



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **332290**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

C08J 9/32 (2006.01)
B29C 39/02 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/65 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/78 (2006.01)
F16L 11/12 (2006.01)
C08K 7/22 (2006.01)
C08L 75/08 (2006.01)
B29K 75/00 (2006.01)
B29K 105/04 (2006.01)
B29L 23/00 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20032729	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	
(22)	Inng.dag	2003.06.16	(85)	Videreføringsdag	
(24)	Løpedag	2003.06.16	(30)	Prioritet	2002.06.18, US, 174224
(41)	Alm.tilgj	2003.12.19			
(45)	Meddelt	2012.08.20			
(73)	Innehaver	Bayer Corp, 100 Bayer Road, US-PA15205 PITTSBURGH, USA			
(72)	Oppfinner	Thomas L Sekelik, 23 Lindway Rear, Carnegie, PA 15106-3612, US-, USA Peter H Markusch, 628 Lake Murex Circle, Sanibel, FL 33957, US-, USA Ralf Güther, Marijampole Strasse 91, D-51469 Bergisch Gladbach, DE-, Tyskland			
(74)	Fullmektig	Zacco Norway AS, Postboks 2003 Vika, 0125 OSLO, Norge			
(54)	Benevnelse	Syntaktisk skum med forbedret vannresistens, lang holdbarhet og korte formfjernelsestider, fremgangsmåte for fremstilling derav, rør isolert med syntaktisk skum og fremgangsmåte for fremstilling av dette.			
(56)	Anførte publikasjoner	WO 0162842 A			
(57)	Sammendrag				

Det er beskrevet syntaktiske skum omfattende reaksjonsproduktet av en flytende difenylmetandiisocyanat komponent med en isocyanat reaktiv komponent, et fyllstoff som har en densitet på mindre enn 1 g/cm³ og minst en organometallisk katalysator. Det er også beskrevet anvendelser av disse syntaktiske skummene for isolering av rør.

Foreliggende oppfinnelse vedrører syntaktiske skum, en fremgangsmåte for fremstilling av disse syntaktiske skummene, rør isolert med disse syntaktiske skummene og en fremgangsmåte for fremstilling av disse rørene isolert med syntaktiske skum.

- 5 Stive skum og fremgangsmåter for deres fremstilling er velkjente innen teknikken. Slike skum fremstilles typisk ved omsetning av et polyisocyanat med et isocyanatreaktivt materiale så som polyol i nærvær av et esemiddel. En lang rekke av de tidligere anvendte esemidlene er ikke lenger akseptable, og de som er utviklet i de senere år er tilgjengelige ved langt høyere kostnader. Videre viser stive skum i henhold til
- 10 teknikkens stand fremstilt med esemidler, ikke den høye kompresjonshverdingen som er påkrevet når skum anvendes, dvs. i anvendelser som rørisolasjon på store dyp.

- I de senere år har den vesentlige økningen i kostnader av de grunnleggende materialene anvendt for å fremstille skum fremmet utviklingen og anvendelsen av fyllstoffmaterialer
- 15 for å redusere mengden av de grunnleggende materialene som anvendes, og vekten av de ferdige materialene. Et av de foreslåtte fyllstoffmaterialene og isoleringsmaterialene anvender hule mikrosfærer.

- Uttrykket "syntaktisk" som anvendt her refererer til anvendelsen av hule sfærer i en
- 20 polymer matriks for å fremstille et cellulært materiale.

- Ekspanderte mikrosfærer bestående av et syntaktisk, termoplastisk harpiksskall som innkapsler et flytende esemiddel er kjent. Se f.eks. US patentnr. 4,829,094, 4,843,104 og 4,902,722. US patentnr. 4,829,094 og 4,843,104 beskriver en syntaktisk
- 25 polymerskumsammensetning som har et lavdensitets fyllstoff inneholdende de fritt flytende mikrosfærene.

- US patentnr. 4,916,173 beskriver polyuretan syntaktiske skumsammensetninger for malbare modellerings-forrådsanvendelser. Disse PU-syntaktiske
- 30 skumsammensetningene har høye glassovergangstemperaturer og lave koeffisienter for termisk utvidelse, og fremstilles fra et polymert isocyanat, en aminbasert polyol, en polyetertriol, molekylærsiktmateriale og hule mikrosfærer. Disse skummene er beskrevet som en fast polymermatriks. Disse sammensetningene er basert på polymetylenpoly(fenylisocyanat) og resulterer i lave fysikalske egenskaper (dvs.
- 35 strekkstyrke, forlengelse osv.) som kan være egnede for modellerings-forrådsanvendelser, men ikke for mer krevende anvendelser ved rørisolering i dyp sjø.

En fast polymermatriks er beskrevet i US patent 4,959,395. Dette patentet beskriver bulk polymerisering av cykloolefinmonomerer ved ringåpnende polymerisasjon, hvor de mikroinnkapslede esemidlene understøtter fyllingene av former under RIM-prosedyrer, slik at begge overflater av gjenstanden som formgis forblir i kontakt med formoverflatene.

US patentnr. 4,303,729 og 4,303,736 beskriver anvendelsen av hule plastmikrosfærer som fyllstoffmaterialer i plast. Mikrosfærene beskrevet i disse to publikasjonene er generelt mikrosfærer med stor diameter, dvs. i området fra 200 til 10 000 mikrometer. Disse mikrosfærene kan fremstilles fra plastsammensetninger med lav varmeledningsevne og eses med en gass av lav varmeledningsevne for å fremstille forbedrede isolasjonsmaterialer og kompositter.

Hule mikrosfærer som har lavere fylling på 2-5 vekt% av den samlede sammensetningen er beskrevet i US patent 4,038,238. Lavdensitets polyuretaner fremstilles fra raskt herdende polyuretandannende sammensetninger inneholdende lette hule sfærer eller mikrosfærer og et flytende viskositetsreducerende middel.

Et stivt, syntaktisk skum omfattende glassmikrosfærer er beskrevet i US patent 4,082,702. Disse skummene oppnås ved å blande en organisk polyol, et polyisocyanat, en katalysator for reaksjonen av polyolene isocyanatet, mikrosfærer og et flammeretardasjonsmiddelskum som har en bimodal cellestruktur.

US patent 3,510,392 beskriver glassnoder i cellulær polyuretan. Polyuretanet omfatter en polyol og/eller polyester omsatt med et polyisocyanat, og vann under kryssbinding for å tilveiebringe et gassformig esemiddel. De reaktive komponentene blandes homogent i en egnet blandeinnretning med et overflateaktivt middel og katalysator for å kontrollere reaksjonshastigheten. Cellulære glassnoder tilsettes til den homogene blandingen i bunnen av en formkavitet som deretter lukkes og skumming finner sted. Disse er egnede for bygningsplater som har en kontinuerlig polyuretanfase og en diskontinuerlig fase (dvs. cellulære glassnoder).

Syntaktiske stive PUR/PIR skumplatemasse er beskrevet i US patent 6,166,109. Disse hule mikrosfærene er fylt med et hydrokarbon, luft eller vakuum, for å innføre uniforme cellulære geometrier i skummene. Mikrosfærene, som har en midlere diameter på 0,01 til 60 mikrometer, er innkapslet i et polyuretanskum med lukket celle. Skum i eksemplene er basert på en polyester, et overflateaktivt middel, katalysatorer, vann, et

klorfluorkarbon esemiddel og et polymetylenpoly(fenylisocyanat). Disse syntaktiske stive skummene har en bimodal cellestruktur.

