NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO (11) **300897** (13) B1

(51) Int Cl^{6} C 09 K 21/04, C 08 G 18/38

Patentstyret

(21) Søknadsnr	904383	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	10.10.90		
(24) Løpedag	10.10.90	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	12.04.91	(30) Prioritet	11.10.89, GB, 8922930
(45) Meddelt dato	11.08.97		

(73) Patenthaver Imperial Chemical Industries plc, Imperial Chemical House, Millbank, London SW1P 3JF, England, GB

(72) Oppfinner Ernst Otto Dueber, Tervuren, BE
Louis Muller, Ottenburg, BE

(74) Fullmektig Sigrun E. Græsbøll, Bryn & Aarflot AS, 0104 OSLO

(54) Benevnelse **Brannhemmende materiale**

(56) Anførte publikasjoner DE 2348838, GB 2163762, US 4622361

(57) Sammendrag

Brannhemmende blanding som omfatter en dispersjon av en fast brannhemmer, så som melamin, ammoniumpolyfosfat eller guanidinkarbonat i et flytende organisk polyisocyanat som inneholder dispergerte polymerpartikler.

Det foretrukne innehold av brannhemmer i fast form er fra 10 til 100 vekt%, og det foretrukne innhold av polymerpartikler er fra 2 til 30 vekt%.

Blandingene er egnet for fremstilling av fleksible og stive polyuretan-skumtyper.

300897

Denne oppfinnelse angår brannhemmende materialer, og mer spesielt en flammehemmende blanding, samt et reaksjonssystem for anvendelse ved fremstilling av et brannmotstandsdyktig polymert materiale.

Fremstillingen av anvendbare polymere materialer ved reaksjon av organiske polyisocyanater med isocyanat-reaktive forbindelser, så som polyoler og polyaminer, er velkjent. Materialene som er fremstilt på denne måte inkluderer polyuretanskum.

For å redusere brennbarheten av polyuretanskum, er det blitt foreslått å inkorporere brannhemmende additiver i skumformuleringen. Slike additiver kan være væsker, så som triskloretylfosfat eller faste stoffer, så som melamin. Innblanding av melamin i skumformuleringer er beskrevet i US-patent nr. 4 258 141, i GB 1 585 750 og i GB 2 163 762, idet melaminen tilsettes formuleringen som en blanding med polyolkomponenten.

DE 2 348 838 beskriver fremstillingen av flammehemmende isocyanat-polyuretanskum under anvendelse av en polyisocyanat-komponent som inneholder melamin.

Det er nå blitt funnet at polyisocyanat-blandinger som inneholder faste, brannhemmende additiver og som har forbedret lagringsstabilitet, kan oppnås ved anvendelse av isocyanat-blandinger som inneholder dispergerte polymere partikler.

I henhold til dette, tilveiebringer oppfinnelsen en brannhemmende blanding som omfatter en dispersjon av et fast brannhemmende additiv i et flytende organisk polyisocyanat som inneholder dispergerte polyurea-partikler.

Faste brannhemmende additiver som kan være til stede i blandingene ifølge oppfinnelsen omfatter antimonforbindelser, f.eks. antimonoksyder og antimon-trihalogenider, borforbindelser, f.eks. boraks, borsyre, sinkborat og ammoniumfluorborat, aluminiumoksydtrihydrat, ammoniumfosfat, ammoniummolybdat, molybdenoksyder, og spesielt cyansyrederivater, så som cyanamid, dicyandiamid, guanidin, biguanidin, cyanursyre og faste estere av disse, og spesielt melamin, ammoniumpolyfosfat eller guanidinkarbonat.

Blandingene ifølge oppfinnelsen kan inneholde ett eller flere brannhemmende additiver. Dersom det er ønsket, kan blandingene således inneholde en blanding av et fast brannhemmende additiv og minst ett annet fast brannhemmende additiv og/eller minst ett flytende brannhemmende additiv. Eksempler på flytende brannhemmere som eventuelt kan være til stede i blandingen ifølge oppfinnelsen omfatter tris-2-kloretylfosfat, tris-klorpropylfosfat, trikresylfosfat og tris-2,3-dibrompropylfosfat.

De foretrukne faste brannhemmere er melamin, ammoniumpolyfosfat og guanidinkarbonat.

Mengden av fast brannhemmende additiv som kan være til stede i blandingen ifølge oppfinnelsen bør være tilpasset den brannhemmende effekt som det er ønsket å oppnå i den endelige polymer, og denne kan bestemmes ved forsøk. Typiske blandinger inneholder fra ca. 10 til ca. 100 vekt%, fortrinnsvis 40 til 70 vekt%, fast brannhemmer, basert på vekten av polyisocyanat, selv om blandinger som inneholder mindre eller større mengder også kan anvendes.

Partikkelstørrelsen i det faste brannhemmende additiv kan variere, men melamin anvendes fortrinnsvis i en finfordelt form, og har en typisk gjennomsnittlig partikkelstørrelse på ikke mer enn ca. 100 μm.

