

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlekningsskrift nr. 127755

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

Patentsøknad nr. 1088/68 Inngitt 20.3.1968

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra **23.9.1968**

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 13.8.1973

Prioritet begjært fra: 21.3.-67 og 18.3.1968
Storbritannia, nr. 13250/67

Imperial Chemical Industries Limited,
Imperial Chemical House,
Millbank, London S.W. 1, England.

Oppfinnere: Geoffrey Arthur Haggis,
Frederick Keith Pilkington og
John Francis Wood, alle: Blackley,
Manchester, England.

Fullmektig: Cand. mag. Johan H. Gørbitz.

Fremgangsmåte for fremstilling av
stive isocyanuratgruppeholdige
polymerskum.

Denne oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av stive polymerskum som inneholder en isocyanurat-ringstruktur.

Det er tidligere foreslått å fremstille polymerskum inneholdende en isocyanurat-ringstruktur ved behandling av organiske polyisocyanater med kjente polymerisasjonskatalysatorer i nærvær av drivmidler og eventuelt mindre mengder av polyoler. Slike skum kjenne- tegnes ved meget god bestandighet mot høytemperatur-deformering, f.eks. ved temperaturer i området 100 til 250°C, og også ved utmerket brannbestandighet. De skum som har de beste høytemperatur- og brann- hemmende egenskaper, er imidlertid ofte noe sprø, av og til i en slik grad at deres anvendelighet begrenses. Denne sprøhet kan reduseres ved å øke andelen av polyol som anvendes i reaksjonsblandingen, men vanligvis medfører dette et visst tap av høytemperatur- og brann- hemmende egenskaper. Polyisocyanuratgruppeholdige skum er bl.a. kjent

fra de britiske patenter nr. 908.337 og 892.776. Fremgangsmåter som hittil har vært foreslått, har ikke vært helt vellykket med hensyn til å oppnå en tilfredsstillende kombinasjon av ønskede egenskaper. Skum fremstilt ved fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse har meget gode høytemperatur- og brannhemmende egenskaper kombinert med en sprøhet som er gjort minimal.

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer således en fremgangsmåte for fremstilling av stive polymerskum inneholdende en isocyanurat-ringstruktur, hvorved man i nærvær av et drivmiddel og en katalysator for polymerisasjon av isocyanater omsetter en polyester med en urensset eller rå diisocyanato-diarylalkan-blanding fremstilt ved fosgenering av diaminodiaryl-alkaner, og som inneholder 5 - 70 vekt% polyisocyanater med høyere funksjonalitet enn to, idet nevnte blanding anvendes i en slik mengde at den tilveiebringer 3-10 ekvivalenter av isocyanatgrupper for hver ekvivalent aktivt hydrogen. Fremgangsmåten karakteriseres ved at det som polyester anvendes et polyforestringsprodukt med hydroksyltall i området 200-700 mg KOH/g og et syretall lavere enn 10 mg KOH/g, idet polyesteren har 0-1,5 forgreningspunkter pr.1000 molekyelvektenheter.

Egnede polyforestringsprodukter for anvendelse ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er fortrinnsvis flytende ved romtemperatur og kan fremstilles ved vanlige polyforestringsmetoder. Det er vanligvis mest hensiktsmessig å danne polyforestringsproduktene ved å omsette en eller flere polyoler med en eller flere polykarboksylsyrer eller anhydrider derav, idet polyolkomponentene anvendes i tilstrekkelig overskudd til å sikre at produktene får hydroksylverdier i området 200-700mg KOH/g.