JP 4257429 beskriver fremstillingen av skum-ark med glatte overflater som er nyttige
 5 for termiske isolatorer, pakningsmaterialer, osv. Skumlagene ifølge denne referansen kan fremstilles ved å påføre en sammensetning inneholdende et organisk, polymert bindemiddel og termisk ekspanderbare mikrokapsler forseglest ved hjelp av et lavtkokende oppløsningsmiddel på en basisfilm, laminering av en polyesterfilm på det belagte laget, oppvarming for å tørke og ekspandere det belagte laget og fjerning av
 10 polyesterfilmen. De resulterende skum-arkene har uniforme lukkede celler og en glatt overflate.

Termisk isolering av syntaktiske skumsammensetninger er beskrevet i US patent 6,284,809. Disse skumsammensetningene har termisk ledningsevne mindre enn 0,120
 15 watt/meter-°K og viser akseptabel styrke og oppdriftsegenskaper for anvendelser under sjøoverflaten ved dybder på opp til ca. 3050 m (10 000 fot). Disse syntaktiske skummene dannes fra 40-45 volum% av et harpiksbindende middel inneholdende hule mikrosfærer som omfatter mellom ca. 55 og ca. 60 volum% mikrosfærer og mellom 65 og 50 volum% minisfærer. Mikrosfærer er beskrevet som sfærer med en diameter
 20 mellom 1 og 100 mikrometer, og minisfærer er definert som sfærer med diametre fra 3,175 mm (1/8 tomme) opp til 15,87 mm (3/8 tomme).

Det er nå funnet at et syntaktisk skum kan fremstilles som har lang brukstid (dvs. 4 minutter) og korte formfjernelsestider (dvs. mindre enn 10 minutter), utmerket
 25 hydrolyttisk stabilitet kombinert med lav vannabsorpsjon og meget gode fysiske egenskaper, dvs. høy forlengelse kombinert med høy strekkstyrke ved mikrosfærefyllnivåer på 10-70%. De syntaktiske skummene ifølge foreliggende oppfinnelse krever en polyuretansammensetning omfattende

- 30 (1) et flytende difenylmetandiisocyanat,
- (2) en isocyanat-reaktiv forbindelse omfattende en blanding av en eller flere lav-umettede difunksjonelle polyoksypropylenpolyetere, en eller flere polyoksypropylenpolyetere, hvor starteren omfatter minst et nitrogenatom, og en
 35 eller flere polyoksypropylenpolyetere, hvor starteren omfatter en organisk forbindelse som har minst 3 hydroksylgrupper og, eventuelt, en eller flere dioler og/eller trioler av lav molekylvekt,

(3) et fyllstoff som har en densitet på mindre enn 1 g/cm³ og

(4) minst en organometallisk katalysator.

- 5 Foreliggende oppfinnelse vedrører syntaktiske skum, en fremgangsmåte for fremstilling av disse syntaktiske skummene, rør isolert med disse syntaktiske skummene og en fremgangsmåte for fremstilling av rør isolert med disse syntaktiske skummene.

Syntaktiske skum ifølge foreliggende oppfinnelse omfatter reaksjonsproduktet av:

10

- (1) et flytende difenylmetandiisocyanat som har et NCO-gruppeinnhold på fra ca. 10 til ca. 33,6%, fortrinnsvis 15 til 32% og mest foretrukket 20 til 30%, og en viskositet fra ca. 10 til ca. 5 000 mPa·s ved ca. 25°C;

15 med

- (2) en isocyanat-reaktiv komponent omfattende:

20

- (a) minst 10 vekt% av en eller flere polyeterpolyoler som har en funksjonalitet på 2 til 4, en molekylvekt på 200 til 8 000, et hydroksyltall på 14 til 1 120, hvor minst en amingruppe er tilstede i starten for nevnte polyeterpolyol og nevnte starter er alkoksylert med 100 vekt% propylenoksid;

25

- (b) minst 20 vekt% av en eller flere lav-umettede polyeterpolyoler som har en OH-funksjonalitet på ca. 2, en molekylvekt på 250 til 8 000, og et hydroksyltall på 14 til 448, hvor starteren for nevnte lav-umettede polyeterpolyol omfatter vann eller en organisk forbindelse med to hydroksylgrupper og nevnte starter er alkoksylert med 100 vekt% propylenoksid;

30

35

- (c) minst 20 vekt% av en eller flere polyeterpolyoler som har en OH-funksjonalitet på ca. 3 til 6, en molekylvekt på ca. 400 til 3 000 og et hydroksyltall på ca. 56 til ca 840, hvor starteren for nevnte polyeterpolyol omfatter en organisk forbindelse inneholdende minst tre hydroksylgrupper, og hvor starteren er alkoksylert med 100 vekt% propylenoksid;

og eventuelt,

- (d) opp til 10 vekt% av en eller flere dioler og/eller trioler av lav molekylvekt som har en ekvivalentvekt på fra 31 til 99,
- hvor vekt% 'ene av (2)(a), (2)(b), (2)(c) og (2)(d) totalt gir 100 vekt% av komponent (2);
- (3) fra 10 til 70 vekt% basert på den kombinerte vekten av komponenter (1), (2) og (3) av et fyllstoff som har en densitet på mindre enn 1 g/cm³; og
- (4) minst en organometallisk katalysator i en mengde på ca. 0,001 til ca. 1 vekt%, basert på 100 vekt% av (2);
- hvor de relative mengdene av komponenter (1) og (2) er slik at isocyanatindeksen er fra ca. 90 til ca. 120.
- Fremgangsmåten for fremstilling av de syntaktiske skummene ifølge foreliggende oppfinnelse omfatter omsetning av:
- (1) et flytende difenylmetandiisocyanat som har et NCO-gruppeinnhold på fra ca. 10 til ca. 33,6% og en viskositet på fra ca. 10 til ca. 5 000 mPa.s ved 25°C;
- med
- (2) en isocyanat-reaktiv komponent omfattende:
- (a) minst 10 vekt% av en eller flere polyeterpolyoler som har en funksjonalitet på 2 til 4, en molekylvekt på 200 til 8 000 og et hydroksyltall på 14 til 1 120, hvor minst en amingruppe er tilstede i starteren for nevnte polyeterpolyol og hvor starteren er alkoksylert med 100 vekt% propylenoksid;
- (b) minst 20% av en eller flere lav-umettede polyesterpolyoler som har en OH-funksjonalitet på ca. 2, en molekylvekt på 200 til 8 000 og et hydroksyltall på ca. 14 til 448, hvor starteren for nevnte lav-umettede

polyeterpolyol omfatter vann eller en organisk komponent inneholdende to hydroksylgrupper og hvor starteren er alkoksylert med 100 vekt% propylenoksid;

- 5 (c) minst 20 vekt% av en eller flere polyeterpolyoler som har en OH-funksjonalitet på ca. 3 til 6, en molekylvekt på ca. 400 til ca. 3 000 og et hydroksyltall på ca. 56 til ca. 840, hvor starteren for nevnte polyeterpolyol omfatter en organisk forbindelse inneholdende minst tre hydroksylgrupper, og starteren er alkoksylert med 100 vekt%
10 propylenoksid;

og eventuelt,

- (d) opp til 10 vekt% av en eller flere dioler og/eller trioler av lav
15 molekylvekt som har en ekvivalentvekt på fra 31 til 99;

hvor vekt% 'ene av (2)(a), (2)(b), (2)(c) og 2(d) totalt gir 100 vekt% av komponent (2);

- 20 (3) fra 10 til 70 vekt%, basert på den kombinerte vekten av komponenter (1), (2) og (3) av et fyllstoff som har en densitet på mindre enn 1 g/cm³;

og

- 25 (4) minst en organometallisk katalysator i en mengde på ca. 0,001 til ca. 1 vekt%, basert på 100 vekt% av (2);

hvor de relative mengdene av komponenter (1) og (2) er slik at isocyanatindeksen er fra ca. 90 til ca. 120.

