Deutschen Offenlegungsschrift 2 325 909 beschrieben werden, ferner polare Gruppen aufweisende Polyisocyanate gemäss der Deutschen Offenlegungsschrift 2 359 608 und phenolische OH-Gruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in der Deutschen Offenlegungsschrift 2 359 616 genannt werden.

Die oben genannten, besonders bevorzugten Polyisocyanate werden vorzugsweise aus Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschliessende Phosgenierung hergestellt werden («rohes MDI») sowie aus den daraus durch Abdestillation von Zweikernprodukten erhältlichen Destillationsrückständen, die im allgemeinen eine Viskosität zwischen 50 und 50 000 P/25°C, einen NCO-

Gehalt von 28–33 Gewichtsprozent sowie eine Funktionalität > 2 aufweisen, hergestellt.

Auch teilverkappte Polyisocyanate, z. B. Umsetzungsprodukte der oben aufgeführten Polyisocyanate mit z. B. Phenol, Caprolactam, Diphenylamin, tert. Butanol, können eingesetzt werden, insbesondere, wenn eine Temperung der Verfahrensprodukte vorgesehen ist.

Erfindungsgemäss werden als Ausgangskomponente wässrige basische Lösungen mit einem Gehalt an anorganischem Feststoff von 20–80 Gew.-%, vorzugsweise 30–70 Gew.-%, vor allem wässrige Alkalisilikatlösungen, alkalisch stabilisierte Kieselsole und/oder flüssig-fliessfähige Suspensionen feinteiliger Füllstoffe, eingesetzt. Oftmals werden die vorgenannten wässrigen basischen Lösungen auch in Kombination eingesetzt.

Unter wässrigen Lösungen von Alkalisilikaten sind die üblicherweise als «Wasserglas» bezeichneten Lösungen von Natrium- und/oder Kaliumsilikat in Wasser zu verstehen. Es können auch rohe technische Lösungen, welche zusätzlich z. B. Calciumsilikat, Magnesiumsilikat, Borate und Aluminate enthalten können, Verwendung finden. Das molare Verhältnis $\text{Me}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (Me = Alkalimetall, z. B. Na, K.) ist nicht kritisch und kann in den üblichen Grenzen schwanken; vorzugsweise beträgt es 2–0,1, insbesondere 0,8–0,2. Spielt der Wassergehalt des durch Umsetzung mit dem Polyisocyanat zunächst erhaltenen Kunststoffs eine untergeordnete Rolle, weil es nicht stört oder weil es leicht durch Trocknen entfernt werden kann, so kann unbedenklich nur schwach alkalisches Natriumsilikat eingesetzt werden, von welchem sich z. B. 20–35 Gew.-%ige Lösungen herstellen lassen. Vorzugsweise werden indessen 32–54 Gew.-%ige Silikatlösungen eingesetzt, die nur bei hinreichender Alkalität die für eine problemlose Verarbeitung erforderliche Viskosität von unter 500 Poise aufweisen. Auch Ammoniumsilikatlösungen, z. B. Lösungen von Guanidiniumsilikat, können verwendet werden, allerdings sind diese weniger bevorzugt. Es kann sich um echte oder auch um kolloide Lösungen handeln.

Die Wahl der Konzentration hängt vor allem vom gewünschten Endprodukt ab. Kompakte oder geschlossenzellige Materialien werden vorzugsweise mit konzentrierten Silikatlösungen hergestellt, die erforderlichenfalls durch Zusatz von Alkalihydroxid auf niedrige Viskosität eingestellt werden. Auf diese Weise lassen sich 40–70 Gew.-%ige Lösungen herstellen. Andererseits werden zur Herstellung offenporiger Leichtschäumstoffe Silikatlösungen mit 30–50 Gew.-%igem Gehalt bevorzugt, um niedrige Viskositäten, ausreichend lange Reaktionszeiten und niedere Raumgewichte zu erzielen. Auch bei Einsatz feinteiliger anorganischer Füllstoffe in grösseren Mengen sind Silikatlösungen von 30–50%igem Gehalt bevorzugt.

Weitere ausführliche Angaben über erfindungsgemäss brauchbare Alkalisilikatlösungen findet man bei James G. Vail «Soluble Silicates, their properties and uses», Reinhold Publishing Corporation, New York 1952.

Unter Kieselsole sind wässrige, kolloide Kieselsäurelösungen zu verstehen, die je nach Typ bläulich opaleszierendes bis milchig trübes Aussehen haben. Sie enthalten unvernetzte, kugelförmige Partikeln aus hochreiner amorpher Kieselsäure, die an der Oberfläche hydroxylierten Kieselsäurepartikeln haben im allgemeinen keine innere Porosität. Die Grösse der Partikeln liegt im submikroskopischen, kolloiden Bereich und kann 7–200 nm betragen, vorzugsweise beträgt sie jedoch 10–50 nm.

In Einzelfällen kann der Durchmesser der Teilchen auch bis 2 nm herabgehen, doch sind auch Agglomerate mit einem Teilchendurchmesser > 200 µ möglich. Der Kieselsäuregehalt liegt im allgemeinen zwischen 20 und 60 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 25 und 40.

Handelsübliche Kieselsole enthalten zumeist eine Spur Natrium- oder andere Alkalimetall-Ionen, um das kolloide System zu stabilisieren. Der pH-Wert beträgt üblicherweise 8 bis 12. Kolloide Kieselsäuren werden entweder durch Peptisierung

eines Kieselsäure-Hydrogels oder durch graduelle Destabilisierung von Alkalisilikaten hergestellt. Weitere Literatur siehe: Kirk-Othmer; Encyclopedia of Chemical Technology, Volume 18 (1969), Seite 61–72. R. K. Iler; The Colloid Chemistry of Silica and Silicates, Cornell University Press, New York, 1955. J. G. Vail; Soluble Silicates, Vol. I und II, Reinhold, New York, 1952.

Als feinteilige anorganische Füllstoffe zur Herstellung wässriger flüssig-fließfähiger Suspensionen sind grundsätzlich alle anorganischen, in Wasser unlöslichen oder schwer löslichen Materialien geeignet, welche zu mindestens 50 Gew.-% eine Teilchengröße von unter 50 Mikron (vorzugsweise 50 Gew.-% unter 10 Mikron) aufweisen. Vorzugsweise werden inerte mineralische Füllstoffe oder auch hydraulische mineralische Bindemittel eingesetzt. Beispiele sind: Calciumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Eisenhydroxid, Aluminiumhydroxid, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Kreide, Dolomit, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Calciumsulfat, Gips, Anhydrit, Quarzmehl, Steinmehle, Schiefermehl; Talkum, Satinweiss, Bauxit, Kaolin, Bariumsulfat, Bariumcarbonat, Tone, Asbest, Kieselsäure, Siliziumdioxid, Gläser in Pulverform, Erdalkalisilikate, Zeolithe, Silikatminerale, Kohlenstaub, Schlacke, Rotschlamm, Ziegelmehl, Wasserzemente, wie Portlandzement, schnellbindender Zement, Hochofenportlandzement, niedrig gebrannter Zement, sulfatbeständiger Zement, Mauerzement, Naturzement, Kalkzement, Gipszement, Puzzolanzement, Calciumsulfatzement. Auch Lehm, wie er vielfältig in der Natur vorkommt, kann eingesetzt werden.

Erfindungsgemäss werden wässrige Suspensionen von Füllstoffen, welche einen Feststoffgehalt zwischen 20 und 80 Gew.-% aufweisen, verwendet. Sofern die trockenen Füllstoffe bereits die erfindungsgemässen Kriterien hinsichtlich der Teilchengröße erfüllen (mindestens 50 Gew.-% kleiner als 50 Mikron), können sie unmittelbar mit Wasser zu einer Suspension angerührt werden. Sind die Teilchen gröber, so kann auch eine wässrige Grobsuspension der Füllstoffe durch bekannte Verfahren der Nassmahlung in einer erfindungsgemäss brauchbare Feinsuspension übergeführt werden.

Besonders bevorzugte wässrige Suspensionen sind solche, welche sedimentationsstabil sind und ein viskoses züiges Fließverhalten zeigen, wie es beispielsweise von Papierstreichmassen bekannt ist. Zur Herstellung solcher Füllstoffsuspensionen bedient man sich daher vorteilhaft der dem Fachmann zur Herstellung solcher Streichmassen bekannten Methoden.

Erfindungsgemäss bevorzugte stabilisierte Suspensionen sind solche, welche innerhalb von 2 Tagen nicht nennenswert sedimentieren und ein züiges viskoses Fließverhalten zeigen. Im Rahmen vorliegender Erfindung gelten wässrige Füllstoffsuspensionen dann als «stabilisiert», wenn die dispergierten Füllstoffe durch eine oder mehrere der nachfolgend aufgeführten Massnahmen überwiegend agglomeratfrei als Einzelteilchen dispergiert sind:

1. Verwendung extrem feinteiliger Füllstoffe kleiner als 20 Mikron, mindestens 50 Gew.-% kleiner als 2 Mikron. Ganz besonders günstig sind Füllstoffe, deren Teilchengröße zu 80 % zwischen 0,5 und 2 Mikron liegt, wie dies z. B. bei einer Reihe von Calciumcarbonat-Typen der Fall ist.

2. Verwendung oberflächenmodifizierter Füllstoffe, die durch die Modifizierung hydrophiliert und dadurch besser dispergierbar sind.

3. Herstellung der Dispersion unter Anwendung agglomeratzerstörender Scherkräfte, wie dies z. B. bei der Herstellung von Pigmentpasten und bei pigmentierten Lacksystemen üblich ist, z. B. Abreiben auf dem Dreiwälzenstuhl, einer Sandmühle oder dergleichen.

4. Mitverwendung von Dispergierhilfsmitteln und Dispersionsstabilisatoren, wie z. B. Salzen der Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure, Metaphosphorsäure, Polyphosphorsäuren,

phosphorigen Säuren, Oligokieselsäuren, Polyokieselsäuren, organischen hochmolekularer Polysäuren, wie z. B. Poly(meth)acrylsäuren, copolymeren Poly(meth)acrylsäuren, Polymaleinsäuren, copolymere Polymaleinsäuren, wasserlösliche Derivate des Caseins, der Zellulose, Stärke, Alginsäuren sowie Pflanzengummen. Auch die üblichen oberflächenaktiven Verbindungen, wie Emulgatoren, Netzmittel und Tenside kommen in Betracht.