Komponentene oppvarmes sammen ved temperaturer opptil et maksimum som bestemmes av deres varmestabilitet, vanligvis 200-250°C, inntil syretallet faller lavere enn 10mg KOH/g, fortrinnsvis lavere enn 3 mg KOH/g. Det er vanlig å fremme reaksjonen ved å fjerne biprodukt-vannet, f.eks. ved spyling med inerte gasser, f.eks. nitrogen eller karbondioksyd, som kan kombineres med anvendelse av redusert trykk, særlig mot slutten av reaksjonsperioden. Reaksjonsblandingen bør omrøres godt, og det er gunstig hvis omrøringen frembringer en fin fordeling av den inerte gass-strøm. Dette kan oppnåes ved å anordne gassinløpet nær rørerens bane, og også ved å anvende rørere som f.eks. er ordnet som skovlformede skiver, trubiner med blader loddrett på eller dannende en vinkel med rotasjonsplanet. Oscillerende rørere, f.eks. med gitterverkform, kan også anvendes, og det kan være hensiktsmessig å ha passende anordnede ledeplater i reaksjonskaret. Når flyktige komponenter anvendes, er det nødvendig å minimalisere tapet av disse fra reaktoren sammen med vannet som fordrives. Således anvendes vanligvis fraksjonerings-anordninger ved reaktorutløpet, særlig ved de tidligere trinn

av reaksjonen. Disse omfatter partial-kondensatorer og fraksjoneringskolonner hvor kjølingen kan komme fra kondenserte, utstrømmende damper, eller en ytre kilde, f.eks. en vanntank.

Egnede polyoler for anvendelse ved polyforestringsprosessen er fortrinnsvis alifatiske polyoler, særlig dioler, for eksempel etylenglykol, 1,2-propylenglykol, 3-klorpropylenglykol, dietylenglykol, trimetylenglykol, butylenglykol, tetrametylenglykol, pentametylenglykol, heksametylenglykol og dekametylenglykol, og blandinger derav. Polyforestringsproduktene kan være helt lineære produkter som f.eks. kan fremstilles ved omsetning av en glykol med en dikarboksylsyre, eller alternativt kan polyoler med høyere funksjonalitet, f.eks. glycerol, trimetyloletan, trimetylolpropan og pentaerytritol, eller syrer med høyere funksjonalitet, innføres i polyforestringsblandingen i slike mengder at de tilveiebringer opptil 1,5 forgreningspunkter pr. 100 0 enheter molekylvekt. Egnede polykarboksylsyreer omfatter særlig alifatiske dikarboksylsyreer, f.eks. ravsyre, glutarsyre, adipinsyre, korksyre, azelainsyre og sebacinsyre. Mindre mengder av aromatiske dikarboksylsyreer, f.eks. ftalsyre, tetraklorftalsyre og tereftalsyre, kan eventuelt anvendes. Mindre mengder av diaminer eller aminoalkoholer kan også anvendes for å innføre en mindre mengde av amidgrupper i polyforestringsproduktet.

Ved anvendelse av hydroksylverdier i den nedre del av det angitte område kan polyforestringsproduktene være polyestere med gjennomsnittlige molekylvekter på opptil 1000. Ved anvendelse av hydroksylverdi i den øvre del av nevnte område er polyforestringsproduktene hovedsakelig blandinger av lavmolekylære polyestere såsom di-estere med varierende mengder uforestret polyol.

Polyforestringsproduktene kan mest hensiktsmessig lages ved omsetning av en eller flere polyoler med en eller flere dikarboksylsyreer, eller de tilsvarende anhydrider, i slike mengdeforhold at forholdet mellom hydroksyl- og karboksylgrupper er i området fra 5:1 til 1,25:1. Egnede materialer for anvendelse ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan også fremstilles ved å blande passende materialer, f.eks. ved å blande en polyester med en hydroksylverdi lavere enn 200 mg KOH/g med et materiale, f.eks. en glykol, med en hydroksylverdi høyere enn 700 mg KOH/g.

Forgreningsgraden for polyforestringsproduktene kan beregnes på grunnlag av andelene og funksjonaliteten av materialene anvendt ved fremstillingen. Et produkt som er laget bare av difunksjonelle materialer, inneholder ingen forgreningspunkter, mens en polyester som inneholder ett gram-mol bundet, treverdig alkohol i 1000 g inneholder ett forgreningspunkt pr. 1000 molekylvektenheter, og en polyester

som inneholder ett gram-mol bundet, fireverdig alkohol i 1000 g inneholder to forgreningspunkter pr. 1000 molekylvektenheter.

