

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningsskrift nr. 127621

Int. Cl. C 08 g 22/38 Kl. 39b⁵-22/38
C 08 g 22/44 39b⁵-22/44
C 08 g 33/02 39b⁵-33/02

Patentsøknad nr. 5219/68 Inngitt 28.12.1968

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 3.7.1969

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 23.7.1973

Prioritet begjært fra: 2.1.1968 Forbundsrepublik-
ken Tyskland, nr. P 17 20 769

Bayer Aktiengesellschaft,
509 Leverkusen-Bayerwerk,
Forbundsrepublikken Tyskland.

Oppfinnere: Hans Joachim Diehr, Bamberger Str. 4,
Rudolf Merten, Berta-von-Suttner-Str. 55 og
Helmut Piechota, Dahlemer Str. 11, alle:
Leverkusen, Forbundsrepublikken Tyskland.

Fullmektig: Bryns Patentkontor A/S

Fremgangsmåte til fremstilling av isocyanurat-
grupeholdig plast, spesielt skumplast.

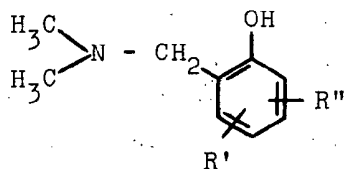
Polymerisasjonen av forbindelser med alifatiske og aromatiske isocyanatgrupper er kjent og beskrevet under forskjellige variasjoner. I alminnelighet benytter man til disse polymeriseringer alkaliske katalysatorer. Disse bevirker en omdannelse av NCO-grupper til isocyanurat-ringer, idet denne reaksjon fører til polymerer som inneholder bestemte mengder isocyanurat-ringer, eller også til fullstendig ferdig-reagering av de foreliggende NCO-grupper. Ved anvendelse av forbindelser med mer enn en isocyanatgruppe i molekylet fører denne trimerisering i alminnelighet under ukontrollerbare forhold til et fullstendig fornett, sprøtt materiale. Som en ytterligere vanskelighet ved polymeriseringsreaksjonen har man det forhold at det vanligvis er tilstede en inkubasjonstid som praktisk talt

127621

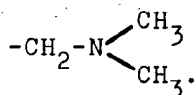
umuliggjør oppstartning av denne reaksjon ved et bestemt tidspunkt. Bare ved bruk av meget aktive katalysatorer kan den eksoterme polymerisasjon av NCO-grupper startes allerede ved romtemperatur. Imidlertid blir det da praktisk talt umulig å kontrollere reaksjonen. Av denne grunn blir slike polymeriseringsreaksjoner i alminnelighet gjennomført med svakt virksomme (basiske) aktivatorer ved forhøyede temperaturer. Videre har man allerede beskrevet isocyanatpolymerisasjons-reaksjoner ved anvendelse av fenoliske Mannichbaser, som avledes av substituerte fenoler eller tiofenoler substituert med halogen eller alkylrester med 1 - 5 C-atomer. 2,4,6-tris-dimetylamino-metylphenol har vært spesielt anvendt, hvor sistnevnte sammen med et epoksyd har vært brukt for å oppnå tilstrekkelig aktivitet. De fremstilte reaksjonsprodukter har imidlertid en sterk lukt av amin, noe som er til hinder for praktisk anvendelse. Videre fører de anvendte aminkomponenter til et ujevnt forløp av isocyanat-polymeriseringsreaksjonen og til et produkt som ikke på alle områder er teknisk tilfredsstillende.

Polymerisasjon av isocyanater i nærvær av Mannichbaser av fenoler er kjent fra de norske utlegningsskrifter nr. 126.025 og 126.026.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av isocyanuratgruppeholdig plast, spesielt skumplast, ved polymerisasjon av forbindelser inneholdende mer enn en isocyanatgruppe i molekylet i nærvær av en Mannichbase av en fenol som katalysator, eventuelt i nærvær av drivmidler, underskuddsmengder av forbindelser med aktive hydrogenatomer som har molekylvekt 18 til 6000 og hjelpestoffer som f.eks. emulgatorer og skumstabilisatorer, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at det som katalysator anvendes forbindelser med den generelle formel



hvor R' betyr en alifatisk eller cykloalifatisk hydrokarbonrest med 6 til 18 karbonatomer, R'' betyr H, R' eller



Disse nye katalysatorer har en betydelig overlegen virkning i forhold til de allerede beskrevne forbindelser når det gjelder katalytisk effekt, også ved vesentlig redusert amininnhold, som vanligvis vil anses som et mål for aktiverende virkning.