5. Mitverwendung von Verdickungsmitteln, wie Zellosedativen, Polyacrylamine, Alginaten, Pflanzengummen, wasserlöslichen Polymeren, z. B. Polyäthylenoxid.

6. Mitverwendung von hoch- und niedermolekularen Di- oder Polyalkoholen oder Di- bzw. Polyaminen.

Besonders bevorzugt werden Suspensionen, die unter Zusatz von 0,05 bis 20 Gew.-% bezogen auf Füllstoff von einer oder mehreren der unter 4, 5 und 6 aufgeführten Zusatzmitteln hergestellt sind. Gleichzeitig, wenn auch unter dem Gesichtspunkt der Wirtschaftlichkeit weniger günstig, ist der Einsatz oberflächenmodifizierter und dadurch hydrophiler Füllstoffe, wodurch sich die Notwendigkeit von Zusatzmitteln im Regelfalle erübrigt.

Sofern die Stabilisierung der Füllstoff-Suspension durch organische Zusatzmittel erfolgt, soll deren Menge 5 %, bezogen auf Füllstoff, nicht überschreiten, um das Brandverhalten der anorganisch-organischen Kunststoffe nicht zu verschlechtern.

Insbesondere wenn Suspensionen Zusatzmittel gemäss 4 und/oder 5 und/oder 6 enthalten und zusätzlich nach den unter 1 und 3 genannten Kriterien hergestellt werden, erhält man hervorragend sedimentationsstabile Suspensionen mit für den Verarbeitungsprozess abgestimmtem Fließverhalten.

Sofern durch Zusatzmittel stabilisierte Füllstoff-Suspensionen eingesetzt werden, finden vorzugsweise solche Füllstoffe Verwendung, die mindestens zu 90 % eine Teilchengröße kleiner 20 Mikron und zu mindestens 50 Gew.-% eine Teilchengröße kleiner 10 Mikron aufweisen.

Selbstverständlich kann die Füllstoff-Suspension auch unmittelbar vor der Vermischung mit dem Polyisocyanat hergestellt werden, z. B. indem in eine Zuleitung zum Mischraum, in dem die Vermischung des Polyisocyanats mit der Füllstoff-Suspension stattfindet, trockene Füllstoffe und Wasser eindosiert werden und durch eine Mischvorrichtung, z. B. eine Schnecke, innerhalb dieser Zuleitung die wässrige Füllstoff-Suspension in situ erzeugt wird.

Bei Verwendung hydraulischer Bindemittel, insbesondere Zement, werden im allgemeinen die Suspensionen unmittelbar vor der Verarbeitung mit der Isocyanatkomponente hergestellt, da der Abbindeprozess zweckmässigerweise im fertigen Kunststoff stattfindet. Trotzdem werden bei der Herstellung der Suspensionen bevorzugt die unter 4–6 aufgeführten Stabilisierungsmittel zugesetzt, da sie das Verarbeitungsverhalten günstig beeinflussen.

Die eingesetzten Füllstoffsuspensionen weisen vorzugsweise eine Viskosität von 100 cP auf, um ein für die Verarbeitung günstiges rheologisches Verhalten zu gewährleisten. Sie sollen andererseits gut fließfähig sein und keinesfalls krümelige Konsistenz aufweisen. Vorzugsweise wird eine Viskosität von 10 000 cP nicht überschritten. Eine gute und sehr innige Vermischung mit dem Polyisocyanat in üblichen Verarbeitungsapparaten sollte gewährleistet sein. Andererseits sollte der Gehalt der wässrigen Suspension an Füllstoffen möglichst hoch sein, um nicht mehr Wasser als unumgänglich in den Kunststoff einzubringen. In Abhängigkeit von der Teilchengröße und der Gestalt der Füllstoffteilchen beträgt die Füllstoffkonzentration zwischen 30 und 80 %. Bevorzugt ist ein Gehalt von 50–70 %. Niedere Konzentrationen müssen im allgemeinen dann gewählt werden, wenn nicht kugelige Füllstoffe mitverwendet werden, wie z. B. Asbest, Talk, Tone.

Der pH-Wert der wässrigen Füllstoffsuspension soll mindestens 8, vorzugsweise mindestens 9, betragen.

Bei zumindest teilweise Einsatz von basischen Füllstoffen ist der pH-Wert der Suspension von mindestens 8 im allgemeinen gegeben. Ist dies nicht der Fall, so muss durch Zusatz basischer Substanzen ein pH-Wert von mindestens 8 eingestellt werden. Dies lässt sich beispielsweise durch Zusatz von Alkalien, wie z. B. Kalilauge, Natronlauge oder basischen Salzen, erreichen. Selbstverständlich können die angeführten drei wesentlichen Gruppen von wässrig alkalischen Lösungen auch in Kombination verwendet werden, wobei sich die Mitverwendung von Alkalisilikatlösungen sowohl in Verbindung mit Kieselölen als auch in Kombination mit Füllstoffsuspensionen besonders bei der Herstellung anorganisch-organischer Schaumkunststoffe vorteilhaft auswirkt.

Bei der Herstellung der anorganisch-organischen Kunststoffe werden erfindungsgemäss organische Ammoniumverbindungen, vorzugsweise der allgemeinen Formel, $R_1R_2R_3R_4N^{\oplus}X^{\ominus}$, als Katalysatoren mitverwendet, wobei in der Formel $R_1, R_2, R_3 =$ Alkyl-, Aryl-, Cycloalkyl-, $R_1 + R_2 =$ Alkylen-, Arylen-, Cycloalkylen- und $R_4 = H, R_1, R_2, R_3$ und $X^{\ominus}$ ein Anion, vorzugsweise $RCOO^{\ominus}, H_2PO_4^{\ominus}, H_2PO_3^{\ominus}, ROSO_3^{\ominus}, RSO_3^{\ominus}, ArO^{\ominus}, (RO)_2PO_2^{\ominus}, (RO)_2PO^{\ominus}, H(RO)PO_3^{\ominus}, F^{\ominus}, Cl^{\ominus}, Br^{\ominus}, J^{\ominus}, NO_3^{\ominus}, HSO_4^{\ominus}, HSO_3^{\ominus}, CN^{\ominus}, SCN^{\ominus}, HCO_2^{\ominus}$ ist, wobei R = R₄ bedeutet.

Die Reste R_1, R_2, R_3 können gleich oder verschieden sein.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Katalysatoren erfolgt im einfachsten Fall durch Umsetzung eines tertiären Amins mit einer Säure oder einem Alkylierungsmittel. Als tertiäre Amine kommen zwar grundsätzlich alle Verbindungen dieser Substanzklasse in Betracht, doch sind solche, die bekanntermassen beschleunigend auf die Reaktion von Polyisocyanaten mit gegenüber Polyisocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wirken, bevorzugt, z. B. tertiäre Amine wie Triäthylamin, Tributylamin, N-Methyl-morpholin, N-Äthyl-morpholin, N-Cococmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethyl-äthylendiamin, 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan, N-Methyl-N'-dimethylaminoäthylpiperazin, N,N-Dimethylbenzylamin, Bis-(N,N-diäthylamino-äthyl)-adipat, N,N-Diäthylbenzylamin, Pentamethyldiäthylentriamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N-Dimethyl-β-phenyläthylamin, 1,2-Dimethylimidazol, 2-Methylimidazol, N,N-Dimethyl-β-methoxy-äthylamin, 2-Piperidino-äthyl-methyl-äther, Tris(dimethylaminopropyl)hexahydrotriazin, 2,4,6-Tris-(dimethylaminomethyl)phenol, o-Dimethylaminomethylphenol, p-Dimethylaminomethylphenol, Tetramethyl-1,3-butandiamin, Tetramethyl-propan-diamin, N-Methylmorpholin, 2,2'-Bis(dimethylamino)diäthyläther.

Geeignet sind auch gegenüber Isocyanatgruppen aktive Wasertstoffatome aufweisende tertiäre Amine, z. B. Triäthanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl-diäthanolamin, N-Äthyl-diäthanolamin, N,N-Dimethyl-äthanolamin, β-piperidino-äthanol, sowie deren Umsetzungsprodukte mit Alkylenoxiden, wie Propylenoxid und/oder Äthylenoxid.

Die Verwendung der letztgenannten Gruppen von Aminen zur Herstellung der erfindungsgemässen Katalysatoren ist jedoch dann weniger bevorzugt, wenn die Katalysatoren im Polyisocyanat gelöst eingesetzt werden, da durch die Reaktion mit dem Isocyanat unerwünschte Viskositäts erhöhungen oder aber auch durch die Semipräpolymerbildung eine Herabsetzung der Funktionalität erfolgen kann.

Als zur Katalysatorherstellung benötigte Säurekomponente kommen grundsätzlich sowohl organische wie auch anorganische Säuren infrage.

Wird der Katalysator im Polyisocyanat gelöst, verwendet man als Säurekomponente im allgemeinen eine wasserfreie, im Polyisocyanat lösliche Säure, besonders dann, wenn die Herstellung

des Katalysators im Polyisocyanat erfolgt. Derartige Säuren sind z. B. aliphatische oder aromatische Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Benzoesäure, Phenylessigsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Ölsäure. Erfindungsgemäss bevorzugt sind Ammoniumsalze von wasserfreier Phosphorsäure und Polyphosphorsäure, da sich diese oft mühelos in Polyisocyanaten lösen, insbesondere in Polyphenylpolymethylenpolyisocyanaten, und ausserdem eine zusätzliche Flammgeschütz Wirkung erzielt wird. Brauchbar sind erfindungsgemäss auch die Ammoniumsalze der Schwefelsäure sowie der – ggf. teilveresterten – Phosphorsäure bzw. phosphorigen Säure. Auch Phenole, insbesondere solche mit P_K -Werten $> 9,5$, sind erfindungsgemäss als Säuren anzusehen, da sie aufgrund ihres sauren Charakters in der Lage sind, mit tertiären Aminen Ammoniumsalze zu bilden.