30

Foreliggende oppfinnelse er også rettet mot et rør isolert med det syntaktiske skummet som beskrevet ovenfor, og en fremgangsmåte for fremstilling av et rør isolert med dette syntaktiske skummet. Fremgangsmåten for fremstillingen av et rør isolert med disse taktiske skum omfatter:

35

- (I) plassering av et stålrør i senteret av en sylindrisk form med diameteren av formen er større enn diameteren av røret, hvor forskjellen i diameter mellom rør og formen bestemmer tykkelsen av det syntaktiske skummet som skal påføres;
- 5 (II) helling av en flytende polyuretanreaksjonsblanding inneholdende et fyllstoff rundt stålrøret i formen, hvor nevnte flytende polyuretanreaksjonsblanding er dannet ved
- 10 (A) blanding (3) av et fyllstoff som har en densitet på mindre enn 1 g/cm^3 med
- (1) en flytende diisocyanatkomponent og/eller
- (2) en isocyanat-reaktiv komponent,
- 15 (B) tilsetting (4) av en organisk-metallisk katalysator til den isocyanat-reaktive komponenten som kan, men ikke nødvendigvis må, inneholde et fyllstoff,
- og
- 20 (C) blanding av den flytende diisocyanatkomponenten med den isocyanat-reaktive komponenten, hvori:
- (1) nevnte flytende diisocyanatkomponent omfatter flytende difenylmetandiisocyanat som har et NCO-gruppeinnhold på fra ca. 10 til ca. 33,6% og har en viskositet på fra ca. 10 til ca. 5 000 mPa·s ved 25°C,
- 25
- og
- 30 (2) en isocyanat-reaktiv komponent omfattende:
- (a) minst 10 vekt% av minst en polyeterpolyol som har en funksjonalitet på 2 til 4, en molekylvekt på 200 til 8 000 og et hydroksyltall på 14 til 1 120, hvor starteren for nevnte polyeterpolyol inneholder minst en amingruppe og
- 35 er alkoksylert med 100 vekt% propylenoksid,

- (b) minst 50 vekt% av en eller flere av lav-umettede polyeterpolyoler som har en OH-funksjonalitet på ca. 2, en molekylvekt på 250 til 8 000, og et hydroksyltall på 14 til 448, hvor starteren omfatter vann eller en organisk komponent inneholdende minst to hydroksylgrupper og er hvor nevnte starter er alkoksylert med 100 vekt% propylenoksid,
- (c) minst 20 vekt% av en eller flere polyeterpolyoler som har en OH-funksjonalitet på ca. 3 til ca. 6, en molekylvekt på ca. 400 til ca. 3 000 og et hydroksyltall på ca 56 til ca 840, hvor starteren for nevnte polyeterpolyol omfatter en organisk forbindelse inneholdende minst tre hydroksylgrupper, og hvor nevnte starter er alkoksylert med 100 vekt% propylenoksid,

og eventuelt,

- (d) opp til 10 vekt% av en eller flere dioler og/eller trioler med lav molekylvekt som har en ekvivalentvekt på fra 31 til 99, hvor vekt% 'ene av (2)(a), (2)(b), (2)(c) og (2)(d) totalt utgjør 100 vekt% av komponent (2);

(III) den flytende polyuretan reaksjonsblandingen inneholdende fyllstoffet tillates å herde for å danne et fast polyuretan inneholdende et fyllstoff som innkapsler stålrøret; og

(IV) formfjerning av det polyuretaninnkapslede stålrør, for derved å gi et rør isolert med syntaktisk skum.

De syntaktiske skummene ifølge foreliggende oppfinnelse er hydrolytisk stabile og har en høy kompresjons E-modul. Nærmere bestemt er den høye kompresjons E-modulen større enn 206,8 kPa (300 psi). Disse hydrolytisk stabile syntaktiske skummene kan eksponeres mot vann ved temperaturer på fra 0 til 40°C i opp til 10 år uten nedbrytning. Disse syntaktiske skummene viser også en lang brukstid, dvs. ca. 4 minutter, og korte formfjernelsestider, dvs. mindre enn 10 minutter. Spesielt har de resulterende syntaktiske skummene, ved tilnærmet samme hardhet og densitet, et flytende

difenylmetandiisocyanat versus polymetylenpoly(fenylisocyanat) i kombinasjon med en lavt umettet difunksjonell polyeterpolyol, høyere strekkstyrker og forlengelse (ca. 50% mer), høyere rivstyrke (dvs. ca. 3 ganger høyere), lavere Taber abrasjon (30 til 50% lavere) og betydelig lavere vannabsorpsjon (25 til 50% lavere i ferskvann, og 20 til 30% lavere i saltvann).

Egnede flytende difenylmetandiisocyanater som anvendes som komponent (1) i det syntaktiske skummet ifølge foreliggende oppfinnelse, har et NCO gruppeinnhold på fra ca. 10 til ca. 33,6%, og en viskositet på ca. 10 til ca. 5.000 mPa-s ved 25°C. Det er foretrukket at NCO gruppeinnholdet er fra ca. 15 til ca. 32% og en viskositet fra ca. 10 til ca. 3 000 mPa-s ved 25°C. Mest foretrukket er flytende difenylmetandiisocyanater som har et NCO gruppeinnhold på fra ca. 20 til ca. 30%, og en viskositet fra ca. 10 til ca. 1 000 mPa-s ved 25°C.

De flytende difenylmetandiisocyanatene kan omfatte opp til 70 vekt% (fortrinnsvis fra 1 til 55 vekt%) av 2,4'-isomerene av difenylmetandiisocyanat, ikke mer enn 2 vekt% (fortrinnsvis ikke mer enn 1 vekt%) av 2,2'-isomerer av difenylmetandiisocyanat, og hvor resten er 4,4'-isomerene av difenylmetandiisocyanat, hvor summen av 2,2'-isomerer, 2,4'-isomerer og 4,4'-isomerer totalt utgjør 100 vekt% av difenylmetandiisocyanat. Mest foretrukket er flytende difenylmetandiisocyanater som inneholder mer enn 90% av 4,4'-isomerer.

Modifiserte flytende difenylmetandiisocyanater er også foretrukne isocyanater for anvendelse ved foreliggende oppfinnelse. Disse modifiserte flytende isocyanatene omfatter allofanat-modifisert difenylmetandiisocyanat, difenylmetandiisocyanat omfattende karbodiimidgrupper og/eller uretonimigrupper og prepolymerer som er reaksjonsproduktet av difenylmetandiisocyanat med en polyeterpolyol inneholdende minst 80 vekt% eterenheter avledet fra propylenoksid.

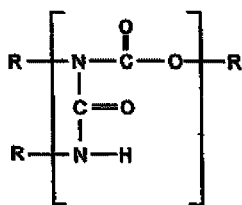
Ifølge foreliggende oppfinnelse omfatter egnede isocyanatkomponenter for anvendelse som komponent (1) ved foreliggende oppfinnelse

- (a) allofanat-modifiserte difenylmetandiisocyanater,
- (b) karbodiimid-modifiserte difenylmetandiisocyanater,
- (c) uretonimin-modifiserte difenylmetandiisocyanater, og

(d) uretanmodifiserte difenylmetandiisocyanater, så vel som blandinger derav.

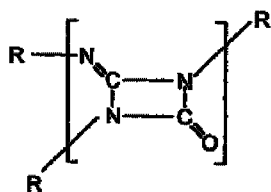
De flytende difenylmetandiisocyanatadduktene har en midlere funksjonalitet på ca. 2,0
 5 til ca. 2,3, og et NCO-innhold på 10 til 32 vekt%.