Flytende organiske polyisocyanater som kan forekomme i blandingene ifølge oppfinnelsen omfatter spesielt difenylmetan-diisocyanat-blandinger (MDI), spesielt blandinger som er flytende ved normal romtemperatur. Egnede polyisocyanater for dette formål omfatter flytende blandinger av MDI-isomerer, spesielt blandinger som inneholder 4,4'-isomeren sammen med ikke mer enn 60% av 2,4'-isomeren og ikke mer enn 5% av 2,2'-isomeren, idet komponentene uttrykkes som vektprosenter av den totale blanding.

Ytterligere difenylmetan-diisocyanat-blandinger som blandingene ifølge oppfinnelsen kan baseres på, omfatter blandinger som inneholder polymetylen-polyfenylen-polyisocyanater. Blandinger som inneholder minst 70 vekt% ren MDI (4,4'-isomer eller isomerblanding) og opp til 30 vekt% av den såkalte polymere MDI som inneholder 25 til 65 vekt% diisocyanater, og hvor resten i hovedsak er polymetylen-poly-

fenylen-polyisocyanater med isocyanat-funksjonaliteter større enn 2, kan således også anvendes. Det kan også anvendes blandinger av ren MDI og polymere MDI-blandinger som inneholder større mengder (opp til 100%) av de nevnte polyisocyanater med høyere funksjonalitet.

De brannhemmende blandinger ifølge oppfinnelsen kan også baseres på modifiserte former av MDI, dvs. MDI modifisert på kjent måte ved innføring av f.eks. uretan, allofanat, urea, biuret, karbodiimid, uretonimin eller isocyanuratrester, og spesielt være basert på prepolymerer som oppnås ved reaksjon mellom en forbindelse som inneholder flere isocyanat-reaktive grupper og et støkiometrisk overskudd av en MDI-blanding. Prepolymerene kan ha et innhold av fritt NCO i området fra 2 til 30 vekt%, men har fortrinnsvis høye NCO-innhold, f.eks. i området fra 15 til 30 vekt%.

Prepolymerer som blandingene ifølge oppfinnelsen kan baseres på omfatter spesielt uretanprepolymerer som er oppnådd ved reaksjon mellom en MDI-blanding og en polyol som har en gjennomsnittlig nominell hydroksyl-funksjonalitet på fra 2 til 6, og en gjennomsnittlig hydroksyl-ekvivalentvekt på fra ca. 500 til ca. 5000.

Egnede polyoler og fremgangsmåter for fremstilling av disse er fullstendig beskrevet i tidligere kjent teknikk, og som eksempel på slike polyoler kan det nevnes polyestere, polyesteramider, polytioetere, polykarbonater, polyacetaler, polyolefiner, polysiloksaner og spesielt polyetere.

Ytterligere prepolymerer som blandingene ifølge oppfinnelsen kan baseres på inkluderer prepolymerer som er oppnådd ved reaksjon av en MDI-blanding med polyamid som har en gjennomsnittlig nominell primær og/eller sekundær aminofunksjonalitet på fra 2 til 6, og en gjennomsnittlig aminoekvivalentvekt på fra ca. 500 til ca. 5000.

Egnede polyaminer og fremgangsmåter for fremstilling av disse er fullstendig beskrevet i tidligere kjent teknikk, og inkluderer polymere polyaminer, spesielt diaminer og triaminer, tilsvarende de ovenfor beskrevne polyoler. Polyaminene inkluderer produkter som er oppnådd ved reduktiv aminering av polyeterpolyoler som beskrevet f.eks. i US-

patent nr. 3 654 370, eller ved cyanoetylering av polyoler etterfulgt av hydrering. Polyoksypropylen-diaminer og -triaminer og blandinger av disse er foretrukket. Polymerer som inneholder både amino- og hydroksyl-grupper oppnådd ved partiell aminering av polyoler og kombinasjoner av polyoler og polyaminer er også anvendbare.

Enda ytterligere difenylmetan-diisocyanat-blandinger som kan anvendes som sådanne i de brannhemmende blandinger ifølge oppfinnelsen eller for fremstilling av prepolymerene, omfatter blandinger av de ovenfor beskrevne MDI-isomerer, isomer-blandinger, modifisert MDI og lignende og opptil 20 vekt% av et annet polyisocyanat eller blanding av polyisocyanater. Andre polyisocyanater som kan anvendes i blanding med MDI inkluderer alifatiske, cykloalifatiske og aralifatiske polyisocyanater, spesielt diisocyanater, f.eks. heksametylen-diisocyanat, isoforon-diisocyanat, cykloheksan-1,4-diisocyanat, 4,4'-dicykloheksylmetan-diisocyanat og m- og p-tetrametylxylen-diisocyanater, og spesielt aromatiske polyisocyanater, så som tolylen- og fenylen-diisocyanater.

De dispergerte polymere partikler som de brannhemmende blandinger ifølge oppfinnelsen inneholder, kan være enhver partikkelformet polymer som dannes in situ i, eller som dispergeres i, de organiske polyisocyanater.