Als Säurekomponente zur Synthese der Ammoniumsalze ganz besonders bevorzugt sind jedoch organische Sulfonsäuren, von denen eine Vielzahl technisch leicht zugänglich ist und die ausser dem Vorteil, als starke Säuren stabile Ammoniumsalze zu bilden, auch die wünschenswerte Eigenschaft aufweisen, im allgemeinen sowohl in organischem Medium wie auch in Wasser löslich zu sein bzw. lösliche Salze zu bilden. Als Vertreter dieser Substanzklasse seien beispielhaft genannt: aliphatische Sulfonsäuren wie Methansulfonsäure, Äthansulfonsäure, n-Propansulfonsäure, 2-Propansulfonsäure, n-Butansulfonsäure, n-Pentansulfonsäure, n-Hexansulfonsäure, Nonansulfonsäure, Decansulfonsäure, Undecansulfonsäure, Dodecansulfonsäure, Tridecansulfonsäure, Tetradecansulfonsäure sowie die wegen ihrer guten Löslichkeit in aromatischen Polyisocyanaten ganz besonders bevorzugten aromatischen Sulfonsäuren wie Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, o-Toluolsulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, p-Xylol-2-sulfonsäure, 1,2,4-Trimethylbenzol-5-sulfonsäure, p-Chlorbenzolsulfonsäure, p-Brombenzolsulfonsäure, 2-Nitrotoluol-4-sulfonsäure, 1-Nitro-4-chlorbenzol-3-sulfonsäure, Sulfanilsäure, Anilin-2,5-disulfonsäure, 3-Sulfobenzoesäure, Benzoesäure-3,5-disulfonsäure, 2-Naphthol-7-sulfonsäure, 1,5-Naphthalindisulfonsäure, 1-Naphthol-2,4-disulfonsäure, 2-Naphthol-6-sulfonsäure, Phenol-4-sulfonsäure.

Besonders gut geeignet sind auch Sulfonsäuren, die ausser der Sulfonsäuregruppe noch andere saure Gruppen, z. B. Carbonsäurereste, aufweisen und die einfach durch Sulfonierung der entsprechenden Carbonsäuren erhältlich sind. Beispielhaft seien die Sulfonierungsprodukte von Ölsäure, Azelainsäure, Korksäure, Sebacinsäure und monomeren Fettsäuren genannt.

Carbonsäure- und Sulfonsäuregruppierungen sind auch deshalb bevorzugt, da sie ohne Nachteil im molaren Überschuss gegenüber der mit dem tertiären Amin zur Salzbildung benötigten Menge im Polyisocyanat gelöst werden können.

Falls die als Katalysatoren verwendeten Ammoniumsalze in wässriger Lösung als Drittkomponente zusätzlich zum Polyisocyanat und zur wässrigen Alkalisilikatlösung verwendet werden sollen, kommen zur Salzbildung aus tertiärem Amin und Säuren auch wässrige Säuren, z. B. Mineralsäure wie Fluorwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure, schweflige Säure, Salpetersäure, Phosphorsäure, phosphorige Säure, aber auch Cyanwasserstoffsäure, Thiocyanwasserstoffsäure, Kohlensäure in Betracht.

Erfindungsgemäss geeignete Katalysatoren sind ferner organische Ammoniumverbindungen, die man durch Umsetzung von tertiären Aminen mit Alkylierungsmitteln erhält. Als Alkylierungsmittel kommen beispielsweise Allylhalogenide, Benzylhalogenide, α-Halogenketone, Alkylsulfate, Alkyl-p-toluolsulfonate und Alkylhalogenide, Sultone und β-Lactone infrage. Als Beispiele hierfür seien angeführt:

Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Äthylbromid, Propylbromid, Butylbromid, Dimethylsulfat, Diäthylsulfat, Methylchloromethyläther, Methyl-1,2-dichloräthyläther, Äthylchloromethyläther, Benzylchlorid, Benzylbromid, p-Chlor-

benzylchlorid, Trichlorbenzylchlorid, p-Nitrobenzylchlorid, Äthylenchlorhydrin, Äthylenbromhydrin, Epichlorhydrin, Äthylenoxyd, Propylenoxyd, Styrolxyd, Benzol-, Toluol-, Naphthalinsulfonsäureester, w-Bromacetophenon, Dinitrochlorbenzol, δ -Chlorpentenamid, Chloressigsäure sowie deren Ester und Amide, Chlormethyl-dimethyl-äthoxysilan, Pentamethyl-chlormethyl-disiloxan, Pentamethyl-brommethyl-disiloxan, Glykol-mono-bromessigsäureester, Glycerin-mono-chloressigsäureester, Brom-äthyl-isocyanat, Chlormethyl-naphthalin, 3-Methyl-3-hydroxymethyl-oxetan-methansulfonat, Phenyläthylbromid, p-2-Bromäthylbenzoesäure, 5-Chlormethyl-furan-2-carbonsäure, Äthylphosphonigsäure-dichlorisopropylester, Acetessigsäure-bromäthylester, Propansulton, Butansulton. Weitere Beispiele sind in der Deutschen Auslegeschrift 1 205 087 beschrieben.

Auch mit Chlorcyan oder Bromcyan können Quaternierungen durchgeführt werden. Epoxide werden in Kombination mit Wasser und/oder einer Säure als Quaternierungsmittel eingesetzt.

Auch polyfunktionelle Alkylierungsmittel sind geeignet, z. B. 1,4-Dibrombutan, p-Xylen-dichlorid, 1,3-Dimethyl-4,6-bis-chlormethyl-benzol, Methylen-bis-chloracetamid, Hexamethylen-bis-bromäthyl-urethan, Addukte von 2 bis 3 Mol Chloracetamid an ein Di- bzw. Triisocyanat. Weitere geeignete polyfunktionelle Alkylierungsmittel sind beispielsweise in der Niederländischen Auslegeschrift 67/03 743 beschrieben.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Katalysatoren werden in der Regel in einer Menge zwischen etwa 0,001 und 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 und 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Menge an Polyisocyanat, eingesetzt.

Gegebenenfalls mitzuverwendende Komponenten sind ferner Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen von einem Molekulargewicht in der Regel von 400–10 000. Hierunter versteht man neben Aminogruppen, Thiolgruppen oder Carboxylgruppen aufweisenden Verbindungen vorzugsweise Polyhydroxylverbindungen, insbesondere zwei bis acht Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, speziell solche vom Molekulargewicht 800 bis 10 000, vorzugsweise 1000 bis 6000, z. B. mindestens zwei, in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise aber 2 bis 4, Hydroxylgruppen aufweisende Polyester, Polyäther, Polythioäther, Polyacetale, Polycarbonate, Polyesteramide, wie sie für die Herstellung von homogenen und von zellförmigen Polyurethanen an sich bekannt sind.

Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester sind z. B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen, Carbonsäuren. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niedrigen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls, z. B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere und trimere Fettsäuren wie Ölsäure, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren Fettsäuren, Terephthalsäuredimethylester, Terephthalsäure-bis-glykolester. Als mehrwertige Alkohole kommen z. B. Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol, (1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan), 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan,

Hexantriol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), Trimethyloläthan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Methylglykosid, ferner Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Polyäthylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole infrage. Die Polyester können anteilig endständige Carboxylgruppen aufweisen. Auch Polyester aus Lactonen, z. B. ϵ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, z. B. ω -Hydroxycapronsäure, sind einsetzbar.

Auch die in Frage kommenden, mindestens zwei, in der Regel zwei bis acht, vorzugsweise zwei bis drei, Hydroxylgruppen aufweisenden Polyäther sind solche der an sich bekannten Art und werden z. B. durch Polymerisation von Epoxiden wie Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styrol-oxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z. B. in Gegenwart von BF_3 , oder durch Anlagerung dieser Epoxide, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Alkohole oder Amine, z. B. Wasser, Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), Trimethylolpropan, 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan, Anilin, Ammoniak, Äthanolamin, Äthylendiamin, hergestellt. Auch Sucrosepolyäther, wie sie z. B. in den Deutschen Auslegeschriften 1 176 358 und 1 064 398 beschrieben werden, kommen infrage. Vielfach sind solche Polyäther bevorzugt, die überwiegend (bis zu 90 Gew.-%, bezogen auf alle vorhandenen OH-Gruppen im Polyäther) primäre OH-Gruppen aufweisen. Auch durch Vinylpolymerisate modifizierte Polyäther, wie sie z. B. durch Polymerisation von Styrol, Acrylnitril in Gegenwart von Polyäthern entstehen (Amerikanische Patentschriften 3 383 351, 3 304 273, 3 523 093, 3 110 695, Deutsche Patentschrift 1 152 536), sind ebenfalls geeignet, ebenso OH-Gruppen aufweisende Polybutadiene.

Unter den Polythioäthern seien insbesondere die Kondensationsprodukte von Thiodiglykol mit sich selbst und/oder mit anderen Glykolen, Dicarbonsäuren, Formaldehyd, Aminocarbonsäuren oder Aminoalkoholen angeführt. Je nach den Komponenten handelt es sich bei den Produkten um Polythiomischäther, Polythioätherester, Polythioätheresteramide.

Als Polyacetale kommen z. B. die aus Glykolen, wie Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, 4,4'-Dioxyäthoxy-diphenyldimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen infrage. Auch durch Polymerisation cyclischer Acetale lassen sich erfindungsgemäss geeignete Polyacetale herstellen.

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die z. B. durch Umsetzung von Diolen wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4) und/oder Hexandiol-(1,6), Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol mit Diarylcarbonaten, z. B. Diphenylcarbonat oder Phosgen, hergestellt werden können.

Zu den Polyesteramiden und Polyamiden zählen z. B. die aus mehrwertigen gesättigten und ungesättigten Carbonsäuren, bzw. deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten und ungesättigten Aminoalkoholen, Diaminen, Polyaminen und ihre Mischungen gewonnenen, vorwiegend linearen Kondensate.

Auch bereits Urethan- oder Harnstoffgruppen enthaltende Polyhydroxylverbindungen sowie gegebenenfalls modifizierte natürliche Polyole, wie Rizinusöl, Kohlenhydrate, Stärke, sind verwendbar. Auch Anlagerungsprodukte von Äthylenoxiden an Phenol-Formaldehyd-Harze oder auch an Harnstoff-Formaldehydharze sind erfindungsgemäss einsetzbar.

Vertreter dieser zu verwendenden Verbindungen sind z. B. in High Polymers, Vol. XVI, «Polyurethanes, Chemistry and Technology», verfasst von Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Band I, 1962, Seiten 32–42 und Seiten 44–54 und Band II, 1964, Seiten 5–6 und 198–199, sowie im Kunststoff-Handbuch, Band VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, z. B. auf den Seiten 45 bis 71, beschrieben.