Som anvendt her refererer betegnelsen "allofanatgruppe" til følgende struktur:



10

Som anvendt her refererer betegnelsen "uretonimingruppe" til følgende struktur:



15 Som anvendt her, refererer betegnelsen "karbodiimidgruppe" til følgende struktur:



Isocyanatene som er nyttige her kan fremstilles ved kjemisk modifikasjon av monomert difenylmetandiisocyanat (MDI). Egnede modifikasjoner omfatter reaksjoner med
 20 polyeterpolyoler, dioler eller monoalkoholer for å danne uretan og/eller allofanatholdige flytende MDI-derivater eller spesielle katalysatorer for å omsette isocyanatgrupper med seg selv for å danne karbodiimid og/eller uretonimidholdige flytende MDI-derivater.

Egnede isocyanater er flytende MDI-derivater inneholdende karbodiimidgrupper av
 25 typen beskrevet i US patentnr. 3,152,162; flytende MDI-derivater inneholdende uretangupper av typen beskrevet for eksempel i US patenter 3,394,164 og 3,644,457; flytende MDI-derivater inneholdende allofanat-grupper av typen beskrevet for eksempel i britisk patent 994,890, belgisk patent 761,616 og publisert nederlandsk patentsøknad 7,102,524.

Det er også mulig å anvende blandinger av polyisocyanatene beskrevet ovenfor.

I henhold til foreliggende oppfinnelse er minst en del av den flytende diisocyanat
 5 komponenten fortrinnsvis tilstede i form av et flytende diisocyanataddukt, så som et
 flytende difenylmetandiisocyanataddukt inneholdende allofanatgrupper, et flytende
 difenylmetandiisocyanataddukt inneholdende karbodiimidgrupper, et flytende
 difenylmetandiisocyanataddukt inneholdende uretonimingrupper eller et flytende
 difenylmetandiisocyanataddukt inneholdende uretangrupper. Egnede addukter omfatter
 10 følgende type komponenter:

Allofanat gruppeholdige difenylmetandiisocyanater omfatter for eksempel de som er
 fremstilt i henhold til fremgangsmåtene beskrevet i US patentene 3,769,318, 4,160,080,
 4,177,342, 4,810,820, 5,319,053, 5,319,054, 5,440,003, 5,606,001, 5,663,272,
 15 2,672,736, 5,859,163, 5,917,083. Foretrukne allofanatmodifiserte polyisocyanater for
 foreliggende oppfinnelse har et NCO-gruppeinnhold på fra ca. 15 til 32%, og
 fortrinnsvis fra ca. 20 til 29%.

Karbodiimidgruppeholdige og uretonimingruppeholdige difenylmetandiisocyanater for
 20 foreliggende oppfinnelse omfatter for eksempel de som kan fremstilles ved
 oligomerisering av difenylmetandiisocyanater i nærvær av kjente karbodiimiderings
 katalysatorer så som beskrevet for eksempel i tysk patentskrift 1,092,007, US patenter
 2,853,473, 3,152,162 og 5,202,358, og tyske utlegningsskrifter 2,504,400, 2,537,685 og
 2,552,350.

Egnede prepolymerer av difenylmetandiisocyanat for anvendelse som komponent (1)(d)
 i foreliggende oppfinnelse omfatter de flytende prepolymerene som er
 reaksjonsproduktet av difenylmetandiisocyanat som har et NCO gruppeinnhold på 10 til
 25% og en viskositet på 50 til 5 000 mPa·s ved 25°C, med en polyeterpolyol
 30 inneholdende minst 80 vekt% av eterenheter avledet fra propylenoksid. Det er
 foretrukket at disse difenylmetandiisocyanatene omfatter fra 0 til 55% av 2,4'-isomerer
 (fortrinnsvis 1 til 10%), fra 0 til 2% av 2,2'-isomerer (fortrinnsvis 0 til 1%) og fra 45
 99% av 4,4'-isomerer (fortrinnsvis fra 90 til 99%), hvor summen av 2,2'-, 2,4'- og 4,4'-
 isomerene totalt utgjør 100 vekt% av difenylmetandiisocyanatene. Egnede
 35 polyeterpolyoler for fremstilling av prepolymerene har molekylvekter på fra 200 til
 8 000 (fortrinnsvis 240 til 4 000), funksjonaliteter på fra 2 til 6 (fortrinnsvis 2 til 4) og

OH-tall på fra 37 til 1 100 (fortrinnsvis 56 til 700). Det er mest foretrukket at i polyeterpolyolene er 100% eterenheter avledet fra propylenoksid.

- Egnede polyeterpolyoler for anvendelse ved fremstilling av flytende MDI-prepolymerer
- 5 inneholdende uretangrupper omfatter polyetere fremstilt for eksempel ved polymerisering av epoksider, så som etylenoksid, propylenoksid, butylenoksid, tetrahydrofuran, styrenoksid eller epiklorhydrin, eventuelt i nærvær av Lewis syrer så som BF_3 , eller fremstilt ved kjemisk addisjon av slike epoksider, eventuelt tilsatt som blandinger eller i sekvens, til starterkomponenter inneholdende reaktive
- 10 hydrogenatomer, så som vann, alkoholer eller aminer. Eksempler på starterkomponenter omfatter etylenglykol, 1,3- eller 1,2-propandiol, 1,2-, 1,3- eller 1,4-butandiol, trimetylolpropan, 4,4'-dihydroksydifenylpropan, anilin, ammoniakk, etanolamin eller etylendiamin. Sukrosepolyetere av typen beskrevet i for eksempel i tyske utlegningsskrifter 1,176,358 og 1,064,938 kan også anvendes i henhold til oppfinnelsen.
- 15 Polyetere modifisert med vinylpolymerer av typen oppnådd for eksempel ved polymerisasjonen av styren og akrylonitrol i nærvær av polyetere (for eksempel US patenter 3,383,351, 3,304,273, 3,523,093 og 3,110,695 og tysk patent 1,152,536) er også egnede, på samme måte som polybutadiener inneholdende hydroksylgrupper. Spesielt foretrukne polyeterpolyoler omfatter polyoksyalkylenpolyeterpolyoler så som
- 20 polyoksypropylendiol, polyoksybutylendiol og polyoksytetrametylendiol.

- Andre egnede polyeterpolyoler for anvendelse ved fremstillingen av flytende MDI-addukter inneholdende uretangrupper omfatter de såkalte PHD-polyolene, som fremstilles ved reaksjoner av organiske polyisocyanater, hydrazin og polyeterpolyoler.
- 25 US patentnr. 3,325,421 beskriver en fremgangsmåte for fremstilling av egnede PHD-polyoler ved omsetting av en støkiometrisk eller understøkiometrisk mengde (relativ til diamin) av polyisocyanat oppløst i en polyol som har en molekylvekt på minst 500 og et hydroksyltall på ikke mer enn 225. Se også US patenter nr. 4,042,537 og 4,089,835.
- 30 Egnede polyeterpolyoler for anvendelse ved fremstillingen av flytende MDI-addukter inneholdende uretangrupper omfatter også de såkalte polymerpolyolene som fremstilles ved polymerisering av styren og akrylonitril i nærvær av polyeter. Se for eksempel US patentnr. 3,383,351, 3,304,273, 3,523,093, 3,652,639, 3,823,201 og 4,390,645.
- 35 Mest foretrukne polyetere er polyoksypropylenpolyetere som ikke inneholder etylenglykol enheter.