Dispergerte polymere partikler som er dannet in situ, kan på egnet måte bestå av polyurea-partikler. Polyisocyanat-dispersjoner som inneholder polyurea-partikler kan spesielt oppnås ved reaksjon av et polyisocyanat med én eller flere aminer ifølge beskrivelsen i de europeiske patentskrifter nr. EP 3505, EP 103 996 og EP 263 622.

Foretrukne aminer for in situ-fremstilling av dispersjoner av polyurea-partikler i polyisocyanater for anvendelse i blandingene ifølge oppfinnelsen omfatter:

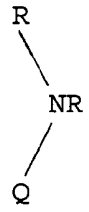
(i) alifatiske diprimære diaminer som har

(a) minst én amingruppe bundet til et karbonatom hvor det ikke er bundet mer enn ett hydrogenatom til karbonatomet, eller

(b) minst én aminogruppe bundet til et karbonatom som i seg selv er bundet til et karbonatom til hvilket det ikke er bundet mer enn ett hydrogenatom, med den be-

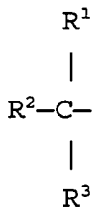
tingelse at begge amingrupper ikke er forbundet direkte med separate ringer i et alkylen-forbundet polycyklisk alifatisk ringsystem,

(ii) primære eller sekundære monoaminer med formelen:



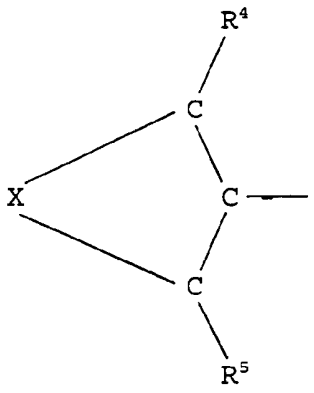
hvor Q representerer hydrogen eller et hydrokarbylradikal som inneholder fra 1 til 20 karbonatomer, og R representerer et hydrokarbylradikal som inneholder fra 1 til 20 karbonatomer valgt fra:

1) radikaler med formelen:



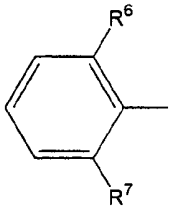
hvor R^1 representerer hydrogen eller et hydrokarbylradikal, og hver av R^2, som kan være like eller forskjellige, representerer et hydrokarbylradikal, idet R^1, R^2 og R^3 inneholder minst 3 karbonatomer tilsammen,

2) cykloalkylradikaler med formelen:



hvor X representerer en kjede på 2 - 4 karbonatomer, R^4 representerer hydrogen eller et hydrokarbylradikal, og R^5 representerer et hydrokarbylradikal; og

3) radikaler med formelen:



hvor R^6 representerer et hydrokarbylradikal, og R^7 representerer et hydrokarbylradikal som inneholder minst 2 karbonatomer, eller hvor R og Q sammen med det forbundne nitrogenatom danner en piperidin-, morfolin- eller pyrollidinring som har et hydrokarbylradikal med fra 1 til 20 karbonatomer på minst ett av karbonatomene som ligger ved siden av nitrogenatomet.

Uttrykket "hydrokarbylradikal", "cykloalkylradikal" og "arylradikal" slik de er anvendt her, er ment å omfatte hydrokarbyl- og arylradikalene slik de er definert, samt de tilsvarende radikaler som har substituenter som er inerte mot isocyanater, og som ikke i betydelig grad modifiserer løseligheten av amin- og/eller av isocyanatamin-reaksjonsproduktene i polyisocyanatet. Slike substituerte radikaler som for oppfinnelsens formål er ekvivalente med radikalene som er definert, vil lett gjenkjennes av en fagmann.

Spesielt foretrukne aminer velges fra isoforondiamin, p-mentandiamin, 3(4),8(9)-bis(aminometyl)-tricyklodekan, 2,2,4,4-tetrametyl-1,3-diaminocyklobutan, 1,4-di(aminometyl)-cykloheksan, tert.-butylamin, 1-metylbutylamin, 2-metyl-6-isopropylanilin.

Dispergering av polymere partikler i det organiske polyisocyanat kan også oppnås ved reaksjon av polyisocyanatet med en polyol som inneholder polymere partikler, slik at det oppnås en polyisocyanat-prepolymer som inneholder polymere partikler.

Polyol som kan anvendes omfatter dispersjoner av addisjons-eller kondensasjonspolymerer i polyoler av de typer som er beskrevet ovenfor. Slike modifiserte polyoler er fullstendig beskrevet i tidligere kjent teknikk, og inkluderer produkter som er kjent som polymere polyoler. De kan oppnås ved in situ-polymerisering av én eller flere vinylmonomerer, f.eks. styren og/eller akrylnitril i polymere polyoler, f.eks. polyeterpolyol. Ytterligere modifiserte polyoler

omfatter produkter som er oppnådd ved in situ-reaksjon mellom et polyisocyanat og en amino- eller hydroksy-funksjonell forbindelse, f.eks. et alkanolamin, så som trietanolamin, eller et hydrazin eller et hydrazid, i en polymer polyol; egnede produkter er beskrevet i EP-A 0 079 115 og i GB-A 2 072 204.