Selbstverständlich können Mischungen der oben genannten

Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht von 400–10 000, z. B. Mischungen von Polyäthern und Polyester, eingesetzt werden.

Als gegebenenfalls einzusetzende Komponenten kommen auch Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen von einem Molekulargewicht 32–400 infrage. Auch in diesem Fall versteht man hierunter Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen und/oder Thiolgruppen und/oder Carboxylgruppen aufweisende Verbindungen, vorzugsweise Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen aufweisende Verbindungen, die als Kettenverlängerungsmittel oder Vernetzungsmittel dienen. Diese Verbindungen weisen in der Regel 2 bis 8 gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoffatome auf, vorzugsweise 2 oder 3 reaktionsfähige Wasserstoffatome. Als Beispiele für derartige Verbindungen seien genannt: Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Pentandiol-(1,5), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, 1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Trimethyloläthan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Polyäthylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400, Dibutylenglykol, Polybutylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400, 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan, Di-hydroxymethyl-hydrochinon, Äthanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin, 3-Aminopropanol, Äthylendiamin, 1,3-Diaminopropan, 1-Mercapto-3-aminopropan, 4-Hydroxy- oder -Amino-phthalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Hydrazin, N,N'-Dimethylhydrazin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan.

Auch in diesem Fall können Mischungen von verschiedenen Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht von 32–400 verwendet werden.

Es werden gegebenenfalls leicht flüchtige organische Substanzen als Treibmittel mitverwendet. Als organische Treibmittel kommen z. B. Aceton, Äthylacetat, halogensubstituierte Alkane wie Methylchlorid, Chloroform, Äthylidenchlorid, Vinylidenchlorid, Monofluortrichlormethan, Chlordifluormethan, Dichlordifluormethan, ferner Butan, Hexan, Heptan oder Diäthyläther infrage. Eine Treibwirkung kann auch durch Zusatz von bei Temperaturen über Raumtemperatur unter Abspaltung von Gasen, beispielsweise von Stickstoff, sich zersetzenden Verbindungen, z. B. Azoverbindungen wie Azoisobuttersäure-nitril, erzielt werden.

Auch das in der Mischung enthaltene Wasser kann die Funktion des Treibmittels übernehmen. Ferner können feine Metallpulver, z. B. Calcium, Magnesium, Aluminium oder Zink durch Wasserstoffentwicklung in ausreichend alkalischen Lösungen als Treibmittel dienen, wobei sie gleichzeitig eine härtende und verstärkende Wirkung ausüben können.

Weitere Beispiele für Treibmittel sowie Einzelheiten über die Verwendung von Treibmitteln sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z. B. auf den Seiten 108 und 109, 453 bis 455 und 507 bis 510 beschrieben.

Es können jedoch auch inerte Gase, wie Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlendioxid, als Treibmittel eingesetzt werden.

Es können auch oberflächenaktive Zusatzstoffe, wie Emulgatoren und Schaumstabilisatoren, mitverwendet werden. Als Emulgatoren kommen z. B. die Natriumsalze von Ricinusölsulfonaten oder Salze von Fettsäuren infrage.

Als Schaumstabilisatoren kommen vor allem Polyäthersiloxane, speziell wasserlösliche Vertreter, infrage. Diese Verbindungen sind im allgemeinen so aufgebaut, dass ein Copolymerisat aus Äthylenoxid und Propylenoxid mit einem Polydimethylsi-

loxanrest verbunden ist. Derartige Schaumstabilisatoren sind z. B. in den Amerikanischen Patentschriften 2 834 748, 2 917 480 und 3 629 308 beschrieben.

Es können ferner auch Reaktionsverzögerer, z. B. sauer reagierende Stoffe wie Salzsäure oder organische Säurehalogenide, ferner Zellregler der an sich bekannten Art wie Paraffine oder Fettalkohole oder dimethylpolysiloxane sowie Pigmente oder Farbstoffe und Flammenschutzmittel der an sich bekannten Art, z. B. Tris-chloräthylphosphat, Trikresylphosphat, oder Ammoniumphosphat und -polyphosphat, ferner Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher und fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen, Füllstoffe wie Bariumsulfat, Kieselgur, Russ oder Schlammkreide mitverwendet werden.

Weitere Beispiele von gegebenenfalls mitzuverwendenden oberflächenaktiven Zusatzstoffen und Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsverzögerern, Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen, Weichmachern, Farbstoffen und Füllstoffen sowie Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Zusatzmittel sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z. B. auf den Seiten 103 bis 113 beschrieben.

Die Herstellung der anorganisch-organischen Kunststoffe gemäss vorliegender Erfindung ist einfach. Es ist lediglich erforderlich, das flüssige Polyisocyanat mit der wässrigen alkalischen Lösung in den vorgeschriebenen Mengenverhältnissen in Gegenwart der erfindungsgemäss zu verwendenden Katalysatoren homogen zu vermischen, worauf meist sofort die Aushärtung der Mischung stattfindet.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird der Katalysator gelöst im Polyisocyanat verwendet. Dabei kann er entweder als solcher im Polyisocyanat gelöst oder dispergiert werden, oder aber direkt im Polyisocyanat hergestellt werden. Bei der Herstellung des Katalysators im Polyisocyanat verfährt man im allgemeinen so, dass zunächst eine vorzugsweise wasserfreie Säure oder ein Alkylierungsmittel im Polyisocyanat gelöst wird und anschliessend durch die Zugabe äquimolekularer oder etwas weniger als äquimolekularer Mengen an tertiärem Amin eine organische Ammoniumverbindung hergestellt wird. Dabei sollte die molare Aminmenge die molare Säure- bzw. Alkylierungsmittelmenge nicht überschreiten, da sonst keine lagerstabilen Polyisocyanaten erhalten würden. Wird hingegen eine neutrale Ammoniumverbindung im Polyisocyanat gelöst, bzw. die Ammoniumverbindung im Polyisocyanat so hergestellt, dass gegenüber dem Amin äquimolekulare oder überschüssige Alkylierungsmittel- oder Säuremengen angewendet werden, erhält man lagerstabile katalysatorhaltige Polyisocyanate. Unmittelbar nach der Vermischung mit der wässrigen basischen Lösung beginnt der Katalysator aktiv zu werden und beschleunigend auf die Reaktion zwischen Polyisocyanat und Wasser einzuwirken.

Es ist ein besonderer Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens, dass der Katalysator erst im Anschluss an die Vermischung der Reaktionskomponenten aktiv zu werden beginnt, während er vorher keinerlei störende Wirksamkeit entfaltet. Ferner stört die Säurekomponente des Katalysators das erfindungsgemässe Verfahren in keiner Weise; sie kann sogar eine sehr erwünschte härtende Wirkung ausüben.

Demgegenüber sind derartige organische Ammoniumverbindungen in konventionellen Polyurethanformulierungen wegen des potentiell sauren Charakters als Katalysatoren meist ungeeignet.

Die Reaktionsmischungen sind typische feinteilige Emulsionen bzw. Sole. Sie sind nicht optisch klar, sondern meist opak bzw. milchig-weiss. In ihnen scheint morphologisch der spätere anorganisch-organische Kunststoff präformiert zu sein. Die Reaktionskomponenten werden erfindungsgemäss nach dem an

sich bekannten Einstufenverfahren, dem Prepolymerverfahren oder dem Semiprepolymerverfahren zur Umsetzung gebracht, wobei man sich oft maschineller Einrichtungen bedient, z. B. solcher, die in der Amerikanischen Patentschrift 2 764 565 beschrieben werden. Einzelheiten über Verarbeitungseinrichtungen, die auch infrage kommen, werden im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z. B. auf den Seiten 121 bis 205, beschrieben.

Die Mischung der Komponenten ist nicht stabil. Die sogenannten «Topfzeiten», während derer die Mischungen verarbeitbar sind, hängen von der Reaktivität des Polyisocyanates, von der Gesamtmenge an freigesetztem Silikathärter, von der Konzentration der Silikatlösung, sowie vor allem von Art und Menge des verwendeten Katalysators ab.

Sie betragen zwischen 0,2 Sekunden und etwa 1 Stunde. Bevorzugt sind Topfzeiten von etwa 1 Sekunde bis etwa 20 Minuten.

Daraus folgt, dass im allgemeinen die Vermischung unmittelbar vor der Formgebung erfolgt.

Die Herstellung der anorganisch-organischen Kunststoffe kann nach grundsätzlich bekannten Technologien erfolgen, z. B. in der Art, wie gegossene oder geschäumte Polyurethane hergestellt werden.

Bevorzugt werden die Komponenten nach der zur Herstellung von Polyurethanschäumen üblichen Technologie kontinuierlich in einer Mischkammer niedriger Verweilzeit gemischt und anschliessend unter Formgebung ausgehärtet. Hierzu wird die flüssige oder pastenförmige Mischung beispielsweise in Formen gegossen, auf Oberflächen aufgetragen oder in Vertiefungen, Fugen, Spalten und dergleichen gefüllt.

Bei der Vermischung kann das Mengenverhältnis zwischen Polyisocyanat und der wässrigen, basischen Lösung in den Grenzen zwischen 80 zu 20 bis 10 zu 90 Gew.-Teilen schwanken. Vorzugsweise beträgt das Mengenverhältnis zwischen Polyisocyanat und wässriger basischer Lösung zwischen 60 zu 40 und 20 zu 80 Gew.-Teilen. Man erhält dann anorganisch-organische Kunststoffe mit optimalen Gebrauchseigenschaften, insbesondere hohem Isoliervermögen sowie hoher Elastizität, Wärmeformbeständigkeit und Schwerentflammbarkeit.

Aus den angeführten Mengenverhältnissen geht hervor, dass für die Herstellung der Verfahrensprodukte das Mengenverhältnis von Polyisocyanat und wässriger alkalischer Lösung im genannten Rahmen nicht kritisch ist. Dies ist besonders vorteilhaft, da bei der kontinuierlichen Herstellung über Fördergeräte und Mischkammer nicht auf exakte Dosierung geachtet zu werden braucht. So lassen sich robuste Fördereinrichtungen wie Zahnrad- oder Exzenter-Schnecken-Pumpen einsetzen.