Egnede polyeterpolyoler for anvendelse som komponent (2)(a) i foreliggende oppfinnelse omfatter de polyeterpolyolene som har en funksjonalitet på ca. 2 til ca. 4, fortrinnsvis ca. 3, en (antallsmidlere) molekylvekt på 200 til ca. 8 000, fortrinnsvis mellom 240 og 4 000 og mest foretrukket ca. 450 til 500 og et hydroksyltall på 14 til 1 120, fortrinnsvis på ca. 42 til ca 700, mest foretrukket ca. 336 til ca. 374, hvor starteren for polyeterpolyolen inneholder minst en amingruppe, og starteren er alkoksylert med 100 vekt% propylenoksid. Egnede startere for disse polyeterpolyolene omfatter for eksempel de amingruppeholdige forbindelsene hvor amingruppene er alifatiske, cykloalifatiske og aromatiske amingrupper, fortrinnsvis diaminer eller triamin og mer foretrukket alifatiske, cykloalifatiske og aromatiske diaminer som har primære eller sekundære amingrupper. Aromatiske aminer inneholder typisk utelukkende aromatisk bundne primære eller sekundære aminogrupper. Noen eksempler på egnede starterforbindelser omfatter forbindelser så som etylendiamin, toluendiamin, trietanolamin, dietanolamin, monoetanolamin, difenylmetandiamin, 2,4-diaminomesitylen, 1,3,5-trietyl-2,4-diaminobenzen, 1,3,5-triisopropyl-2,4-diaminobenzen, 1-metyl-2,4-dietyl-2,4-diaminomesitylen, 1-metyl-2,6-diaminomesitylen, 4,6-dimetyl-2, -etyl-1,3-diamiobenzen, 3,5,3',5'-tetraetyl-4,4-diaminodifenylmetan, 3,5,3',5'-tetraisopropyl-4,4'-diaminodifenylmetan, 3,5-dietyl-3',5'-diisopropyl-4,4'-diaminodifenylmetan, 2,4-diaminobenzen, 2,4-diaminotoluen, 2,4'-og/eller 4,4'-diaminodifenylmetan, 3,3'-dimetyl-4,4'-diaminodifenylmetan, 4,4'-diaminodifenylpropan(-2,2), t-butyldiendiamin, 1-metyl-3,5-bis-(metyltio)-2,4-og/eller 2,6-diaminobenzen og blandinger derav. Foretrukne forbindelser omfatter trietanolamin, dietanolamin, monoetanolamin, og dietyldiendiaminer, så som for eksempel 1-metyl-3,5-dietyl-2,4-diaminobenzen, 1-metyl-3,5-dietyl-2,6-diaminobenzen og blandinger derav.

Egnede lav-umettede polyeterpolyoler for anvendelse som komponent (2)(b) i foreliggende oppfinnelse omfatter de polyeterpolyolene hvor umettetheten fortrinnsvis er mindre enn 0,01 mekv./g, mest foretrukket mindre enn 0,008 mekv/g og som har en OH-funksjonalitet på ca. 2, en molekylvekt på ca. 250 til ca. 8 000, fortrinnsvis fra ca. 500 til ca. 3 000 og mest foretrukket ca. 1 000 til ca 2 000, og et hydroksyltall på ca. 14 til ca 448, fortrinnsvis ca. 37 til ca 224 og mest foretrukket ca. 56 til ca 112, hvor starteren omfatter vann eller en organisk forbindelse med minst to hydroksylgrupper og starteren er alkoksylert med 100 vekt% propylenoksyd. Egnede startere for disse lav-umettede polyeterpolyolene omfatter for eksempel vann, etylenglykol, propylenglykol, dipropylenglykol, butylenglykol, 1,6-heksandiol, dimetylolcykloheksan osv. Lav-umettede polyeterpolyoler er kjente og beskrevet for eksempel i US patenter 5,576,382,

5,670,601, 5,677,413, 5,689,012, 5,700,847 og 5,763,642, detaljer og egnede katalysatorer og fremgangsmåter for fremstilling av disse lav-umettede polyeterpolyolene er beskrevet i US patenter 5,470,813 og 5,482,908.

- 5 Umsettetheten av polyeterpolyolen kan måles ved titrering i henhold til ASTM D 2849-69, "TESTING URETHANE FOAM RAW MATERIALS og er uttrykt som milliekvivalenter umettethet per gram polyol eller "mekv/g".

- Egnede isocyanatreaktive komponenter for anvendelse som komponent (2)(c) i
- 10 foreliggende oppfinnelse omfatter for eksempel en eller flere polyeterpolyoler som har en OH-funksjonalitet på ca. 3 til ca. 6 (fortrinnsvis ca. 3 til ca. 4), en molekylvekt på ca. 400 til ca. 3 000 (fortrinnsvis ca. 500 til ca. 1 000, og mest foretrukket ca. 600 til ca. 800), og et hydroksyltall på ca. 56 til ca. 840 (fortrinnsvis ca. 168 til ca. 448, og mest foretrukket ca. 210 til ca. 373), hvor starteren omfatter en organisk forbindelse med
- 15 minst tre hydroksylgrupper og starteren er alkoksylert med 100 vekt% propylenoksid. Det er foretrukket at disse organiske forbindelsene anvendt som startere er frie for amingrupper. Egnede startere for disse forbindelsene omfatter for eksempel glyserol, trimetylpropan, pentaerytritol, sorbitol, sukrose etc.

- 20 Egnede isocyanatreaktive komponenter for anvendelse som komponent (2)(d) i foreliggende oppfinnelse omfatter dioler og trioler av lav molekylvekt, spesifikt de dioler og trioler som har en ekvivalentvekt på fra 31 til 99. Noen eksempler på egnede dioler og trioler for anvendelse som komponent (2)(d) i foreliggende oppfinnelse omfatter forbindelser så som glyserol, 2-metyl-1,3-propandiol, etylenglykol, 1,2- og
- 25 1,3-propandiol, 1,3- og 1,4- og 2,3-butandiol, 1,6-heksandiol, 1,10-dekandiol, dietylenglykol, trietylenglykol, tetraetylenglykol, dipropylenglykol, tripropylenglykol, neopentylglykol, cykloheksandimetanol, 2,2,4-trimetylpentan-1,3-diol, 1,4-etoksy(β -hydroksybenzen) og blandinger derav. Foretrukne dioler omfatter for eksempel 1,4-butandion, etylenglykol, dietylenglykol, trimetylolpropan, 1,4-etoksy(β -
- 30 hydroksybenzen) og blandinger derav.

- Egnede fyllstoffer for foreliggende oppfinnelse omfatter de fyllstoffene som har en densitet på mindre enn 1 g/cm³, fortrinnsvis mindre enn 0,7 g/cm³ og mest foretrukket fra 0,2 til 0,5 g/cm³. Egnede fyllstoffer omfatter hule glassfærer, hule termoplastiske
- 35 sfærer bestående av akryltype harpikser så som polymetylmetakrylat, akrylisk modifisert styren, polyvinylidenklorid eller kopolymerer av styren og metylmetakrylat; fenoliske harpikser; silisiumoksid, keramiske eller karbonspesies som er meget lette i

- vekt og virker som et lett fyllstoff i det syntetiske skummet. Noen kommersielt tilgjengelige mikrosfærer omfatter Expancel 551 DE, som er tilgjengelig fra Expancel Inc.; Z-light W-1000 fra Zeeland Industries; Dualite M6032AE som er fra Pierce & Stevens Corporation; Scotchlite S-serier som er fra 3-M og QCEL 300 og QCEL 650 som er tilgjengelig fra PQ Corporation. Expancel og Dualite type mikrosfærer er begge ekspanderbare og hule mikrosfærer bestående av et tynt skall av en polymer av vinylklorid, vinylidenklorid og/eller akrylonitril, skallet av Z-Light W-1000 mikrosfæren er keramisk og Scotchlite og QCEL mikrosfærene består av glassskall. Det indre av Expancel og Pierce & Stevens mikrosfærene inneholder typisk et flyktig hydrokarbon, som typisk er isobutan, isopentan eller syklopentan, men som også kan være fremstilt med vanlige lavtkokende oppløsningsmidler, om nødvendig. De keramiske og glassmikrosfærene inneholder vanligvis luft, men kan inneholde vakuum. Det er foretrukket å anvende hule glassmikrosfærer i foreliggende oppfinnelse.
- 15 Fremgangsmåter for fremstilling av disse hule mikrosfærene er velkjente innen teknikken.