Selv om det er mindre foretrukket, kan dispergeringen av polymere partikler i det organiske polyisocyanat også oppnås ved dispergering av en partikkelformet polymer i polyisocyanat-blandingen i seg selv eller i én eller flere av forløperne for polyisocyanat-blandingene (f.eks. hvor polyisocyanat-prepolymerer er involvert).

Polymerinnholdet i dispersjonen kan være opptil 50 vekt% av polyisocyanat-blandingen, men er fortrinnsvis mellom 2 og 30 vekt% av polyisocyanat-blandingen.

Oppfinnelsen angår således en flammehemmende blanding som er kjennetegnet ved at den omfatter en dispersjon av et fast, flammehemmende additiv i et flytende organisk polyisocyanat som inneholder dispergerte polymerpartikler, hvor mengden av den faste flammehemmer er fra 10 til 100 vekt% basert på vekten av polyisocyanatet, og mengden av polymerpartikler er fra 2 til 30 vekt% basert på vekten av polyisocyanatet, idet den faste flammehemmer er valgt fra antimonforbindelser, borforbindelser, aluminiumoksyd-trihydrat, ammoniumpolyfosfat, ammoniumfosfat, ammoniummolybdat, molybdenoksyder, cyanamid, dicyanamid, guanidin, biguanidin, cyanursyre og faste estere derav, melamin og guanidinkarbonat.

Foretrukne brannhemmende blandinger ifølge oppfinnelsen omfatter en dispersjon av polymere partikler i en difenylmetan-diisocyanat-blanding valgt fra:

(i) MDI-blandinger som omfatter uretan-prepolymerer, hvor polyolkomponenten omfatter en polymer polyol oppnådd ved in situ-polymerisering av én eller flere vinylmonomerer, f.eks. styren og akrylnitril, i en polymer polyol, f.eks. en polyeterpolyol. Slike prepolymerer kan f.eks. inneholde ca. 20 vekt% polymerpolyol-rester og ha et NCO-innhold fra 15 til 30.

(ii) MDI-blandinger som omfatter uretan-prepolymerer, hvor polyolkomponenten omfatter en modifisert polyol oppnådd

ved in situ-reaksjon mellom et polyisocyanat og en amino- eller hydroksy-funksjonell forbindelse eller et hydrazid i en polymer polyol. Slike prepolymerer kan f.eks. inneholde ca. 20 vekt% modifiserte polyol-rester og ha et NCO-innhold fra 15 til 30.

(iii) MDI-blandinger med et NCO-innhold fra 15 til 30 vekt%, inneholdende dispergerte polyurea-partikler, idet polyureainnholdet er fra ca. 5 til ca. 30 vekt%.

De foretrukne faste brannhemmere for inkorporering i hvilket som helst av de forannevnte difenylmetan-diisocyanat-blandinger er melamin, ammoniumpolyfosfat og guanidin-karbonat.

De brannhemmende blandinger ifølge oppfinnelsen kan fremstilles på enhver passende måte under anvendelse av konvensjonelle blandeinnretninger som er egnet for dispergering av et fast stoff i en væske. De faste brannhemmende additiver kan således blandes inn i den flytende polyisocyanat-blanding eller i enhver flytende forløper for denne.

Spesielt kan brannhemmerne blandes inn i polyisocyanat-blandingen som allerede inneholder dispergerte polymer-partikler, eller brannhemmeren kan blandes inn i én eller flere av bestanddelene som anvendes for fremstilling av polyisocyanat-blandingen som inneholder dispergerte polymere partikler.

Brannhemmeren kan således blandes inn i polyisocyanatet og/eller inn i aminet som anvendes for fremstilling av en dispersjon av ureapartikler i et polyisocyanat som beskrevet ovenfor; brannhemmeren kan også blandes inn i polyisocyanatet og/eller polyolen (som kan være en polymer polyol) eller polyaminet som anvendes for fremstilling av en polyisocyanat-prepolymer som beskrevet ovenfor.

Brannhemmeren kan også innføres i polyisocyanat-blandingen før polymerpartiklene dispergeres i blandingen.

Blandingene ifølge oppfinnelsen kan bearbeides eller lagres ved romtemperatur eller ved høyere temperaturer, så som 40°C, 60°C eller sågar høyere temperaturer.

De brannhemmende blandinger ifølge oppfinnelsen inneholder frie isocyanat-grupper, og kan derfor bringes til reaksjon, eventuelt sammen med andre rene, rå eller modifi-

serte polyisocyanater, med isocyanat-reaktive materialer under anvendelse av kjente fremgangsmåter for å danne brannmotstandsdyktig polyuretan, polyurea og andre anvendbare polymere materialer.

Blandingene ifølge oppfinnelsen er spesielt egnede for anvendelse ved fremstillingen brannmotstandsdyktige polyuretanskum. For å gjennomføre skumdannelse bringes den brannhemmende blanding til reaksjon med vann i nærvær av den nødvendige mengde andre polyisocyanater, andre isocyanat-reaktive materialer og konvensjonelle additiver. Slike additiver inkluderer inerte, flyktige esemidler, f.eks. lavtkokende halogenkarboner, katalysatorer, f.eks. tertiære aminer og tinnforbindelser, overflateaktive midler og skumstabilisatorer, f.eks. siloksan-oksyalkylen-kopolymerer, kjedeekstendere, f.eks. dioler med lav molekylvekt, diaminer og diimener, tverrbindende midler, f.eks. trietanolamin, organiske og uorganiske fyllstoffer, pigmenter og interne formslippmidler.