Polyforestringsproduktene som anvendes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, gir skum med høye mykningspunkter og god bestandighet mot brann, sammen med manglende sprøhet, særlig når det anvendes i slike mengder at fra 4 til 6,7 ekvivalenter av isocyanatgrupper er tilstede for hver ekvivalent aktivt hydrogen. Polyforestringsprodukter med hydroksylverdier lavere enn 200 mg KOH/g gir skum som har en tendens til å krympe og som har dårlige høytemperatur- og flammehemmende egenskaper, mens de som har høyere hydroksylverdier enn 700 mg KOH/g, gir mer sprø skum. Øket sprøhet iakttas også i skum som er laget av polyforestringsprodukter med mer enn 1,5 forgreningspunkter for hver 1000 molekylvektenheter. Disse sistnevnte polyforestringsprodukter kan i noen tilfelle ha høye viskositeter som gjør at de er litt vanskelige å anvende ved skumfremstilling. Polyetere med hydroksylverdi i området 200 til 700 mg KOH/g gir vanligvis skum med dårligere brannmotstandsevne enn polyforestringsproduktene.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan mindre mengder av polyoler anvendes sammen med polyforestringsproduktet. Egnede polyoler omfatter monomere forbindelser såsom etylenglykol, og polyetere laget ved omsetning av alkylenoksyder med forbindelser inneholdende flere aktive hydrogenatomer.

De urensede diisocyanatodiarylalkan-blandinger som anvendes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, er hovedsakelig blandinger av diisocyanatodiarylalkaner og beslektede polyisocyanater med høyere funksjonalitet enn to, og fremstilles ved fosgenering av urensede diaminodiarylalkaner, som i sin tur fremstilles ved omsetning av aromatiske aminer, f.eks. anilin, kloraniliner, toluidiner eller tolylendiaminer eller blandinger av slike aminer, med et aldehyd eller et keton. Som kjent inneholder reaksjonsproduktene av aromatiske aminer med aldehyder eller ketoner diaminodiarylalkaner og også polyfenyl-polyaminer med høyere funksjonalitet enn to. Disse omfatter særlig triaminer, men også mer høymolekulære polyaminer. De mengdeforhold som de forskjellige polyaminer er tilstede i i det rå produkt, er i stor utstrekning avhengig av det opprinnelige forhold mellom aromatisk amin og aldehyd eller keton.

Urensede diaminodiarylalkaner som er egnet for fremstilling av polyisocyanater for anvendelse ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, kan fremstilles ved anvendelse av et molforhold mellom aromatisk amin og aldehyd eller keton på mellom 4:1 og 1,2:1, og særlig mellom 2,5:1 og 1,5:1. Det kan også anvendes polyisocyanat-blandinger

fra hvilke noe av det difunksjonelle materiale er fjernet, enten som diamin før fosgenering eller som diisocyanat etter.

Diisocyanatodiarylmethan-blandingene fra polyaminer fremstilt ved omsetning av aromatiske aminer, særlig anilin, med formaldehyd, er særlig viktig.

Ved fosgenering av det urensede diaminodiarylalkan omdannes diaminene, triaminene og høyere polyaminer til de tilsvarende diisocyanater, triisocyanater og polyisocyanater. Mens andelene av de forskjellige bestanddeler av den urensede diisocyanat-blanding i stor utstrekning bestemmes av andelene av de forskjellige aminer som er tilstede i det rå diamin, er det også mulig for sidereaksjoner å finne sted under fosgeneringen, hvilket resulterer i økede andeler av komponenter med høyere funksjonalitet og høyere molekylvekt. For anvendelse ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen har de urensede diisocyanat-blandinger hensiktsmessig viskositeter i området 50 til 5000 og vanligvis 200 til 1000cps ved 25°C.