- Reaksjonsblandingen inneholder også en katalysator (4) for å katalysere reaksjonen mellom isocyanatgrupper og hydroksylgrupper (dvs. en uretanskatalysator). Slike katalysatorer er velkjente innen teknikken. Videre bør sammensetningen ikke inneholde en katalysator som vil katalysere reaksjonen mellom en isocyanatgruppe og vann. Egnede katalysatorer for foreliggende oppfinnelse er organometallforbindelser. Foretrukne katalysatorer er organiske tinnforbindelser. De organiske tinnforbindelsene som anvendes omfatter fortrinnsvis tinn(II) salter av karboksylsyrer, så som for eksempel tinn(II)acetat, tinn(II)oktoat, tinn(II) etylheksoat og tinn(II)laurat og tinn(IV)forbindelser så som dibutyltinnoksid, dibutyltinndiklorid, dibutyltinndiacetat, dibutyltinndilaurat, dibutyltinndimaleat, dioktyltinndiacetat og lignende. Foretrukne forbindelser for anvendelse som katalysatorer ved foreliggende oppfinnelse omfatter forbindelser så som dimetyltinndilaurat, dibutyltinndilaurat, dimetyltinndiacetat, dibutyltinndiacetat, dimetyltinndimaleat, dibutyltinndimaleat.
- 25 30

Som anvendt her refererer betegnelsen molekylvekt til antall midlere molekylvekt.

- De følgende eksemplene illustrerer ytterligere detaljer for fremstilling og anvendelse av sammensetningen ifølge oppfinnelsen. Sammensetningen som er angitt i den foregående beskrivelsen skal ikke begrenses av disse eksemplene. Fagmannen vil lett forstå at kjente variasjoner av betingelsene og fremgangsmåtene av de følgende preparative
- 35

prosedyrene kan anvendes for å fremstille disse forbindelsene. Med mindre annet er angitt er alle temperaturer grader Celsius og alle deler og prosentangivelser er vektdeler og vektprosent.

5 EKSEMPLER

- Isocyanat A:** polymetylenpoly(fenylisocyanat) som har et NCO-innhold på ca. 31,5%, en funksjonalitet på 2,8 og en viskositet ved 25°C på 200 mPa·s.
(sammenligning)
- Isocyanat B:** et allofanatmodifisert isocyanat som har en funksjonalitet på ca. 2, et NCO-gruppeinnhold på ca. 23%, og en viskositet mellom ca. 400 og 650 mPa·s. Dette isocyanatet var stabilt i minst 30 dager ved temperaturer på 5°C eller høyere. Dette isocyanatet ble fremstilt ved å fylle
- (a) 100 deler (vektdele) difenylmetandiisocyanat omfattende mer enn ca. 98 vekt% av 4,4'-isomeren og mindre enn ca. 2% av 2,4'-isomeren, og
- (b) 7,76 deler av 2-metyl-1-propanol til en omrørt reaktor, og omrøring til 60°C. Deretter ble 0,01 del av sinkacetylacetonat tilsatt og den omrørte reaksjonsblandingen ble oppvarmet til 90°C. Etter 1 time ved 90°C var NCO-gruppeinnholdet ca. 23%. Reaksjonsblandingen ble avkjølt til 60°C og 0,025 deler benzoylklorid ble tilsatt. Reaksjonsblandingen ble deretter avkjølt til 25°C.
- Polyol A:** en monoetanolaminstartet propylenoksidpolyeterpolyol som har et OH-tall på ca. 350, en funksjonalitet på ca. 3 og en antallsmidlere molekylvekt på ca. 480.
- Polyol B:** en glyserolstartet propylenoksidpolyeterpolyol som har et OH-tall på ca. 250, en funksjonalitet på ca. 3 og en antallsmidlere molekylvekt på ca. 670.

Polyol C: et propylenglykolstartet propylenoksid som har et OH-tall på 56, en funksjonalitet på ca. 2 og en molekylvekt på ca. 2 000 og ikke mer enn ca. 0,007 mekv/g umettethet.

5 **Katalysator A:** dimetyltinndilaurat, kommersielt tilgjengelig som Fomrez UL-28 fra Witco.

Glassbobler: Scotchlite-38 glassbobler som har en densitet på 0,38 g/cm³, kommersielt tilgjengelig fra 3M.

10

Den følgende polyolblandingen ble anvendt i eksemplene:

Polyolblanding I: 10 vektdeler Polyol A
45 vektdeler Polyol B
15 45 vektdeler Polyol C
0,01 vektdel Katalysator A

Polyuretanstøpene i Eksemplene 1 til 6 ble fremstilt i henhold til følgende fremgangsmåte.

20

De forskjellige isocyanatene ble håndblandet med 200 g Polyolblanding I inneholdende mellom 30 og 50% hule glassfærer (3M Scotchlite glassbobler (S-38) 0,38 g/cm³) ved et NCO:OH ekvivalent forhold på 1,05:1,00 ved 25-30°C i ca. 2 minutter. Vektforholdene er angitt i Tabell 1. Blandingen ble deretter helt i en form (15,2 cm x 15,2 cm x 0,32
25 cm) (6 in. X 6 in. X 0,125 in.) som var foroppvarmet til 60°C, og prøvene ble tillatt å herde ved romtemperatur i 16 timer før formfjernelse. Prøvene ble lagret i minst 1 uke ved romtemperatur i et temperatur- og fuktighetskontrollert miljø, og ble deretter testet med hensyn til forskjellige fysikalske og mekaniske egenskaper. Resultatene er vist i Tabell 2.

30

TABELL 1

Sammensetning av Eksempler 1-6:

Eksempel	1	2	3	4	5	6
Polyolblanding I *	200	200	200	200	200	200
Iso A*	85,4	85,4	85,4			
Iso B*				108	108	108
Glassbobler*	60	80	100	60	80	100
Katalysator A	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
Geleringstid (min)	3:30	3:30	3:30	3:15	3:15	3:15
Formfjernelsestid (min)	8:00	8:00	8:00	7:00	7:00	7:00

Alle deler for Polyolblanding I, Iso A, Iso B, glassbobler og Katalysator A i Tabell 1 er gitt i gram.

- 5 * Alle materialer i Eksempler 1-6 var ved 40°C.

Alle formtemperaturer for Eksempler 1-6 var 60°C.

Gelerings versus formfjernelsestider for forskjellige katalysatornivåer*

* alle råmaterialer og former ble holdt ved romtemperatur (dvs. 22°C)

Isocyanat B (g)	59	59	59	59	59	59
Polyolblanding I (g)	100	100	100	100	100	100
Glassbobler (g)	30	30	30	30	30	30
Katalysator A	0,0	0,001	0,015	0,02	0,05	0,1
Geleringstid (min)	24 t **	5 t **	3:15	2:30	1:00	Gelerte under blanding
Formfjernelsestid (min)	Ikke mulig	24 t	7:00	6:30	2:00	N.A

- 10 ** overflatebobler

Disse forsøkene indikerer klart at en minimal mengde organometallkatalysator er påkrevet for å oppnå en ønsket relasjon mellom geleringstid og formfjernelsestid.

- 15 I Tabell 2 viser Eksempler 4, 5 og 6, som er representative for foreliggende oppfinnelse, betydelig lavere vannabsorpsjon som målt ved %-økning i vekt etter lagring i vann. Videre er de fysikalske egenskapene for Eksempler 4, 5 og 6 vesentlig forbedret ved tilnærmet samme hardhet og densitet som eksempler henholdsvis 1, 2 og 3.