Foreliggende fremgangsmåte skiller seg fra de norske utlegningsskrifter nr. 126.025 og 126.026 ved at det anvendes katalysatorer i form av Mannichbaser med bare en aromatisk kjerne, denne inneholder en eller to alifatiske eller cykloalifatiske hydrokarbonrester med 6-18 C-atomer. Disse fordeler seg vesentlig bedre og jevnere i polyisocyanatet som skal polymeriseres, og på grunn av denne bedre fordeling oppnås en jevnere og hurtigere polymerisasjonsreaksjon. På grunn av dette anvendes med fordel katalysatorene ifølge oppfinnelsen fremfor katalysatorene ifølge de to norske utlegningsskrifter når man vil oppnå isocyanuratgruppeholdige skumstoffer med mere jevn porestruktur. Sammenlignet med de kjente katalysatorer oppnås med katalysatorene som skal anvendes ifølge oppfinnelsen, polymerisasjonsreaksjoner som forløper mere homogent og hurtigere.

Katalysatorenes overlegenhet ytrer seg både ved forprøver og f.eks. ved oppskumming i praksis, hvilket skal forklares nærmere ut fra eksemplene. Det viser seg at foreliggende katalysatorer fordeler seg vesentlig jevnere i det polyisocyanat som skal polymeriseres, og på grunn av denne bedre fordeling fører til en jevnere og raskere polymeriseringsreaksjon. Denne virkning kan oppnås særlig ved fenoler med en lengre alifatisk rest, fortrinnsvis en isoktyl-, isononyl- eller isododecyl-gruppe, eller ved å anvende cykloalifatiske substituenten, f.eks. en cykloheksylgruppe, hvorved i mange tilfeller orto-substituerte typer er overlegne i forhold til de tilsvarende para-forbindelser, åpenbart på grunn av en avskjerming av de mer hydrofile og overfor isocyanatgruppene mindre forenlige o-dimetylaminofenyl-grupper.

Som polyisocyanater kommer alifatiske og fortrinnsvis aromatiske flerverdige isocyanater på tale, f.eks. alkylendiisocyanater som tetra- og hekso-metylendiisocyanat, arylendiisocyanater og deres alkyleringsprodukter som fenylendiisocyanater, naftylendiisocyanater, difenylmetandiisocyanater, toluylendiisocyanater, di- og tri-isopropylbenzen-diisocyanater og trifenylmetan-triisocyanater, p-isocyanatofenyl-tiofosforsyre-triestere, p-isocyanato-fenylfosfor-

syre-triestere, aralkyldiisocyanater som 1-(isocyanatofenyl)-etyl-isocyanat, eller xylylendiisocyanater, og polyisocyanater substituert med forskjellige substituenten som alkoksy, nitro, klor eller brom, videre med underskuddsmengder av polyhydroksylforbindelser som trimetylolpropan, heksantriol, glycerol, og polyisocyanater modifisert med butandiol. Som polyisocyanater anvendt i henhold til oppfinnelsen nevnes videre polyisocyanater som kan fremstilles ifølge fransk patent nr. 1.565.833. Fortrinnsvis anvendes et polyisocyanat som fremstilles ved anilin-formaldehyd-kondensasjon og påfølgende fosgenering. Videre nevnes polyisocyanater omsatt med fenoler, oksimer eller bisulfitt, acetalmodifiserte isocyanater og polymeriserte isocyanater med isocyanurat-ringer, videre høyere-molekylære polyisocyanater som kan fremstilles ved omsetning av monomere polyisocyanater med høyere-molekylære forbindelser inneholdende reaktive hydrogenatomer, fortrinnsvis høyere-molekylære polyhydroksylforbindelser, polykarboksyl- og polyamino-forbindelser. Man kan naturligvis også bruke blandinger av forskjellige isocyanater hvorved i dette tilfelle også monoisocyanater som fenylisocyanat eller naftylisocyanat kan med anvendes.