Die Aktivität der Reaktionsmischung lässt sich durch das Verhältnis von Isocyanat zu wässriger, alkalischer Lösung sowie durch Art und Menge der verwendeten Katalysatoren einstellen.

Zweckmässig wird der Katalysator in gelöster Form eingesetzt. Ausser im Polyisocyanat gelöst, kann man den Katalysator auch in wässriger Lösung zusätzlich zum Polyisocyanat und zur wässrigen, alkalischen Lösung als dritte Komponente zugeben, wobei in einer bevorzugten Form die wässrige Lösung zusätzlich anorganische Phosphate wie beispielsweise Kalium- und/oder Ammoniumphosphate enthält, wodurch die resultierenden Kunststoffe einen zusätzlichen Flammenschutz erfahren.

Doch können der wässrigen Komponente auch andere wasserlösliche dispergierbare anorganische oder organische Stoffe wie Nitrate, Sulfate, Chloride oder Sulfon- und Carbonsäuren zugefügt werden, um den Verfahrensprodukten hydrophile Eigenschaften zu geben, die z. B. für im Haushaltssektor einzusetzende Schaumstoffe von Interesse sind, bzw. um Nährsalze einzuarbeiten, wie es für die Pflanzenanzucht wünschenswert ist.

Dabei können die erfindungsgemäss verwendeten Katalysatoren entweder als solche in Wasser gelöst werden, oder aber

bevorzugt direkt in der wässrigen Lösung, z. B. aus Amin und Säure, hergestellt werden, wobei der pH-Wert der resultierenden aktivatorhaltigen Lösung vorzugsweise neutral oder sauer, keinesfalls aber stark alkalisch sein soll.

5 Von besonderer Bedeutung und damit bevorzugt sind Zusatzmittel, die das Brandverhalten derartiger Kunststoffe noch verbessern, hierbei kommen ausser den üblichen Flammenschutzmitteln insbesondere halogenierte Paraffine und anorganische Salze der Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure, Metaphosphorsäure 10 oder Polyphosphorsäure, zur Anwendung.

Die erfindungsgemässe Herstellung der Schaumstoffe geschieht grundsätzlich so, dass man in einer diskontinuierlich oder kontinuierlich arbeitenden Mischvorrichtung die beschriebenen Reaktionskomponenten einstufig oder in mehreren Stufen 15 miteinander vermischt und das entstandene Gemisch zumeist ausserhalb der Mischvorrichtung in Form oder auf geeigneten Unterlagen aufschäumen und erstarren lässt. Hierbei kann die zwischen ca. 0°C und 200°C, bevorzugt zwischen 30°C und 160°C, liegende Reaktionstemperatur entweder so erreicht werden, dass man eine oder mehrere Reaktionskomponenten bereits 20 vor dem Mischprozess vorwärmt oder die Mischapparatur selbst beheizt oder das hergestellte Reaktionsgemisch nach dem Mischen aufheizt. Selbstverständlich sind auch Kombinationen dieser oder anderer Verfahrenweisen zum Einstellen der Reaktionstemperatur geeignet. In den meisten Fällen entwickelt sich 25 während der Reaktion selbst genügend Wärme, so dass die Reaktionstemperatur nach Beginn der Reaktion bzw. des Aufschäumens auf Werte über 30°C ansteigen kann.

Besonders hochwertige Kunststoffe werden nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhalten, wenn die Aushärtung bei 30 Temperaturen über 20°C, insbesondere 30–100°C, erfolgt. Speziell bei Kombinationen aus Polyisocyanaten mit 10–40 % NCO-Gruppen und wässrigen basischen Lösungen wird selbst ohne 35 äussere Wärmezufuhr soviel Wärme frei, dass enthaltenes Wasser zu verdampfen beginnt. Im Innern von Schaumstoffblöcken können Temperaturen von über 100°C erreicht werden.

Es scheint, dass unter solchen Bedingungen sich besonders ausgeprägte Wechselwirkungen bzw. ein besonders inniger Verbund zwischen anorganischem und organischem Polymer ausbilden, so dass Materialien resultieren, die einerseits hart, andererseits aber hochelastisch und dadurch ganz ausserordentlich stossunempfindlich und bruchstabil sind.

40 Sofern die bei der Reaktion zwischen den Komponenten entwickelte Wärmemenge nicht ausreicht, kann die Vermischung ohne weiteres bei höherer Temperatur, z. B. zwischen 40 und 100°C und bis etwa 150°C unter Druck gemischt werden, so dass beim Austritt des Materials Entspannung unter Schaumbildung eintritt.

Die Eigenschaften der entstehenden Schaumstoffe, z. B. ihre 50 Dichte im feuchten Zustand, ist bei gegebener Rezeptur von den Einzelheiten des Mischprozesses, z. B. Gestalt und Tourenzahl des Rührers, Gestaltung der Mischkammer sowie von der gewählten Reaktionstemperatur beim Einleiten der Verschäumung etwas abhängig. Sie kann ungefähr zwischen 5 und 600 kg/m³ variieren, zumeist erhält man Dichten des feuchten frischen Schaumes zwischen 20 und 400 kg/m³. Die getrockneten Schäume 55 können geschlossen- oder offenporigen Charakter haben, zumeist sind sie weitgehend offenporig und weisen Dichten zwischen 10 und 260 kg/m³ auf.

60 Von ganz besonderem Interesse sind die nach dem erfindungsgemässen Verfahren herstellbaren leichten anorganisch-organischen Schaumstoffe mit einer Rohdichte von 10–180 kg/m³.

Als Ausgangskomponenten gelangen in diesem Fall bevorzugt füllstofffreie Alkalisilikatlösungen und Polyisocyanate zum Einsatz, wobei, um günstige Brandeigenschaften zu erzielen, die 65 anorganisch-wässrige Komponente gewichtsmässigen Überschuss eingesetzt wird und zum Erreichen der erwünschten

niederen Rohdichte meistens Treibmittel, z. B. Luft, Halogenkohlenwasserstoffe oder gasabspaltende Substanzen, z. B. H_2O_2 , mitverwendet werden.

In Gegenwart von Katalysatoren und Stabilisatoren lassen sich so mit aus der Polyurethan-Technologie bekannten Schäummaschinen, wie mit der Hochdruck-Kolbenpumpenfördertechnik und unter Vermischung nach dem Gegeninjektionsprinzip in einer Mischkammer oder aber mit der Niederdruck-Zahnradpumpenfördertechnik und mit Rührwerksvermischung, anorganisch-organische Schaumstoffe herstellen, die wegen ihrer hervorragenden Brandeigenschaften sowie der guten Wärmedämmeigenschaften besonders als leichte Isoliermaterialien für den Bausektor von Interesse sind.

Das ausgezeichnete Brandverhalten kann durch Zusatz von Flammenschutzmitteln, insbesondere aber durch Mitverwendung anorganisch-wässriger Salzlösungen oder Suspensionen von z. B. Alkali-, Ammonium- oder Erdalkaliphosphaten, Harnstofflösungen, Phosphorsäure usw. noch weiter verbessert werden, wobei einige der genannten Verbindungen, besonders die sauren Phosphate sowie Phosphorsäure selbst zusätzlich die Funktion eines Härters für die gewöhnlich im Überschuss verwendete Alkalisilikatlösung übernehmen können.

Derartige Schaumstoffe lassen sich in Form von kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Blockware, nach der Doppeltransportbandtechnik als laminierte oder nicht laminierte Plattenware oder aber auch direkt an der Baustelle mit Hilfe einer der vorgenannten Mischtechniken oder auch beliebigen Primitivmischtechniken herstellen.

Für den konstruktiven Bereich im Bausektor besonders hochwertige Leichtbaustoffe lassen sich dadurch herstellen, dass man Schüttungen anorganischer Granulate niedriger Rohdichte, wie z. B. Blähglas, Blähton, Blähschiefer, Bims usw. mit den genannten leichten Schaumstoffen durchschäumt.

Hierbei stehen hinsichtlich des Brandverhaltens die anorganischen Eigenschaften im Vordergrund, bezüglich der einfachen Technologie, der guten Wärmeisolierung sowie der Möglichkeit, Deckschichten in einem Fertigungsschritt direkt mit anzuschäumen, kommen die Eigenschaften der organischen Schaumstoffe auf Isocyanatbasis zum Tragen.

Auf diese Weise lassen sich rationell Wand- und Fassadenelemente herstellen, die aufgrund der geringen organischen Anteile im Gesamtverbund nach DIN 4102 die Brandklasse der nichtbrennbaren Baustoffe (A2) erreichen.

Für die Verfahrensprodukte ergeben sich vielfältige Anwendungsmöglichkeiten, von denen die wichtigsten in den Deutschen Offenlegungsschriften 1 770 384, 2 227 147, 2 325 090, 2 359 607, 2 359 609, 2 359 610, 2 359 611 und in der Deutschen Auslegeschrift 2 310 559 beschrieben sind.

Beispiele

Als Ausgangskomponenten eingesetzte Polyisocyanate:

P1: Vom rohen Phosgenierungsprodukt eines Anilin-Formaldehyd-Kondensates wird soviel Diisocyanato-diphenylmethan abdestilliert, dass der Destillationsrückstand bei 25°C eine Viskosität von 50 cP aufweist (2-Kernanteil: 68 Gew.-%; 3-Kernanteil: 16 Gew.-%; Anteil an höherkernigen Polyisocyanaten: 16 Gew.-%, NCO-Gehalt: 32 Gew.-%).

P2: Entsprechend P1 hergestelltes Polyisocyanat mit einer Viskosität von 100 cP bei 25°C (2-Kernanteil: 59,7 Gew.-%; 3-Kernanteil: 21,3 Gew.-%; Anteil an höherkernigen Polyisocyanaten: 19,0 Gew.-%; NCO-Gehalt: 31,4 Gew.-%).

P3: Entsprechend P1 hergestelltes Polyisocyanat mit einer Viskosität von 200 cP bei 25°C (2-Kernanteil: 44,3 Gew.-%; 3-Kernanteil: 23,5 Gew.-%; Anteil an höherkernigen Polyisocyanaten: 32,3 Gew.-%, NCO-Gehalt 31,4 Gew.-%).