TABELL 2

Fysikalske testresultater

Vannabsorpsjon

Eksempel		1	2	3	4	5	6
Saltvannstesting							
RT/24 t	%-økning	1,20	1,51	1,37	0,93	1,15	1,28
50C/24 t	%-økning	1,18	1,06	1,30	1,12	1,34	1,46
RT/168 t	%-økning	2,43	2,96	2,72	1,98	1,97	2,11
50C/168 t	%-økning	2,45	2,64	3,17	1,97	2,19	2,22
Ferskvannstesting							
RT/24 t	%-økning	0,31	0,34	0,40	0,20	0,19	0,27
RT/168 t	%-økning	1,06	1,28	1,36	0,66	0,65	1,02
Strekkegenskaper							
	Strekkestyrke (psi)	981	1154	1264	1534	1615	1750
	%- forlengelse	31	21	13	48	46	45
Riv-oppsplitting							
	Pli	34	26	20	105	81	101
Form "C" riving							
	Pli	179	244	168	327	328	355
Shore A							
	5 sek.	94	98	97	96	96	97
Shore D							
	5 sek.	35	53	45	50	50	50
Taberabrasjon							
	Vekttap (mg)	2402	2786	3551	652	1270	1147
Elastisitet (rebound)							
	%	22	44	30	45	40	36
Densitet							
	Lb/ft3	50	48	45	50	48	46

- 5 Ved tilnærmet samme hardhet og densitet resulterer anvendelsen av flytende difenylmetandiisocyanat versus polymert MDI, kombinert med anvendelsen av lav-umettede difunksjonelle polyetere i syntaktiske skum som har følgende fordeler:

- langt høyere strekkstyrke og forlengelse (ca. 50%)
- langt høyere rivstyrke (gjennomsnittlig 3 ganger høyere)
- langt høyere taberabrasjon (30 til 50%)
- betydelig lavere vannabsorpsjons (25-50% i ferskvann og 20-30% i saltvann).

P a t e n t k r a v

1.

Syntaktisk skum, k a r a k t e r i s e r t v e d at det omfatter
 5 reaksjonsproduktet av:

- (1) et flytende difenylmetandiisocyanat som har et NCO-gruppeinnhold på fra ca. 10
 til ca. 33,6%, fortrinnsvis 15 til 32% og mest foretrukket 20 til 30%, og en
 viskositet fra ca. 10 til ca. 5 000 mPa·s ved ca. 25°C,

10

med

- (2) en isocyanat-reaktiv komponent omfattende:

15

- (a) minst 10 vekt% av en eller flere polyeterpolyoler som har en
 funksjonalitet på 2 til 4, en molekylvekt på 200 til 8 000 og et
 hydroksyltall på 14 til 1 120, hvor minst en amingruppe er tilstede i
 starteren for nevnte polyeterpolyol, og hvor starteren er alkoksylert med
 100 vekt% propylenoksid;

20

- (b) minst 20 vekt% av en eller flere lav-umettete polyeterpolyoler som har
 en OH-funksjonalitet på ca. 2, en molekylvekt på 250 til 8 000 og et
 hydroksyltall på 14 til 448, hvor starteren for nevnte lav-umettet
 polyeterpolyol omfatter vann eller en organisk forbindelse med to
 25 hydroksylgrupper og hvor starteren er alkoksylert med 100 vekt%
 propylenoksid;

- (c) minst 20 vekt% av en eller flere polyeterpolyoler som har en OH-
 funksjonalitet på ca. 3 til 6, en molekylvekt på ca. 400 til 3 000 og et
 30 hydroksyltall på ca. 56 til ca 840, hvor starteren for nevnte polyeterpolyol
 omfatter en organisk forbindelse inneholdende minst tre
 hydroksylgrupper, og hvor starteren er alkoksylert med 100 vekt%
 propylenoksid;

35 og eventuelt,

- (d) opp til 10 vekt% av en eller flere dioler og/eller trioler av lav molekylvekt som har en ekvivalentvekt på fra 31 til 99,

hvor vekt% 'ene av (2)(a), (2)(b), (2)(c) og (2)(d) totalt gir 100 vekt% av komponent (2);

5

- (3) fra 10 til 70 vekt% basert på den kombinerte vekten av komponenter (1), (2) og (3) av et fyllstoff som har en densitet på mindre enn 1 g/cm³; og

- 10 (4) minst en organometallisk katalysator i en mengde på ca. 0,001 til ca. 1 vekt%, basert på 100 vekt% av (2);

hvor de relative mengdene av komponenter (1) og (2) er slik at isocyanatindeksen er fra ca. 90 til ca. 120.

15

2.

Syntaktisk skum ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at (1) nevnte flytende difenylmetandiisocyanat omfatter opp til 70 vekt% av 2,4'-difenyulmetandiisocyanat, ikke mer enn 2 vekt% av 2,2'-difenylmetandiisocyanat og
20 hvor resten er 4,4'-difenylmetandiisocyanat, slik at summen av 2,4'-MDI, 2,2'-MDI og 4,4'-MDI totalt utgjør 100 vekt% av det flytende difenylmetandiisocyanatet.

3.

Syntaktisk skum ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at (1) nevnte flytende difenylmetandiisocyanat omfatter mindre enn 10 vekt% av 2,4'-difenyulmetandiisocyanat.
25

4.

Syntaktisk skum ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at (1) nevnte flytende difenylmetandiisocyanat omfatter allofanatmodifisert difenylmetandiisocyanat.
30

5.

Syntaktisk skum ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at (1) det flytende difenylmetandiisocyanatet omfatter karbodiimidgrupper og/eller uretonimigrupper.
35

6.

Syntaktisk skum ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at (1)
det flytende difenylmetandiisocyanatet omfatter reaksjonsproduktet av
difenylmetandiisocyanat med en polyeterpolyol inneholdende minst 80 vekt%
5 eterenheter avledet fra propylenoksid.

7.

Syntaktisk skum ifølge krav 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at
polyeterpolyolen omfatter dipropylenglykol, tripropylenglykol eller blandinger derav.

10

8.

Syntaktisk skum ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at (2)
nevnte isocyanatreaktive komponent omfatter

15 (a) fra 10 til 30 vekt% av en eller flere polyeterpolyoler som har en funksjonalitet på
ca. 3, en molekylvekt på mellom ca. 240 og 4 000, og et hydroksyltall på ca. 42
til ca. 700;

(b) fra ca. 30 til ca. 80 vekt% av en eller flere lav-umettete polyeterpolyoler som
20 har en OH-funksjonalitet på ca. 2, en molekylvekt på fra ca. 500 til ca. 3 000 og
et hydroksyltall på ca. 37 til 224;

og

25 (c) ca. 30 til ca. 80 vekt% av en eller flere polyeterpolyoler som har en OH-
funksjonalitet på ca. 3 til ca. 4, en molekylvekt på ca. 500 til ca. 1 000 og et OH-
tall på ca. 168 til ca. 448.

9.