Polymeriseringen av isocyanatforbindelsen kan foretas i nærvær av forbindelser inneholdende aktive hydrogenatomer. Ved bruk av vann, som fortrinnsvis kommer i betraktning, kan man herved oppnå en evnetuelt tilleggs-drivvirkning, forøvrig benytter man i alminnelighet organiske forbindelser med flere aktive hydrogenatomer. På dette område brukes enkeltvis eller i blanding, ved siden av polyaminer eller aminoalkoholer, fortrinnsvis lavere- eller høyere-molekylære hydroksylforbindelser eller blandinger av slike, som på bred basis er kjent for fremstilling av polyuretaner, samt de vanlige mono- og poly-alkoholer som butanol, cykloheksanol, benzylalkohol, etylenglykol, propylenglykol, glycerol, trimetylolpropan og deres addukter med alkylennoksyder som etylen-, og/eller propylenoksyd. Som polyfunksjonelle startere skal det her også nevnes kondensasjonsprodukter av ovenstående polyalkoholer med polykarboksylsyre som adipinsyre, sebacinsyre, maleinsyre, ftalsyre eller tereftalsyre. En rekke slike forbindelser er oppført i "Polyurethanes, Chemistry and Technology", bind I og II, Saunders-Frisch, Interscience Publishers 1962 og 1964 og i "Kunststoffhandbuch", bind VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966. Det benyttes i overveiende grad forbindelser uten aktive hydrogenatomer. I henhold til fremgangsmåten

kan man fremstille homogene formlegemer, lakker, overtrekk, skumlegemer og celleformede stoffer. Fremstilling av skumstoffer er en foretrukken anvendelse.

En drivreaksjon for fremstilling av skumlegemer gjennomføres ved bruk av vann eller andre tilsatte drivmidler. Som drivmiddel kan man benytte, ved siden av de stoffer som avspalter gasser, eksempelvis nitrogen, som f.eks. azo-forbindelser eller sulfonylazider, spesielt lavtkokende hydrokarboner og deres halogeneringsprodukter, f.eks. halogenerte metaner eller etaner, klorfluormetaner, etylendiklorid, vinylidenklorid.

Som tilsetningsstoff bruker man for å lette blandings- og oppskummings-reaksjonene, f.eks. vanlige emulgatorer og skumbiligatorer, eksempelvis høyere alkyl- og arylsulfonsyrer og salter av disse, svovelsyreestere av ricinusolje eller ricinolsyre og deres salter, olje- eller stearinsyre-salter, silikonoljer inneholdende basiske grupper, siloksan- og alkylenoksyd-produkter av blandkondensater.

For gjennomførelse av Mannich-reaksjonen krever de anvendte fenoler ennå minst en kondenserbar o- og/eller p-stilling. I alminnelighet vil de tekniske blandinger som fremstilles ved alkylering av fenol med tilsvarende olefiner, alkoholer eller halogenforbindelser (i surt miljø), inneholde en eller to av ovenstående rester, hvorved man naturligvis også kan bruke blandinger av o- og p-substituerte produkter. Som aminkomponenter er bare dimetylamin av interesse, da de høyere sekundære aminer medfører sterkt synkende virkningsgrad. Det samme gjelder ved bruk av formaldehyd som okso-komponent.

Man benytter fenoler av typen o- og/eller p-substituerte alkylfenoler eller cykloalkylfenoler hvor substituenten har 6 - 18 C-atomer, som 4-isooktyl-, 4-isononyl-, 4-isododecyl-, 4-decyl-, 4-n-oktyl-, 4-oleyl-, 4-stearyl-, 4-laurylphenol samt de tilsvarende 2-derivater og tilsvarende 2,4-dialkylfenoler, videre 2- og 4-cykloheksylfenol. Fenoler som inneholder minst en cykloheksylgruppe, samt fenoler som inneholder minst en alkylrest med 8 - 12 C-atomer, er foretrukket. Forbindelsene kan også inneholde andre substituenten.

Særlig foretrukket er mono- eller di-alkylfenoler med 8, 9 eller 12 C-atomer i alkylresten. Mengdeforholdene for fremstilling av katalysatorer avpasses slik at det på 1 molekyl fenol minst går 1 molekyl sekundært amin og høyst en molekylær mengde for-

127621

6

maldehyd som tilsvarer denne aminmengde.