P4: Entsprechend P1 hergestelltes Polyisocyanat mit einer Viskosität bei 25°C von 400 cP (2-Kernanteil: 45,1 Gew.-%; 3-

Kernanteil: 22,3 Gew.-%; Anteil an höherkernigen Polyisocyanaten: 32,6 Gew.-%; NCO-Gehalt: 31,0 Gew.-%).

P5: Entsprechend P1 hergestelltes Polyisocyanat mit einer Viskosität bei 25°C von 1700 cP (2-Kernanteil: 40,3 Gew.-%; 3-Kernanteil: 34,0 Gew.-%; Anteil an höherkernigen Polyisocyanaten: 25,7 Gew.-%; NCO-Gehalt: 30,4 Gew.-%).

P6: 10 kg Polyisocyanat P4 werden in einer Rührapparatur unter Stickstoff vorgelegt. 10 g Propylenoxyd werden bei Raumtemperaturen zugetropft und 1 Stunde verrührt. Danach wird überschüssiges Propylenoxyd bei 40°C durch Überleiten von Stickstoff entfernt. 2 kg eines auf n-Butanol gestarteten Polyäthylenoxidmonoalkohols vom mittleren Molekulargewicht 1145, 2,4 g Zn-Acetylacetonat und 4,8 g p-Toluolsulfonsäuremethylester werden zugegeben und 3 Stunden bei 100°C gerührt. Zum Blockieren des Katalysators fügt man dann 5 g Benzoylchlorid hinzu und bestimmt nach Abkühlen auf Raumtemperatur Viskosität und NCO-Gehalt.

Viskosität: 700 cP/25°C

NCO-Gehalt: 24 Gew.-%

P7: 37,55 kg eines rohen Phosgenierungsproduktes eines Anilin/Formaldehyd-Kondensats, aus welchem soviel 2-Kern-Anteil abdestilliert wurde, dass der Destillationsrückstand 400 cP bei 25°C aufweist (NCO-Gehalt 30,3 Gew.-%, 2-Kernanteil 45,1 Gew.-%, 3-Kernanteil 22,3 Gew.-%, Anteil an höherkernigen Polyisocyanaten 32,6 Gew.-%), wurden mit einem Gasgemisch bestehend aus 1160 g Schwefeltrioxid und 1,6 m³ Stickstoff bei 50°C in 15 Stunden begast.

Aus dem Schwefelgehalt von 0,99 % errechnet sich theoretisch ein Gehalt an $-SO_3H$ -Gruppen von 2,5 %. Das Produkt weist eine Viskosität von 4163 cP bei 25°C auf. Eine potentiographische Titration, die nach Abreaktion der NCO-Gruppen mit Methanol durchgeführt wurde, ergab einen Gesamtverbrauch an 1n NaOH von 39,7 ml pro 100 g Polyisocyanat P7.

Der unter Berücksichtigung der sauren Gruppen korrigierte NCO-Gehalt des Produktes betrug 29,1 Gew.-%.

Verwendete basische, wässrige Lösungen:

L1: Natronwasserglas (44 % Feststoff, Molgewichtsverhältnis $Na_2O/SiO_2 = 1:2$) (Fa. Henkel), pH-Wert 12,5.

L2: Kieselsol,

Bayer-Kieselsol	200
SiO_2 -Gehalt ^{a)}	ca. 30 %
Na_2O -Gehalt ^{b)}	ca. 0,15 %
pH-Wert	ca. 9,0
Dichte	1,20 g/cm ³
Viskosität ^{c)}	3–4 cp
spez. Oberfl. ^{d)}	140–180 m ² /g
Teilchengrösse	15–20 μ m
Ionogenität	anionisch
Farbe	transparent
Geruch	geruchlos

a) bestimmt durch Trocknen der Sole bei 110°C

b) durch Titration bestimmt

55 c) bestimmt mit dem Haake-Kugelfall-Viskosimeter

d) BET-Wert, bestimmt nach Brunauer, Emmett, Teller

e) Feststoffgehalt, der sich aus Kieselsäure und basischem Aluminiumchlorid zusammensetzt

60 L3: 400 g Kreide (Sokal P2, Teilchengrösse: 80 % 2 μ , Fa. Deutsche Solvay AG) wurden in eine Lösung von 3,2 g Polysalz CA gemäss B6 in 400 g Wasser eingerührt. Die entstandene Suspension wurde mit 5 g Kaliumhydroxid auf pH 12,8 eingestellt und wies einen Feststoffgehalt von 50 Gew.-% auf.

65 Verwendete Zusatzmittel:

Z1: chloriertes Paraffin (Witaclor 63, Fa. Dynamit Nobel).

Chlorgehalt: 62–64 Gew.-%, Viskosität bei 20°C: ca. 40 000 cP

Z2: Diphenylkresylphosphat

Z3: Stabilisator (Polyätherpolysiloxan L 5340 der Firma Union Carbide Corp.)

Z4: Portlandzement PZ 350 F (nach DIN 1164)

Z5: Emulgator, 50%ige wässrige Lösung des Na-Salzes eines sulfochlorierten Paraffingemisches C₁₀–C₁₄ (Mersolat K30)

Bei der Herstellung von anorganisch-organischen Schaumstoffen werden folgende Abkürzungen gebraucht:

t_R = Rührzeit; Mischzeit der Mischung aus Komponente I und Komponente II sowie gegebenenfalls Komponente III

t_L = Liegezeit; Zeitraum von Beginn des Mischens bis zum Beginn des Aufschäumens

t_A = Abbindezeit; Zeitraum vom Beginn des Mischens bis zur beginnenden Verfestigung

t_S = Steigzeit; Zeitraum vom Beginn des Mischens bis zur Beendigung des Aufschäumvorgangs.

Raumgewicht und Druckfestigkeit wurden stets einen Tag nach der Herstellung ermittelt.

Beispiel 1

In 500 Gewichtsteilen Polyisocyanat P6 wurden bei Raumtemperatur 18 Gewichtsteile Dodecylbenzolsulfonsäure gelöst und anschliessend unter Rühren tropfenweise 5 Gewichtsteile Triäthylamin eingetragen, wobei ein Temperaturanstieg von 4°C beobachtet wurde.

Das resultierende, homogene, flüssige, katalysatorhaltige Polyisocyanat K1 wies direkt nach der Herstellung eine Viskosität von 760 cP/25°C auf und wurde zur Herstellung eines leichten anorganisch-organischen Schaumstoffs eingesetzt:

100	Gewichtsteile katalysatorhaltiges Polyisocyanat K1	} Komponente I
1.5	Gewichtsteile Zusatzmittel Z3	
5	Gewichtsteile Zusatzmittel Z2	
40	Gewichtsteile Trichlorfluormethan	
200	Gewichtsteile basische, wässrige Lösung L1	} Komponente II

Komponente I wurde zunächst für sich gut vorgemischt und dann mittels eines Schnellrührers mit Komponente II intensiv verrührt und in ein Papiersäckchen ausgegossen, wo das Gemisch aufschäumte und schliesslich zu einem feinzelligen, regemässigen, zähen, anorganisch-organischen Schaumstoff erhärtete.

t_R = 15 sec.

t_L = 30 sec.

t_A = 70 sec.

t_S = 100 sec.

Raumgewicht (kg/m³): 23

Druckfestigkeit (kp/cm²): 0,25

Um die Lagerstabilität des katalysatorhaltigen Polyisocyanats K1 zu überprüfen, wurde eine Probe bei Raumtemperatur aufbewahrt und während eines Zeitraums von 6 Monaten wöchentlich hinsichtlich Viskosität und Reaktivität (Reaktionszeiten bei der Herstellung des im Beispiel beschriebenen anorganisch-organischen Schaumstoffs) untersucht.

Es konnten weder nennenswerte Viskositäts erhöhungen (Schwankungen < 100 cP) noch grössere Abweichungen in den Reaktionszeiten ($t_L \sim 3-4$ sec, $t_A \sim 5-10$ sec, $t_S \sim 5-10$ sec) festgestellt werden. Auch die Raumgewichte (Abweichungen von 3–5 kg/m³) sowie die Druckfestigkeiten ($\pm 0,05$ kp/cm²) blieben relativ konstant.

Da alle gemessenen Parameter im Zeitraum von 6 Monaten innerhalb der Fehlergrenze dessen blieben, das den normalen Schwankungen bei Wiederholung der Versuche entspricht, ist die Lagerstabilität des katalysatorhaltigen Polyisocyanats K1, zumindest für den angegebenen Zeitraum, erwiesen.

Die Überlegenheit des erfindungsgemässen, im Polyisocyanat lagerstabilen Ammoniumsalzkatalysators gegenüber den üblicherweise verwendeten Aminen wie z. B. Triäthylamin, wird anhand von 2 Kontrollversuchen deutlich:

1. Wird eine der in dem katalysatorhaltigen Polyisocyanat entsprechende Menge Triäthylamin (1 g) in das Polyisocyanat P6 (100 g) eingerührt und die Viskositätszunahme verfolgt, so findet man, dass das Polyisocyanat laufend viskoser wird, nach einem Tag bereits die 2–3fache Viskosität aufweist und nach etwa einer Woche fest geworden ist und sich nicht mehr verarbeiten lässt.

2. Wird eine der in dem katalysatorhaltigen Polyisocyanat entsprechende Menge Triäthylamin (1 g) in das Wasserglas (200 g) eingerührt, beginnt direkt nach dem Abschalten des Rührers die Phasentrennung, die nach einigen Stunden vollständig ist. Das Triäthylamin schwimmt dann in ölförmigen Flecken auf der wässrigen Oberfläche.

In Erweiterung des Versuchs wurden nacheinander alle in Komponente I der Schaumstoffrezeptur angeführten Zusatz- bzw. Hilfsmittel im katalysatorhaltigen Polyisocyanat gelöst. Man erhielt lagerstabile Polyisocyanatabmischungen, die den Vorteil aufweisen, alle Hilfsmittel einschliesslich Treibmittel und Katalysator lagerstabil in Komponente I zu erhalten. So kann man bei Bedarf hochwertige anorganisch-organische Schaumstoffe, die in ihren Eigenschaften dem in diesem Beispiel beschriebenen Schaumstoff entsprechen, aus nur 2 Komponenten herstellen.