Foretrukne isocyanat-reaktive materialer som er egnet for fremstilling av fleksible skum, omfatter forbindelser som består av minst to isocyanat-reaktive hydrogenatomer, og som har en molekylvekt fra 400 til 10000. De foretrukne materialer omfatter amino-, tiol- eller karboksygrupper, men fremfor alt hydroksygrupper, spesielt fra 2 til 8 hydroksylgrupper pr. molekyl. Spesielt foretrukne forbindelser er polyester-, polyeter-, polytioeter-, polyacetal-, polykarbonat- og polyesteramid-forbindelser som har minst to hydroksyl- eller aminogrupper, spesielt fra 2 til 4 hydroksyl- eller aminogrupper, og som har molekylvekter fra 1000 til 8000, spesielt fra 2000 til 4000.

Egnede isocyanat-reaktive forbindelser er faktisk de som allerede er kjent i fremstillingen av fleksible polyuretanskumtyper, og som f.eks. er beskrevet i US-patent nr. 4 910 231 i spalte 4, linje 32 til spalte 5, linje 60.

Foretrukne isocyanat-reaktive materialer egnet for fremstilling av stive skumtyper omfatter innenfor fagområdet konvensjonelt kjente polyoler.

Polyoler som spesielt kan anvendes for fremstillingen av stive skumtyper inkluderer monomere og polymere polyoler.

Monomere polyoler omfatter etylenglykol, propylenglykol, butandiol, heksandiol, glycerol, trimetylolpropan, pentaerytriotol, sorbitol og sakkarose. Polymere polyoler omfatter polyesterpolyoler og polyeterpolyoler. Egnede polyoler for stive skumtyper har vanligvis en molekylvekt på 62 til 1500 og en funksjonalitet på 2 - 8, spesielt 3 - 8.

Egnede polymere polyoler er fullstendig beskrevet i tidligere kjent teknikk, og omfatter reaksjonsprodukter av alkylenoksyder, f.eks. etylenoksyd og/eller propylenoksyd, med initiatorer som inneholder fra 3 til 8 aktive hydrogenatomer pr. molekyl. Egnede initiatorer omfatter polyoler, f.eks. glycerol, trimetylpropan, trietanolamin, pentaerytritol, sorbitol og sakkarose, og polyaminer, f.eks. etylendiamin, tolylendiamin, diaminodifenylmetan og polymetylenpolyfenylenpolyaminer, og aminoalkoholer, f.eks. etanolamin og dietanolamin, og blandinger av slike initiatorer. Andre egnede polymere polyoler omfatter polyestere oppnådd ved kondensasjon av egnede mengder glykoler og polyoler med høyere funksjonalitet med dikarboksylsyrer. Enda ytterligere egnede polyoler omfatter polytioetere med hydroksylendegrupper, polyesteramider, polykarbonater, polyacetaler, polyolefiner og polysiloksaner.

Blandinger av polyoler som varierer i kjemisk struktur og/eller hydroksyl-tall og/eller funksjonalitet kan anvendes dersom det er ønsket.

Isocyanat-indekser fra 70 til 140 vil finne typisk anvendelse ved praktisering av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, men lavere indekser kan også anvendes dersom det er ønsket. Høyere indekser kan også anvendes i forbindelse med isocyanat-trimeriserings-katalysatorer, for fremstilling av skum som inneholder isocyanurat-bindinger.

Det er således spesielt et ytterligere mål for oppfinnelsen å tilveiebringe et reaktivt system for fremstillingen av brannmotstandsdyktige, fleksible skum, som omfatter:

(A) en brannhemmende blanding som beskrevet i det foregående;

(B) i) minst én isocyanat-reaktiv forbindelse med en gjennomsnittlig molekylvekt på 1000 - 10000;

ii) H_2O i mengder på 0 vekt% til 20 vekt% av den isocyanat-reaktive komponent B) i);

iii) eventuelt et esemiddel som er forskjellig fra H_2O;

iv) eventuelt ytterligere i teknikken konvensjonelle additiver;

v) eventuelt en kjedeekstender.

Blandingen (A) og den isocyanat-reaktive blanding (B) er egnet for anvendelse i mengder som gir en isocyanat-indeks fra 10 til 110.

Fortrinnsvis bør isocyanat-indeksen være fra 10 til 70, mer foretrukket fra 20 til under 60.

Det er spesielt et ytterligere mål for oppfinnelsen å tilveiebringe reaktive systemer for fremstilling av brannmotstandsdyktige, stive skumtyper som omfatter:

(A) en brannhemmende blanding som beskrevet i det foregående;

(B) i) minst én isocyanat-reaktiv forbindelse med en gjennomsnittlig molekylvekt på 62 til 1500;

ii) H_2O i mengder på 0 vekt% til 20 vekt% av den isocyanat-reaktive komponent B) i);

iii) eventuelt et esemiddel som er forskjellig fra H_2O;

iv) eventuelt ytterligere i teknikken konvensjonelle additiver.