Øvre grense for aminmengden og dermed for formaldehydmengden bestemmes av antallet av de o- og/eller p-plasserte CH-bindinger i fenolet som er tilgjengelig for Mannich-reaksjonen. Kondensasjonen av fenol, sekundært amin og formaldehyd skjer på den måte som er angitt i US-patentene 2.033.092 og 2.220.834.

Ytterligere enkeltheter vil fremgå av eksemplene.

Ved siden av de katalysatorer som anvendes i henhold til oppfinnelsen kan man også bruke de vanlige katalysatorer innen isocyanat-kjemien, f.eks. organiske metallforbindelser som Pb- eller Sn-salter, uorganiske eller organiske, flerbasiske metallsalter og tertiære aminer som dimetylbenzylamin eller endoetylenpiperazin, sammen med katalysatorer i henhold til oppfinnelsen. I alminnelighet dannes det i skumstoffene ifølge IR-spektroskopiske analyser større eller mindre mengder karbodiimid-strukturer, spesielt avhengig av den anvendte reaksjonstemperatur og mengden av disse strukturer i skumstoffene kan økes ved i tillegg å anvende de kjente katalysatorer for fremstilling av karbodiimider, særlig 3- og 5-verdige, organiske fosforforbindelser som fosfoliner, fosfolinoksyder, tertiære fosfiner, (cykliske) estere, amider og esteramider av underfosfor- og fosforsyre. Andre forhold vedrørende f.eks. emulgatorer og katalysatorer kan f.eks. belyses av "Polyurethanes Chemistry and Technology", bind I og II, Saunders-Frish, Interscience Publishers, 1962 og 1964.

Fremstillingen av skumstoffer skjer på vanlig kjent måte, fortrinnsvis maskinelt, ved å blande reaksjonskomponentene og utstøping i egnet formingsutstyr. Den anvendte mengde drivmiddel bestemmes ved ønsket romvekt. Man tilsetter vanligvis mellom 1 og 100 vektdeeler, fortrinnsvis mellom 5 og 50 vektdeeler, fluorklormetan eller en tilsvarende mengde av et annet drivmiddel, beregnet på mengden isocyanatkomponent. I alminnelighet tilstrebes volumvekter på mellom 15 og 200 kg/m³ eller høyere, fortrinnsvis mellom 20 og 200 kg/m³.

Den mengde forbindelser som inneholder reaktive hydrogenatomer innstilles i alminnelighet slik at det finnes en tilstrekkelig mengde frie isocyanatgrupper for polymeriseringsreaksjonen. Fortrinnsvis avpasses imidlertid mengden på en slik måte at minst 50%, fortrinnsvis 70%, av de totalt tilsatte isocyanatmengder står til disposisjon for polymeriseringsreaksjonen. Katalysatormengden avhenger i det vesentlige av katalysatorens oppbygning, hvorved det

ikke er noen relasjon mellom nitrogeninnholdet og aktiviteten. Et visst holdepunkt utgjør den aktivitetsprøve som er beskrevet i det følgende. I alminnelighet kan man benytte mellom 0,5 og 15 vekt% katalysator, beregnet på isocyanatmengden.

I tillegg til de komponenter som anvendes ved plastfremstillingen kan man benytte vanlige hjelpestoffer som pigmenter, fargestoffer, myknere, flammedempere som antimon-, fosfor- eller halogen-forbindelser.

På samme måte skjer fremstilling av lakker og faststoffer i henhold til prinsippielt kjente fremgangsmåter. Lakker benyttes i forbindelse med oppløsningsmidler og eventuelt etter tilsetning av vanlige lakk-hjelpestoffer og pigmenter, på de forskjelligste underlag som tre, glass, metall eller papir. Kondenseringen kan også avsluttes ved forhøyet temperatur.

Faste produkter fremstilles ved å helle polyisocyanat-(blandinger) tilsatte katalysator opp i former, eventuelt under kjøling eller etter-varming.

En IR-spektroskopisk undersøkelse av de fremstilte plaster, lakker, overtrekk og skumstoffer viser et høyt innhold av isocyanurat-ringer ved siden av mindre mengder karbodiimid-grupper.