De urensede diisocyanatodiarylalkan-blandinger som anvendes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, byr på økonomiske fordeler sammenlignet med rene diisocyanater. I tillegg er det funnet å være teknisk gunstig å anvende urensede blandinger sammenlignet med rene diisocyanater, såsom destillert diisocyanatodifenylmethan eller tolylen-diisocyanat. Særlig det skumdannende trinn medfører mindre vanskeligheter når de urensede blandinger anvendes, idet det da er mindre tendens til at gassen går tapt fra reaksjonsblandingen med resulterende dannelse av tette eller uregelmessige produkter. Skummene har også en tendens til å være mindre sprø enn de som fremstilles av rene diisocyanater. Selv om disse fordeler oppnåes i vesentlig grad ved anvendelse av urensede diisocyanatodiarylalkan-blandinger inneholdende fra 5 til 70 vektprosent polyisocyanater med høyere funksjonalitet enn to, er det særlig hensiktsmessig å anvende blandinger inneholdende fra 20 til 60 % av slike polyisocyanater.

Den urensede diisocyanatodiarylalkan-blanding anvendes i en slik mengde at den tilveiebringer fra 3 til 10, og fortrinnsvis fra 4 til 6,7 ekvivalenter av isocyanatgruppe for hver ekvivalent aktivt hydrogen i reaksjonsblandingen. Aktive hydrogenatomer er tilstede i hydroksylgruppene i polyforestringsproduktene og også i eventuelle gjenværende frie karboksylsyregrupper deri. Aktive hydrogenatomer kan også være tilstede i andre bestanddeler av den skumdannende reaksjonsblanding, f.eks. som hydroksylgrupper i ikke-ioniske overflateaktive midler som kan anvendes i mindre mengder. Leilighetsvis kan også vann anvendes i mindre mengder som drivmiddel. Skum fremstilt ved anvendelse

av polyisocyanat-blandingen i en slik mengde at den tilveiebringer mer enn 10 ekvivalenter av isocyanatgrupper for hver ekvivalent aktivt hydrogen, er funnet å være for sprø for mange formål, mens skum fremstilt med mindre enn 3 ekvivalenter av isocyanatgrupper for hver ekvivalent aktivt hydrogen, har noe dårligere høytemperaturregenskaper, innbefattet brannbestandighet.

Særlig egnede drivmidler for anvendelse ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen omfatter inerte, lavtkokende væsker som fordamper under innvirkning av den eksoterme polymerisasjonsreaksjon.

Egnede lavtkokende væsker er væsker som er inerte overfor det organiske polyisocyanat og som har kokepunkter ikke over 100°C ved atmosfærisk trykk og fortrinnsvis ikke over 50°C . Eksempler på slike væsker er halogenerte hydrokarboner såsom metylenklorid, etylenklorid, vinylidenklorid, og særlig fluorerte hydrokarboner såsom triklorfluormetan, diklordifluormetan, diklormonofluormetan, monoklordifluormetan, diklortetrafluoretan, 1,1,2-triklor-1,2,2-trifluoretan, dibromfluormetan og monobromtrifluoretan. Blandinger av disse lavtkokende væsker med hverandre og/eller med andre substituerte eller u-substituerte hydrokarboner kan også anvendes. Slike væsker anvendes vanligvis i mengder på fra 5 til 40 %, basert på polyisocyanatets vekt.

Vann virker som et drivmiddel og kan eventuelt anvendes i mengder på opptil 2 %, basert på polyisocyanatets vekt, men det foretrekkes vanligvis for å fremstille skum med de mest tilfredsstillende egenskaper at vannmengden ikke overstiger 0,1 %, basert på polyisocyanatets vekt.

Katalysatorer som fremmer polymeriseringen av isocyanater med dannelse av produkter inneholdende en isocyanuratring-struktur er utførlig beskrevet i litteraturen, f.eks. i våre britiske patenter nr. 809 809, 837 120 og 856 372.