Støpte eller plateformede skum kan fremstilles av blandingene eller fra reaksjonssystemene ifølge foreliggende oppfinnelse under anvendelse av kontinuerlige eller diskontinuerlige produksjonsteknikker.

Denne oppfinnelse er illustrert av, men ikke begrenset til, de følgende eksempler.

Eksempel 1 - Fremstilling av polyisocyanat A

Til metylen-difenyldiisocyanat (MDI) med et 2,4'-isomerinnhold på 16,5% (56,1 kg) ble det tilsatt 2,54 kg isoforondiamin ved 45°C, og blanding ble foretatt med høy skjærkraft. Etter omrøring i 45 minutter, ble reaksjonsblandingen oppvarmet til 80°C. Under opprettholdelse av temperaturen på 80°C ble 14,4 kg polyoksypropylenglykol med en molekylvekt på 2000 tilsatt til blandingen. Den resulterende dispersjon ble omrørt i 90 minutter ved den samme temperatur på 80°C. Til

slutt ble 27 kg polymer MDI tilsatt til blandingen som ble avkjølt ned til 40°C. Det resulterende polyisocyanat A hadde en NCO-verdi på 25,12% og en viskositet på 169 cP ved 25°C. Dispersjonen hadde et innhold av polyureapartikler på 10 vekt%.

Eksempel 2 - Fremstilling av polyisocyanat B

Polyisocyanat B ble fremstilt i hovedsak som polyisocyanat A med unntak av at det ble anvendt 55,8 kg MDI med et innhold på 2,4'-isomer på 16,5%, som ble omsatt med 2,8 kg 3(4),8(9)-bis(aminometyl)tricyklodekan. Den resulterende prepolymer B hadde et NCO-innhold på 24,39% og en viskositet på 279 cP ved 25°C. Dispersjonen hadde et innhold av polyureapartikler på 10 vekt%.

Eksempel 3 - Fremstilling av polyisocyanat C

Polyisocyanat C ble fremstilt i hovedsak som polyisocyanat A med unntak av at det ble anvendt 56,3 kg MDI med et innhold på 2,4'-isomer på 16,5%, som ble omsatt med 2,26 kg tertiært butylamin. Den resulterende prepolymer C hadde et NCO-innhold på 24,39% og en viskositet på 570 cP ved 25°C. Dispersjonen hadde et innhold av polyureapartikler på 10 vekt%.

Eksempel 4 - Fremstilling av polyisocyanat D

Til MDI med et 2,4'-isomerinnhold på 16,5% (49,9 kg) ble det tilsatt 22,8 kg av en polyol med en molekylvekt på 2000, basert på propylenoksyd og glykol, ved 85°C under omrøring i 90 minutter. Etter avkjøling av reaksjonsblandingen til en temperatur på 45°C ble 27,3 kg polymer MDI tilsatt til blandingen. Det resulterende polyisocyanat D hadde et NCO-innhold på 24,4% og en viskositet på 170 cP ved 25°C.

Eksempel 5 - 12 - Melamin/isocyanat-dispersjoner

Eksempel 5

Dispersjon 1 ble fremstilt ved blanding med høy skjærkraft av 60 vektdeler polyisocyanat A med 40 vektdeler melaminpulver.

Eksempel 6 - 12

Dispersjoner 2 til 9 ble fremstilt som beskrevet ovenfor under anvendelse av varierende mengder av de nevnte polyisocyanat-blandinger og melaminpulver.

Bestanddelenes mengder og typer i dispersjonene 1 til 9 er vist i den følgende tabell 1.

Sedimenteringshastigheten for melamin i melamin/isocyanat-dispersjonene ble bedømt. Resultatene er indikert i tabell 1.

Tabell 1

Eksempel	Dispersjoner	Mengde prepolymer (vektdeler)	Mengde melamin	Sedimenteringshastighet
5	1	A/60	40	langsom
6	2	A/60	27,5	svært langsom
7	3	A/30 + D/30	27	langsom
8	4	B/60	40	ingen
9	5	B/30 + D/30	40	svært langsom
10	6	B/12 + D/48	40	langsom
11	7	C/60	40	ingen
12	8	C/30 + D/30	40	ingen

Eksempel 13 - Fremstilling av fleksibelt skum

A. En blanding av isomerer av tricyklodekan-dimetylendiamin (140,0 g) ble tilsatt porsjonsvis under kraftig omrøring med en blander med høy skjærkraft til 4,4'-MDI som inneholdt 16,5% 2,4'-isomer og en liten mengde 2,2'-isomer. Addisjonen fant sted ved 45 grader. Etter en etterreaksjonstid på 3 timer ved 45 grader hadde blandingen en NCO-verdi på 29,9% og et urea-innhold på 17,1. Deretter ble blandingen oppvarmet til 80 grader og 720 g av en polyeterpolyol "Daltocel B 56" (som kan fåes fra ICI) ble tilsatt porsjonsvis. Etter 90 minutter etterreaksjonstid ved 20 grader ble det porsjonsvis tilsatt 1350 g "Suprasec" DNR (en polymer MDI som kan fåes fra ICI), og blandingen ble tillatt å avkjøle til 45 grader (+/- 30 minutter). Den resulterende dispersjon hadde en

NCO-verdi på 24,39%, en viskositet på 279 Cp (ved 25 grader) og et polyureainnhold på 10%.