A) Bestemmelse av aktiviteten.

25 vektdeler toluylen-2,4-diisocyanat oppvarmes til 20°C og tilsettes under rysting 0,1 ml katalysator (i alminnelighet flytende). Man ryster ytterligere 5 sekunder og bestemmer temperaturen som funksjon av tiden. Som karakteristiske størrelser tas den tid som forløper innen blandingen har nådd en temperatur på 50 og 75°C. Ved denne aktivitetsprøve får 2,4,6-tris-dimetylaminometyl-fenol en verdi på 50°C etter 175 sekunder og 75°C etter 200 sekunder.

B) Fremstilling av de anvendte katalysatorer.

Alminnelig arbeidsforskrift: Fenolen og den teoretiske dimetylaminmengde, sistnevnte i form av en 25%-ig vandig oppløsning, blandes ved ca. 25°C og derpå tildryppes i løpet av 30 minutter den nødvendige formaldehydmengde, i alminnelighet i form av en 40%-ig vandig oppløsning. Man oppvarmer i ytterligere 1 time ved 30°C og øker temperaturen i løpet av ytterligere 2 timer til 80°C. Etter 2 timer ved 80°C adskilles organisk og vandig fase ved tilsetning av kokesalt, og den organiske fase inndampes ved 70°C/12 torr, og eventuelt må den organiske fase etter inndampning befris fra uorganiske bestanddeler ved filtrering. Man kan derfor utelate fraskillingen av vandig

127621

8

fase ved tilsetning av kokesalt, og direkte inndampe blandingen ved 70 - 80°C/12 torr.

Enkeltdata vedrørende de tilsatte mengder, utbytter og egenskaper for reaksjonsproduktene fremgår av nedenstående tabeller.

T a b e l l 1.

Nr.	Vektdeler fenol	Vektdeler dimetylamin (i 25%-ig vand. form)	VEKTDELER		Vektdeler utbytte	Aktivitet etter sekunder		
			CH ₂ O (i form av 40%-ig vandig oppl.)			cP ₂₅	50°C	75°C
B 1	524 p-isoodecyl-fenol	200	120	641	351	35	45	
B 2	440 p-isononyl-fenol (1)	200	120	567	212	35	50	
B 3	412 p-(1,1,3,3-tetra-metyl-butyl)-fenol	200	120	502	602	37	50	
B 4	352 p-cykloheksyl-fenol	200	120	536	645	39	52	
B 7	352 o-cykloheksyl-fenol	90	60	440	363	18	50	9
B 8	352 p-cykloheksyl-fenol	90	60	463	594	155	165	
B 9	440 p-isononyl-fenol (1)	90	60	529	218	23	26	

(1) 86% p- og 14% o-2-nonylfenol.

127621

127621

10

Fremgangsmåte i henhold til oppfinnelsen:

A 100 vektdeler polyfenylmetylen-polyisocyanat fremstillet ved anilin-formaldehyd-kondensasjon og etterfølgende fosgenering, ble tilsatt til en blanding av 6 vektdeler katalysator, 16 vektdeler monofluortriklormetan og 1 vektdel polysiloksan-polyeter-kopolymerisat, under kraftig blanding med elektrisk røreverk og helt ut i forhåndsfremstilte papirformer. I tabell 2 er reaksjonstider og egenskaper for de fremstilte polyisocyanurat-skumstoffer angitt.

B 100 vektdeler polyfenylmetylen-polyisocyanat fremstillet ved anilin-formaldehyd-kondensasjon og etterfølgende fosgenering, røres sammen med en blanding av 6,0 vektdeler katalysator, 20,0 vektdeler monofluortriklormetan, 1,0 vektdeler polysiloksan-polyeter-kopolymerisat og 10,0 vektdeler sucrose/propylenoksyd-polyeter med OH-tall 380. Derpå helles reaksjonsmassen i papirformer.

Reaksjonstiden og skumstoffets egenskaper er oppført i tabell 3.

T a b e l l 2.