30 Fremgangsmåte for fremstilling av et syntaktisk skum, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at den omfatter omsetning av:

(1) et flytende difenylmetandiisocyanat som har et NCO-gruppeinnhold på fra ca. 10
til ca. 33,6% og en viskositet på fra ca. 10 til ca. 5 000 mPa·s ved 25°C, med

35

(2) en isocyanat-reaktiv komponent omfattende:

- 5 (a) minst 10 vekt% av en eller flere polyeterpolyoler som har en funksjonalitet på 2 til 4, en molekylvekt på 200 til 8 000 og et hydroksyltall på 14 til 1 120, hvor minst en amingruppe er tilstede i starteren for nevnte polyeterpolyol og hvor starter er alkoksylert med 100 vekt% propylenoksid;
- 10 (b) minst 20% av en eller flere lav-umettede polyesterpolyoler som har en OH-funksjonalitet på ca. 2, en molekylvekt på 200 til 8 000 og et hydroksyltall på ca. 14 til 448, hvor starteren for nevnte lav-umettede polyeterpolyol omfatter vann eller en organisk komponent inneholdende to hydroksylgrupper og hvor starteren er alkoksylert med 100 vekt% propylenoksid;
- 15 (c) minst 20 vekt% av en eller flere polyeterpolyoler som har en OH-funksjonalitet på ca. 3 til 6, en molekylvekt på ca. 400 til ca. 3 000 og et hydroksyltall på ca. 56 til ca. 840, hvor starteren for nevnte polyeterpolyol omfatter en organisk forbindelse inneholdende minst tre hydroksylgrupper og starteren er alkoksylert med 100 vekt% propylenoksid;
- 20 og eventuelt,
- (d) opp til 10 vekt% av en eller flere dioler og/eller trioler av lav molekylvekt som har en ekvivalentvekt på fra 31 til 99;
- 25 hvor vekt% 'ene av (2)(a), (2)(b), (2)(c) og 2(d) totalt utgjør 100 vekt% av komponent (2);
- 30 (3) fra 10 til 70 vekt%, basert på den kombinerte vekten av komponenter (1), (2) og (3) av et fyllstoff som har en densitet på mindre enn 1 g/cm³;
- og
- 35 (4) minst en organometallisk katalysator i en mengde på ca. 0,001 til ca. 1 vekt%, basert på 100 vekt% av komponent (2);

hvor de relative mengdene av komponenter (1) og (2) er slik at isocyanatindeksen er fra ca. 90 til ca. 120.

10.

- 5 Fremgangsmåte ifølge krav 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at (1) nevnte flytende difenylmetandiisocyanat omfatter opp til 70 vekt% av 2,4'-difenylmetandiisocyanat, ikke mer enn 2 vekt% av 2,2'-difenylmetandiisocyanat og hvor resten er 4,4'-difenylmetandiisocyanat, slik at summen av 2,4'-MDI, 2,2'-MDI og 3,3'-MDI totalt utgjør 100 vekt% av det flytende difenylmetandiisocyanatet.

10

11.

Fremgangsmåte ifølge krav 10, k a r a k t e r i s e r t v e d at (1) nevnte flytende difenylmetandiisocyanat omfatter mindre enn 10 vekt% av 2,4'-difenylmetandiisocyanat.

15

12.

Fremgangsmåte ifølge krav 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at (1) nevnte flytende difenylmetandiisocyanat omfatter allofanatmodifisert difenylmetandiisocyanat.

20

13.

Fremgangsmåte ifølge krav 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at (1) det flytende difenylmetandiisocyanatet omfatter karbodiimidgrupper og/eller uretonimingrupper.

25

14.

- Fremgangsmåte ifølge krav 10, k a r a k t e r i s e r t v e d at (1) det flytende difenylmetandiisocyanatet omfatter reaksjonsproduktet av difenylmetandiisocyanat med en polyeterpolyol inneholdende minst 80 vekt% av eterenheter avledet fra propylenoksid.
- 30

15.

Fremgangsmåte ifølge krav 14, k a r a k t e r i s e r t v e d at polyeterpolyolen omfatter dipropylenglykol, tripropylenglykol eller blandinger derav.

35

16.

Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at (2) nevnte isocyanatreaktive komponent omfatter

- 5 (a) fra 10 til 30 vekt% av en eller flere polyeterpolyoler som har en funksjonalitet på ca. 3, en molekylvekt på mellom ca. 240 og 4 000 og et hydroksyltall på ca. 42 til ca. 700;
- 10 (b) fra ca. 30 til ca. 80 vekt% av en eller flere lav-umettede polyeterpolyoler som har en OH-funksjonalitet på ca. 2, en molekylvekt på fra ca. 500 til ca. 3 000 og et hydroksyltall på ca. 37 til ca. 224;

og

- 15 (c) fra ca. 30 til ca. 80 vekt% av en eller flere polyeterpolyoler som har en OH-funksjonalitet på fra ca. 3 til ca. 4, en molekylvekt på ca. 500 til ca. 1 000 og et OH-tall på ca. 168 til ca. 448.

17.

20 Fremgangsmåte for fremstilling av et rør isolert med et syntaktisk skum, k a r - a k t e r i s e r t v e d at den omfatter:

- (I) plassering av et stålrør i senteret av en sylindrisk form hvor diameteren av formen større enn diameteren av røret, hvor forskjellen i diameter mellom rør og formen bestemmer tykkelsen av det syntaktiske skummet som skal påføres;
- 25 (II) helling av et flytende polyuretan reaksjonsblanding inneholdende et fyllstoff rundt stålrøret i formen, hvor nevnte flytende polyuretan reaksjonsblanding er dannet ved
- 30 (A) blanding (3) av et fyllstoff som har en densitet på mindre enn 1 g/cm³ med
- (1) en flytende diisocyanatkomponent og/eller
- 35 (2) en isocyanat-reaktiv komponent,

- (B) tilsetting (4) av en organisk-metallisk katalysator til den isocyanat-reaktive komponenten som kan, men ikke må inneholde et fyllstoff,

og

5

- (C) blanding av den flytende diisocyanatkomponenten med den isocyanat-reaktive komponenten, hvori:

10

- (1) nevnte flytende diisocyanatkomponent omfatter flytende difenylmetandiisocyanat som har et NCO-gruppeinnhold på fra ca. 10 til ca. 33,6% og har en viskositet på fra ca. 10 til ca. 5 000 mPa·s ved 25°C,

med

15

- (2) en isocyanat-reaktive komponent omfattende:

20

- (a) minst 10 vekt% av minst en polyeterpolyol som har en funksjonalitet på 2 til 4, en molekylvekt på 200 til 8 000 og et hydroksyltall på 14 til 1 120, hvor starteren for nevnte polyeterpolyol omfatter minst en amingruppe og nevnte starter er alkoksylert med 100 vekt% propylenoksid,

25

- (b) minst 50 vekt% av en eller flere av lav-umettet polyeterpolyoler som har en OH-funksjonalitet på ca. 2, en molekylvekt på 250 til 8 000 og et hydroksyltall på 14 til 448, hvor starteren omfatter vann eller en organisk komponent inneholdende minst to hydroksylgrupper og hvor nevnte starter er alkoksylert med 100 vekt% propylenoksid,

30

35

- (c) minst 20 vekt% av en eller flere polyeterpolyoler som har en OH-funksjonalitet på ca. 3 til ca. 6, en molekylvekt på ca. 400 til ca. 3 000 og et hydroksyltall på ca 56 til ca 840, hvor starteren for nevnte polyeterpolyol omfatter en organisk forbindelse inneholdende minst tre

hydroksylgrupper og hvor nevnte starter er alkoksylert med 100 vekt% propylenoksid,

og eventuelt,

5

- (d) opp til 10 vekt% av en eller flere dioler og/eller trioler med lav molekylvekt som har en ekvivalentvekt på fra 31 til 99, hvor vekt% 'ene av (2)(a), (2)(b), (2)(c) og (2)(d) totalt utgjør 100 vekt% av komponent (2);

10

- (III) den flytende polyuretan reaksjonsblandingen inneholdende fyllstoffet for å herde for å danne et fast polyuretan inneholdende et fyllstoff som innkapsler stålrøret; og

15

- (IV) formfjerning av det polyuretaninnkapslede stålrør, for derved å gi et rør isolert med syntaktisk skum.

18.

Rør isolert med syntaktisk skum, k a r a k t e r i s e r t v e d a t
20 det er fremstilt ved fremgangsmåten ifølge krav 17.