B. 27,5 vektdeler melaminpulver ble blandet med 55,9 vektdeler av dispersjonen fra eksempel 13A. Det ble oppnådd en stabil dispersjon som ikke viste noen tendens til sedimentering.

C. Det ble fremstilt et fleksibelt skum med gode mekaniske egenskaper og god brannmotstand ved reaksjon i konvensjonell laboratoriemålestokk og frie skumstigningsbetingelser av 83,4 vektdeler av dispersjonen ifølge eksempel 13B med

100 vektdeler av en polyolkomponent bestående av
50 vektdeler polyeterpolyol "Daltocel" F3507 (som kan fåes fra ICI)
50 vektdeler polyeterpolyol "Daltocel" F3601 (som kan fåes fra ICI)
1,5 vektdeler av en celleåpnende polyol "Arcol 2580" (som kan fåes fra ARCO)
1,15 vektdeler av en katalysatorblanding
0,6 vektdeler dietanolamin
0,5 vektdeler vann
15,0 vektdeler CFC esemiddel

Eksempel 14 - Fremstilling av fleksibelt skum

A. Tertiært butylamin (113 g) ble tilsatt dråpevis under kraftig omrøring i 30 minutter med en blander med høy skjærkraft til 4,4'-MDI som inneholdt 16,5% 2,4'-isomer og en liten mengde 2,2'-isomer. Addisjonen fant sted ved 45 grader. Etter en etterreaksjonstid på 3 timer ved 45 grader hadde blandingen en NCO-verdi på 30,1% og et urea-innhold på 17,1. Deretter ble blandingen oppvarmet til 80 grader og 720 g av en polyeterpolyol "Daltocel B 56" (som kan fåes fra ICI) ble tilsatt porsjonsvis. Etter 90 minutters etterreaksjonstid ved 20 grader ble det porsjonsvis tilsatt 1350 g "Suprasec" DNR (en polymer MDI som kan fåes fra ICI), og blandingen ble tillatt å avkjøle til 45 grader (+/- 30 minutter). Den resulterende dispersjon hadde en NCO-verdi på 24,39%, en viskositet på 570 cP og et polyureainnhold på 10%.

B. Under anvendelse av fremgangsmåten beskrevet i eksemplene 13B og 13C, med unntak av at det som utgangsmateriale ble anvendt en dispersjon som beskrevet i eksempel 14A, ble det oppnådd et fleksibelt skum med gode mekaniske egenskaper og brannmotstandsegenskaper.

Eksempel 15 - Fremstilling av stivt skum

A. Under anvendelse av den samme fremgangsmåte som beskrevet i eksempel 1 og 5, ble det oppnådd en MDI-basert dispersjon med et innhold på 10 vekt% polyurea-partikler og 20 vekt% melamin med et endelig NCO-innhold på 24%.

B. Et stivt skum med gode mekaniske egenskaper og brannmotstandsegenskaper ble fremstilt ved reaksjon i vanlig laboratoriemålestokk med fristigningsskumbetingelser av:
63,3 vektdeler av dispersjonen ifølge eksempel 15A med
36,7 vektdeler av en polyolkomponent bestående av:
- 16,35 deler av et polyoksypropylenpolyeterpolyol med et OH-tall på 500 og et gjennomsnittlig funksjonalitetstall på 2,23
- 3,6 deler av en adipin-/glutar-/ravsyre/dietylenglykol/glycerolpolyester med OH-tall på 350
- 2,1 deler av en sakkarose/dietyletylenglykol-initiert polyoksypropylenpolyeterpolyol med OH-tall på 160
- 1,2 deler monoetylenglykol
- 2,4 deler trietanolamin
- 2,63 deler triklorfenylfosfat
- 0,96 deler overflateaktivt silikon (SR 234)
- 0,25 deler av aminkatalysator (SFC)
- 0,65 deler vann
- 6,54 deler CFCH-esemiddel

P a t e n t k r a v :

1. Flammehemmende blanding,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter en dispersjon av et fast, flammehemmende additiv i et flytende organisk polyisocyanat som inneholder dispergerte polymerpartikler, hvor mengden av den faste flammehemmer er fra 10

til 100 vekt% basert på vekten av polyisocyanatet, og mengden av polymerpartikler er fra 2 til 30 vekt% basert på vekten av polyisocyanatet, idet den faste flammehemmer er valgt fra antimonforbindelser, borforbindelser, aluminiumoksyd-trihydrat, ammoniumpolyfosfat, ammoniumfosfat, ammoniummolybdat, molybdenoksyder, cyanamid, dicyanamid, guanidin, biguanidin, cyanursyre og faste estere derav, melamin og guanidinkarbonat.