Beispiel 2

In 500 Gewichtsteilen Polyisocyanat P6 wurden 5,15 Gewichtsteile 105%ige Phosphorsäure gelöst und anschliessend unter Rühren 5 Gewichtsteile Triäthylamin eingetropft, wobei sich das Polyisocyanat um 2°C erwärmte. Das resultierende, homogene, flüssige, katalysatorhaltige Polyisocyanat K2 wurde zur Herstellung eines leichten anorganisch-organischen Schaumstoffs eingesetzt:

100	Gew.-Teile katalysatorhaltiges Polyisocyanat K2	} Komponente I
1,5	Gew.-Teile Zusatzmittel Z3	
5	Gew.-Teile Zusatzmittel Z2	
40	Gew.-Teile Trichlorfluormethan	
200	Gew.-Teile basische, wässrige Lösung L1	} Komponente II

Aus den angegebenen Komponenten wurde gemäss Beispiel 1 ein leichter, zäher, anorganisch-organischer Leichtschaumstoff mit feiner, regelmässiger Zellstruktur hergestellt.

Reaktionszeiten (sec.):

t_R = 15

t_L = 38

t_A = 75

t_S = 110

Physikalische Daten:

Raumgewicht (kg/m³): 25

Druckfestigkeit (kp/cm²): 0,28

4 Tage später war die Viskosität des katalysierten Polyisocyanats K2 noch unverändert, es wurde nach der angegebenen Rezeptur wiederum ein anorganisch-organischer Leichtschaumstoff hergestellt:

Reaktionszeiten (sec.):

$t_R = 15$
 $t_L = 38$
 $t_A = 75$
 $t_S = 120$

Physikalische Daten:

Raumgewicht (kg/m^3): 26

Druckfestigkeit (kp/cm^2): 0,30

Die Reaktionszeiten und die physikalischen Daten waren praktisch gleich.

Wurde hingegen statt des katalysatorhaltigen Polyisocyanats ein mit einer entsprechenden Menge Triäthylamin versetztes Polyisocyanat verwendet, so liess sich dieses zwar direkt nach der Aktivatorzugabe verschäumen, doch war die Viskosität nach 24 Stunden Lagerung bei Raumtemperatur bereits um den Faktor 3 angestiegen und nach 4 Tagen war das Polyisocyanat fest geworden und liess sich nicht mehr verschäumen.

Beispiel 3

In 100 Gewichtsteile Polyisocyanat P6 wurden nacheinander 3,6 Gewichtsteile Dodecylbenzolsulfonsäure, 1 Gewichtsteil N,N-Dimethylbenzylamin, 1,5 Gewichtsteile Zusatzmittel Z3, 5 Gewichtsteile Z2 und 40 Gewichtsteile Trichlorfluormethan eingebracht. Zu dieser Mischung wurden 200 Gewichtsteile basische, wässrige Lösung L1 gegeben und mit einem Schnellrührer vermischt. Das Reaktionsgemisch wurde in ein Papierpäckchen ausgegossen, wo es nach dem Aufschäumen zu einem leichten, zähen, feinzelligen, anorganisch-organischen Schaumstoff aushärtete.

Reaktionszeiten (sec.):

$t_R = 15$
 $t_L = 35$
 $t_A = 130$
 $t_S = 220$

Physikalische Daten:

Raumgewicht (kg/m^3): 32

Druckfestigkeit (kp/cm^2): 0,29

Beispiel 4

Es wurde eine wässrige Katalysatorlösung hergestellt, indem in 65 Gewichtsteile Wasser bei Raumtemperatur nacheinander unter Rühren 1 Gewichtsteil N,N-Dimethylbenzylamin, 0,2 Gewichtsteile Penta-methyldiäthylentriamin und 1,6 Gewichtsteile 105%ige Phosphorsäure getropft wurden. In dieser klaren, wässrigen Lösung löste man 35 Gewichtsteile Di-kaliumhydrogenphosphat. Die resultierende klare katalysatorhaltige wässrige Lösung (K3) blieb auch nach sechs Monaten Lagerung unverändert.

Unter Verwendung der Katalysatorlösung K3 wurden anorganisch-organische Schaumstoffe nach folgender Rezeptur hergestellt:

100	Gew.-Teile Polyisocyanat P6	} Komponente I
0,3	Gew.-Teile Zusatzmittel Z3	
5	Gew.-Teile Zusatzmittel Z2	
40	Gew.-Teile Trichlorfluormethan	

100	Gew.-Teile basische, wässrige Lösung L1	} Komponente II
100	Gew.-Teile Katalysatorlösung K3	

100	Gew.-Teile Katalysatorlösung K3	} Komponente III
100	Gew.-Teile Katalysatorlösung K3	

Komponente I wurde für sich gut vorgemischt, unter Rühren zunächst Komponente II und 5 sec. später Komponente III hinzugefügt, die gesamte Mischung intensiv gerührt und dann in ein Papierpäckchen ausgegossen.

5 Nach Aufschäumen und Aushärtung erhielt man einen leichten, zähen, anorganisch-organischen Schaumstoff mit regelmässiger, feinzelliger Struktur.

Reaktionszeiten (sec.):

10 $t_R = 15$
 $t_L = 20$
 $t_A = 65$
 $t_S = 110$

15 Physikalische Daten:

Raumgewicht (kg/m^3): 38

Druckfestigkeit (kp/cm^2): 0,47

Von einer Standprobe der Katalysatorlösung K3 wurden 6 Monate alle 14 Tage 100 g entnommen und ein Schaumstoff nach der angegebenen Rezeptur hergestellt. Dabei wurden innerhalb der Fehlergrenze identische Schaumstoffe erhalten.

Beispielhaft die Reaktionszeit und physikalischen Daten des letzten Versuchs:

25 Reaktionszeiten (sec.):

$t_R = 15$
 $t_L = 22$
 $t_A = 64$
 $t_S = 110$

Physikalische Daten:

Raumgewicht (kg/m^3): 36

Druckfestigkeit (kp/cm^2): 0,50

Besonders vorteilhaft wirkt sich in der Katalysatorlösung die Mitverwendung von Dikaliumhydrogenphosphat aus, da hierdurch nicht nur die anorganischen Bestandteile im Gesamtverband vergrössert werden, sondern auch ein zusätzlicher Flamm-
 40 schutzeffekt und eine Verringerung der Kalorienmenge bei der Heizwertbestimmung erzielt wird.

Beispiel 5–9

45

Gemäss Beispiel 4 wurden folgende wässrige Katalysatorlösungen hergestellt:

Katalysatorlösung K4:

50	325	Gew.-Teile Wasser
	5,15	Gew.-Teile 105%ige Phosphorsäure
	5	Gew.-Teile Triäthylamin
	175	Gew.-Teile Dikaliumhydrogenphosphat

55 Katalysatorlösung K5:

	325	Gew.-Teile Wasser
	5,15	Gew.-Teile 105%ige Phosphorsäure
	5	Gew.-Teile eines Amingemisches, bestehend aus
	75	Gew.-% N,N-Dimethylaminoäthanol und
60	25	Gew.-% Diazabicyclooctan
	175	Gew.-Teile Dikaliumhydrogenphosphat

Katalysatorlösung K6:

65	325	Gew.-Teile Wasser
	8	Gew.-Teile 105%ige Phosphorsäure
	5	Gew.-Teile N-Methyl-N'-dimethyl-aminoäthyl- piperazin
	175	Gew.-Teile Dikaliumhydrogenphosphat

Katalysatorlösung K7:

325	Gew.-Teile Wasser
5,4	Gew.-Teile 105%ige Phosphorsäure
5	Gew.-Teile N,N'-Dimethylaminoäthanol
175	Gew.-Teile Dikaliumhydrogenphosphat

Katalysatorlösung K8:

325	Gew.-Teile Wasser
3,8	Gew.-Teile 105%ige Phosphorsäure
5	Gew.-Teile Dimethylcyclohexylamin
175	Gew.-Teile Dikaliumhydrogenphosphat

Die Katalysatorlösungen K4–K8 sind bei Raumtemperatur mindestens 6 Monate lagerstabil.

Unter Verwendung der in Beispiel 4 angegebenen Schaumrezeptur wurden Standproben alle 2 Wochen über einen Zeitraum von 6 Monaten verschäumt. Dabei konnten nennenswerte Änderungen weder bei den Reaktionszeiten noch bei den physikalischen Werten der erhaltenen Schaumstoffe beobachtet werden.

Die Ergebnisse einschliesslich der grössten Abweichungen für die je zwölfmal hergestellten Schäume sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Beispiel Nr.	Katalysatorlösung	t_R (sec)	t_L (sec)	t_A (sec)	t_S (sec)	Raumgewicht (kg/m ³)	Druckfestigkeit (kp/cm ²)
5	K4	15	22±2	36±2	48±3	65±10	0,6±0,1
6	K5	15	21±2	42±3	65±5	35±3	0,4±0,2
7 ¹	K6	15	19±2	25±5	39±5	95±15	0,2±0,1
8	K7	15	22±2	43±3	65±5	36±3	0,4±0,1
9 ¹	K8	15	19±1	27±3	33±3	77±15	0,6±0,2

¹ Schaumstoffe sandig, durch teilweise Entmischung durchfeuchteter Päckchenboden.

Mit Ausnahme von Beispiel 7 und Beispiel 9 erhielt man zähe, anorganisch-organische Schaumstoffe mit regelmässiger, feiner Zelle und einem ausgezeichneten Brandverhalten. So bestehen die Schaumstoffe beispielsweise mühelos den Egner'schen Brandschachttest und gehören damit als schwerentflammbare

Materialien in die Brandklasse B1 nach DIN 4102.

Die Beispiele 10–14 stellen eine Wiederholung der Beispiele 5–9 dar, mit der Massgabe, dass 50 Gew.-% des verwendeten Polyisocyanats P6 durch das Polyisocyanat P4 ersetzt wurden. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Beispiel Nr.	Katalysatorlösung	t_R (sec)	t_L (sec)	t_A (sec)	t_S (sec)	Raumgewicht (kg/m ³)	Druckfestigkeit (kp/cm ²)
10	K4	15	35	100	140	37	0,61
11	K5	15	30	110	165	38	0,37
12	K6	15	20	70	90	35	0,55
13	K7	15	35	120	165	36	0,33
14	K8	15	30	80	105	35	0,54

Die in dieser Tabelle zusammengefassten Beispiele führen zu Schaumstoffen mit fast gleichen Rohdichten.