Eks- empel	Kataly- sator	t _R	t _A	t _S	t _k	Overflate	Cellotype	Romvekt kg/m ³
1	B 2	35	45	65	50	lett sprø	middels fin	41
2	B 3	30	45	70	55	lett sprø	middels fin	41
3	B 4	35	90	150	255	lett sprø	meget fin	49
4	B 1	45	60	105	85	lett sprø	middels fin	44
5	B 7	30	45	65	50	lett sprø	fin	53
6	B 8	60	300	300	720	lett sprø	meget fin	47
7	B 9	30	50	70	60	lett sprø	meget fin	50

T a b e l l 3.

Eks- empel	Kataly- sator	t _R	t _A	t _S	t _K	Overflate	Cellotype	Romvekt kg/m ³
8	B 1	60	90	125	110	mindre sprø	meget fin	44
9	B 2	60	90	120	110	mindre sprø	meget fin	45
10	B 3	50	60	110	100	mindre sprø	meget fin	39
11	B 4	60	125	180	300	mindre sprø	meget fin	43
12	B 7	45	70	105	95	mindre sprø	meget fin	53
13	B 8	60	i løpet av ca. 2 timer			mindre sprø	fin	88
14	B 9	60	95	130	140	mindre sprø	middels fin	42

Anmerkning: t_R = røretid, t_A = avbindingstid (indre), t_S = stigetid,
t_K = avbindingstid (ytre).

Bedømmelsen av overflaten skjedde 24 timer etter fremstillingen.

127621

Eksempler 15 - 16:

1000 vektdeler polyester ut fra adipinsyre og dietylen-glykol med syretall på 2,0 og OH-tall på 54,2 tildryppes ved 100°C til 348 vektdeler toluylendiisocyanat (80% 2,4 og 20% 2,6-isomere). Etter 2 timers ettervarming ved 80°C får man en forpolymer med 9,1% NCO-innhold.

Eksempel 15.

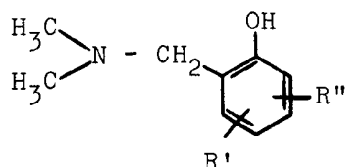
50 g av den fremstilte forpolymer tilsettes ved 40°C 0,5 g katalysator fremstillet ifølge B 2, og blandingen ferdigkondenseres ved 50°C i lukket kar. Man får et fast, fornettete produkt.

Eksempel 16.

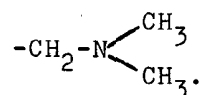
25 vektdeler addukt fremstillet ved addisjon av 3 mol toluylendiisocyanat (65% 2,4- og 35% 2,6-isomere) på 1 mol trimetylolpropan, oppløses i 25 vektdeler eddiksyreetyler. Etter tilsetning av 5 vektdeler polyester inneholdende 9,8% OH, ut fra like deler ftalsyre og adipinsyre samt trimetylolpropan, tilsettes 2,5 vektdeler katalysator ifølge B 7. Den således fremstilte blanding påføres på forskjellige underlag, f.eks. metallplater, som overtrekk. Ferdigherdingen av blandingen skjer ved 2 timers ettervarming ved 80°C, og man får et nesten flammebestandig overtrekk.

P a t e n t k r a v:

1. Fremgangsmåte for fremstilling av isocyanuratgruppeholdig plast, spesielt skumplast, ved polymerisasjon av forbindelser inneholdende mer enn en isocyanatgruppe i molekylet i nærvær av en Mannichbase av en fenol som katalysator, eventuelt i nærvær av drivmidler, underskuddsmengder av forbindelser med aktive hydrogenatomer som har molekylvekt 18 til 6000, og hjelpestoffer som f.eks. emulgatorer og skumstabilisatorer, k a r a k t e r i s e r t v e d a t det som katalysator anvendes forbindelser med den generelle formel



hvori R' betyr en alifatisk eller cykloalifatisk hydrokarbonrest med 6 til 18 karbonatomer, R'' betyr H, R' eller



126021

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at man som katalysatorer anvender Mannichbaser av
fenoler som inneholder minst en cykloheksylgruppe.

3. Fremgangsmåte som angitt i kravene 1 - 2, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at man som katalysatorer anvender Mannich-
baser av mono- eller dialkyl-fenoler med 8, 9 eller 12 karbonatomer
i alkylresten.

Anførte publikasjoner:

Norsk utl. skrift nr. 126025, 126026 (39b⁵-22/38)
U.S. patent nr. 3222303 (260-2,5)