2. Blanding ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det faste, flammehemmende additiv er valgt fra melamin, ammoniumpolyfosfat, guanidinkarbonat.

3. Blanding ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det organiske polyisocyanat omfatter en difenylmetan-diisocyanat-blanding.

4. Blanding ifølge krav 1 - 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at difenylmetan-diisocyanat-blandingen omfatter en uretan-prepolymer, oppnådd ved reaksjon av en polyolkomponent, som omfatter en polymer polyol oppnådd ved in situ-polymerisering av én eller flere vinylmonomerer i en polyol med en midlere nominell hydroksylfunksjonalitet på fra 2 til 6 og en midlere hydroksylekvivalentvekt på fra 500 til 5000, med et støkiometrisk overskudd av difenylmetan-diisocyanat.

5. Blanding ifølge krav 1 - 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at difenylmetan-diisocyanat-blandingen omfatter en uretan-prepolymer, oppnådd ved reaksjon av en polyolkomponent, oppnådd ved in situ-reaksjon mellom et polyisocyanat og et alkanolamin eller et hydrazin eller hydrazid i en polyol med en midlere nominell hydroksylfunksjonalitet på fra 2 til 6 og en midlere hydroksylekvivalentvekt på fra 500 til 5000, med et støkiometrisk overskudd av difenylmetan-diisocyanat.

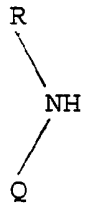
6. Blanding ifølge krav 1 - 3,
k a r a k t e r i s e r t v e d at difenylmetan-diisocyanatblandingen omfatter dispergerte polyurea-partikler, oppnådd ved reaksjon mellom et polyisocyanat og ett eller flere aminer, idet aminene er valgt fra

(i) alifatiske diprimære diaminer som har

(a) minst én amingruppe bundet til et karbonatom hvor det ikke er bundet mer enn ett hydrogenatom til karbonatomet, eller

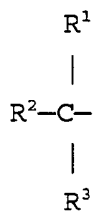
(b) minst én aminogruppe bundet til et karbonatom som i seg selv er bundet til et karbonatom til hvilket det ikke er bundet mer enn ett hydrogenatom, med den betingelse at begge amingrupper ikke er forbundet direkte med separate ringer i et alkylen-forbundet polycyklisk alifatisk ringsystem,

(ii) primære eller sekundære monoaminer med formelen:



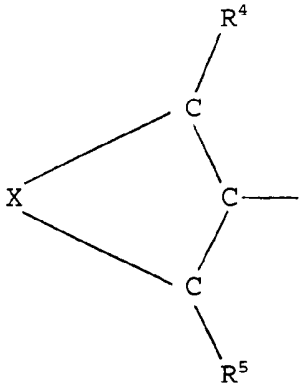
hvor Q representerer hydrogen eller et hydrokarbylradikal som inneholder fra 1 til 20 karbonatomer, og R representerer et hydrokarbylradikal som inneholder fra 1 til 20 karbonatomer valgt fra:

1) radikaler med formelen:



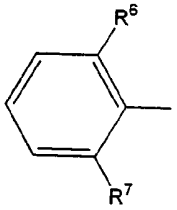
hvor R^1 representerer hydrogen eller et hydrokarbylradikal, og hver av R^2, som kan være like eller forskjellige, representerer et hydrokarbylradikal, idet R^1, R^2 og R^3 inneholder minst 3 karbonatomer tilsammen,

2) cykloalkylradikaler med formelen:



hvor X representerer en kjede på 2 - 4 karbonatomer, R^4 representerer hydrogen eller et hydrokarbylradikal, og R^5 representerer et hydrokarbylradikal; og

3) radikaler med formelen:



hvor R^6 representerer et hydrokarbylradikal, og R^7 representerer et hydrokarbylradikal som inneholder minst 2 karbonatomer, eller hvor R og Q sammen med det forbundne nitrogenatom danner en piperidin-, morfolin- eller pyrollidinring som har et hydrokarbylradikal med fra 1 til 20 karbonatomer på minst ett av karbonatomene som ligger ved siden av nitrogenatomet.

7. Blanding ifølge krav 1 - 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at difenylmetan-diisocyanatblandingen omfatter disperse ureapartikler, oppnådd ved reaksjon mellom et polyisocyanat og ett eller flere aminer, idet aminene er valgt fra isoforondiamin, p-mentandiamin, 3(4),8(9)-bis(aminometyl)-tricyklodekan, 2,2,4,4-tetrametyl-1,3-diaminocyklobutan, 1,4-di(aminometyl)cykloheksan, tert.-butylamin, 1-metylbutylamin og 2-metyl-6-isopropylanilin.

8. Blanding ifølge hvilket som helst av kravene 1 - 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at polyisocyanatet er en prepolymer som har et fritt NCO-innhold på fra 15 til 30 vekt%.

9. Reaksjonssystem for anvendelse ved fremstilling av et brannmotstandsdyktig polymert materiale, k a r a k t e r i s e r t v e d at systemet omfatter komponentene

(A) en brannhemmende blanding ifølge hvilket som helst av de foregående krav, og

(B) en isocyanat-reaktiv komponent.