An den Reaktionszeiten wie auch den Druckfestigkeiten wird aber deutlich, welchen grossen Einfluss die verschiedenen Ammoniumsalz-Katalysatoren sowohl auf die Verschäumzeiten wie auf die mechanischen Eigenschaften der anorganisch-organischen Schaumstoffe haben.

Beispiel 15

In 100 Gewichtsteilen Polyisocyanat P1 wurden nacheinander 1,8 Gewichtsteile Dodecylbenzolsulfonsäure und 0,5 Gewichtsteile Triäthylamin eingerührt. 100 Gew.-Teile dieses lagerstabilen, katalysatorhaltigen Polyisocyanats wurden bei Raumtemperatur innerhalb von 15 sec. zunächst mit 300 Gewichtsteilen basischer, wässriger Lösung L1 und dann mit 41 Gewichtsteilen Vermiculite vermischt. Die spachtelbare Masse wurde anschliessend in eine 4×4×16 cm Form eingetragen, wo sie unter Erwärmung (nach 2 min. 60°C, 3 min. 72°C) und Volumenvergrösserung um ca. 20 Volumenprozent aushärtete. Der Formkörper konnte bereits nach 6 min. entformt werden, seine Temperatur betrug 74°C.

Am Tag darauf wurden Raumgewicht, Druckfestigkeit und Biegefestigkeit bestimmt:

Raumgewicht (kg/m³): 924
Druckfestigkeit (kp/cm²): 19,2
Biegefestigkeit (kp/cm²): 12,8

Der erhaltene Verbundstoff zeichnet sich vor allem durch seine hervorragende Feuerwiderstandsfähigkeit aus. Wird beispielsweise eine 1 cm dicke Platte aus diesem Material mit dem

Bunsenbrenner 30 min. beflammt, so weist nach dieser Zeit die der Flamme zugewandte Seite eine keramisierte Oberfläche auf, während die Rückseite noch unverändert ist.

Beispiel 16

In 100 Gewichtsteile Polyisocyanat P2 wurden bei Raumtemperatur 1,8 Gewichtsteile Dodecylbenzolsulfonsäure und danach 0,5 Gewichtsteile Triäthylamin eingerührt. Dazu gab man innerhalb von 15 sec. zunächst 30 Gewichtsteile Natronwasserglas L1 und dann 600 g Bausand (gewaschener Rheinsand, Körnung 0–3 mm). Nach der Vermischung war eine Spachtelmasse entstanden, die in eine 4×4×16 cm Form ausgestrichen wurde. Das Gemisch begann sich nach 90 sec. zu verfestigen, hatte nach 2 min. 50°C erreicht, der Probekörper konnte nach 150 sec. entformt werden, und wies 210 sec. nach der Herstellung 60°C auf.

An diesem betonähnlichen, konturstabilen Probekörper wurden am folgenden Tag einige physikalische Daten bestimmt:

Raumgewicht (kg/m³): 1820
Druckfestigkeit (kp/cm²): 65,7
Biegefestigkeit (kp/cm²): 30,7

Aufgrund seiner guten Haftung auf anorganischen Untergründen sowie der schnellen Härtung ist dieses Material besonders für Reparaturen an Beton und ähnliche Einsatzgebiete für den Bausektor interessant.

Beispiel 17

In 100 Gewichtsteilen Polyisocyanat P3 wurden bei Raum-

temperatur 1,8 Gewichtsteile Dodecylbenzolsulfonsäure und 0,5 Gewichtsteile Triäthylamin gelöst. In die Lösung wurden mit einem Schnellrührer innerhalb von 15 sec. 300 Gewichtsteile Natronwasserglas L1 und 55 g Sägemehl eingerührt. Die spachtelbare Masse wurde in eine Metallform (4×4×16 cm) eingetragen, wo sie sich bereits nach 90 sec. zu verfestigen begann, nach 150 sec. vollständig ausgehärtet war. Die maximale Temperatur erreichte der Formkörper nach 3 min. mit 55°C. An dem steinharten anorganisch-organischen Verbundmaterial wurden am folgenden Tag einige physikalische Werte bestimmt:

Raumgewicht (kg/m³): 1140
Druckfestigkeit (kp/cm²): 69,3
Biegefestigkeit (kp/cm²): 29,2

Beispiel 18

Durch Auflösen von 2,0 Gewichtsteilen 105%iger Phosphorsäure und 1,5 Gewichtsteilen Triäthylamin in 10 Gewichtsteilen Wasser wurde die Katalysatorlösung K9 hergestellt.

Unter Verwendung der Katalysatorlösung K9 wurde ein anorganisch-organischer Schaumstoff nach folgender Rezeptur hergestellt:

130	Gew.-Teile Polyisocyanat P7	}	Komponente I
5	Gew.-Teile Zusatzmittel Z1		
20	Gew.-Teile Trichlorfluormethan		
150	Gew.-Teile Natronwasserglas	}	Komponente II
0,2	Gew.-Teile Zusatzmittel Z5		
13,5	Gew.-Teile Katalysatorlösung K9	}	Komponente III

Alle Komponenten wurden für sich gut vorgemischt. Komponente I wurde vorgelegt, bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren (Schnellrührer) Komponente II und 5 sec. später Komponente III hinzugegeben. Das resultierende, schaumfähige Gemisch wurde in ein Papierpäckchen ausgegossen, wo es nach Aufschäumen unter Wasserdampfentwicklung an einem steinharten anorganisch-organischen Schaumstoff mittlerer Zellgrösse und regelmässiger Zellstruktur aushärtete.

Reaktionszeiten (sec.):

$t_R = 20$
 $t_L = 45$
 $t_S = 60$
 $t_d + = 72$

Physikalische Daten:
Raumgewicht (kg/m³): 186
Druckfestigkeit (kp/cm²): 9,3

+ t_d = Zeitpunkt vom Beginn der Vermischung bis zum Beginn der Dampfentwicklung.

Der erhaltene Schaumstoff ist bearbeitbar wie Holz und kann aufgrund seiner hohen Festigkeit Funktionen im Bauwesen erfüllen, wo ausser Wärmedämmung starke Belastbarkeit gefordert wird.

Beispiel 19

Es wurde ein anorganisch-organischer Schaumstoff gemäss Beispiel 18 hergestellt, jedoch mit der Massgabe, dass in der Komponente I zusätzlich 100 Gewichtsteile Portlandzement PZ 350 F (nach DIN 1164) eingebracht wurden.

Reaktionszeiten (sec.):

$t_R = 20$
 $t_L = 28$
 $t_S = 37$
 $t_d = 48$

Physikalische Daten:

Raumgewicht (kg/m³): 264
Druckfestigkeit (kp/cm²): 14,2

Durch die Mitverwendung von Zement wird einerseits erreicht, dass die Gesamtanteile an anorganischem Material (bezogen auf Feststoff) auf mehr als 50 Gewichtsprozent erhöht werden, zum anderen wird ein Teil des Wassers der wässrigen Alkalisilikatlösung durch den Zement gebunden.

Dadurch wird der Heizwert pro kg des Materials gesenkt und damit bei Anwendung im Bausektor die Brandbelastung verringert.

Beispiel 20

Es wurde zunächst eine Katalysatorlösung durch Vermischen von 10 Gewichtsteilen Wasser mit 4 Gewichtsteilen eines Gemisches aus 75 Gewichtsprozent N,N-Dimethylaminoäthanol und 25 Gewichtsprozent Diazabicyclooctan sowie 10 Gewichtsteilen 37%iger Salzsäure hergestellt (Katalysatorlösung K10).

Unter Mitverwendung dieser Katalysatorlösung wurde ein anorganisch-organischer Schaumstoff nach folgender Rezeptur hergestellt:

150	Gew.-Teile Polyisocyanat P5	}	Komponente I
2	Gew.-Teile Zusatzmittel Z3		
15	Gew.-Teile Trichlorfluormethan		
150	Gew.-Teile basisch, wässrige Lösung 1L3	}	Komponente II
3	Gew.-Teile Glycerin		
4	Gew.-Teile Kaliumhydroxid		
28	Gew.-Teile Katalysatorlösung K10	}	Komponente III

Die Komponenten wurden für sich gut vorgemischt und anschliessend mittels eines Schnellrührers miteinander vermischt, wobei Komponente I vorgelegt, dazu Komponente II und zum Schluss Komponente III gegeben wurden. Nach Aufschäumen und Aushärten erhielt man einen zähen, leichten anorganisch-organischen Schaumstoff mit regelmässiger, mittlerer Porengrösse, leichten Bodenstörungen und versprödeter Randzone.

Reaktionszeiten (sec.):

$t_R = 20$
 $t_L = 25$
 $t_S = 105$

Physikalische Daten (direkt nach der Herstellung):

Raumgewicht (kg/m³): 32
Druckfestigkeit (kp/cm²): 0,2

Beispiel 21

Durch Vermischung von 5 Gewichtsteilen Wasser mit 5 Gewichtsteilen 85%iger Phosphorsäure und 2 Gewichtsteilen Triäthylamin wurde die Katalysatorlösung K11 hergestellt.

Ein anorganisch-organischer Schaumstoff wurde nach folgender Rezeptur hergestellt:

150	Gew.-Teile Polyisocyanat P7	}	Komponente I	sec. später Komponente III zugegeben, die Gesamtmischung intensiv gerührt und in ein Papierpäckchen ausgegossen. Nach dem Aufschäumvorgang entsteht unter Dampfentwicklung ein steinharter anorganisch-organischer Schaumstoff mit etwas gro- 5 ber, aber regelmässiger Zellstruktur.
20	Gew.-Teile Trichlorfluormethan			
100	Gew.-Teile basische, wässrige Lösung L1	}	Komponente II	Reaktionszeiten (sec.): $t_R = 20$ $t_L = 45$ 10 $t_S = 70$ $t_d = 120$
50	Gew.-Teile basische, wässrige Lösung L2			
0.2	Gew.-Teile Zusatzmittel Z5			
12	Gew.-Teile Katalysatorlösung K11	}	Komponente III	

Die Komponenten für sich sind stabile Lösungen. Die Vermischung erfolgt bei Raumtemperatur mit einem Schnellrührer, Komponente I wird vorgelegt, zunächst Komponente II und 5

Physikalische Daten:
Raumgewicht (kg/m^3): 241
15 Druckfestigkeit (kp/cm^2): 16,2