Egnede katalysatorer omfatter sterke baser såsom kvartære ammoniumhydroksyder, f.eks. benzyltrimetylammoniumhydroksyd, alkali-metallhydroksyder, f.eks. kaliumhydroksyd, og alkalimetallalkoksyder, f.eks. natriummetoksyd. Andre egnede katalysatorer omfatter materialer med en svakere basisk natur, såsom alkalimetallsaltene av karboksylsyrer, f.eks. natriumacetat, kaliumacetat, kalium-2-etylheksoat, kaliumadipat og natriumbenzoat, visse tertiære aminer, f.eks. N-alkyl-etylendaminer, N-(2-dimetylaminoetyl)-N'-metylpiperazin og tris-3-dimetylaminopropyl-heksahydro-s-triazin. Andre egnede katalysatorer omfatter ikke-basiske metallsalter av karboksylsyrer, f.eks. blyoktoat. I mange tilfelle er det hensiktsmessig at man sammen med de ovennevnte katalysatorer anvender materialer som i seg selv ikke er i stand

til å polymerisere isocyanater i noen vesentlig grad. Slike materialer omfatter hovedmengden av alifatiske tertiære aminer, f.eks. 1-4-diazabicyklo[2.2.2]oktan og N,N-dimetylbenzylamin, visse organiske forbindelser, f.eks. tinn(II)oktoat og dibutyltinndilaurat, og epoksyder, f.eks. propylenoksyd, fenylglycidyleter og diglycidyleteren av 2,2-bis-4-hydroksyfenylpropan. Noen tertiære aminer, f.eks. 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan og N,N-dimetylcykloheksylamin, vil oppføre seg som katalysatorer for polymeriseringen av isocyanater i nærvær av epoksyder. Mange av disse materialer, f.eks. tertiære aminer og tinnforbindelser, er selvsagt velkjente som katalysatorer for omsetningen mellom isocyanater og hydroksyforbindelser.

Den mest passende mengde katalysator som anvendes, er i stor utstrekning avhengig av effektiviteten av den særlige katalysator det er tale om. Generelt foretrekkes å anvendefra 0,1 til 5,0 %, fortrinnsvis fra 0,5 til 3 %, katalysatorer, basert på vekten av organisk polyisocyanat.

I den skumdannende reaksjonsblanding kan også innføres andre tilsetningsstoffer av de typer som vanligvis anvendes ved fremstilling av skummaterialer av organiske polyisocyanater.

Således kan reaksjonsblandingen inneholde overflateaktive midler som tjener til å fremme homogeniseringen av bestanddelene og, i noen tilfelle, å regulere cellestrukturen av skumproduktet. Egnede midler omfatter siloksan-oksyalkylen-sampolymerer, f.eks. de som er beskrevet i britisk patent 804 369, og andre organopolysiloksan-væsker, oksyetylerede alkylfenoler, oksyetylerede fettalkoholer og blokk-sampolymerer av etylen- og propylenoksyder. Midler av disse typer er kommersielt tilgjengelige under forskjellige handelsbetegnelser. Egnede silikon-sampolymerer omfatter således de materialer som er kjent som "Silicone L520" og "Silicone L5320". Egnede etylenoksyd/propylenoksyd-sampolymerer omfatter en del av "Pluronic"-serien såsom "Pluronic L61".

Noen gange er det også hensiktsmessig å innføre en mykner i den skumdannende reaksjonsblanding for å redusere en eventuell tendens til sprøhet i produktene. Vanlige myknere kan anvendes, men det er særlig hensiktsmessig å anvende de midler som inneholder fosfor- og/eller halogenatomer og som derved øker skumproduktenes flammestabilitet. Slike midler omfatter trikresylfosfat, tris-2-kloretylfosfat, tris-klorpropylfosfat, tris-brompropylfosfat og tris-2,3-dibrompropylfosfat.

Fyllstoffer kan også innføres i den skumdannende reaksjons-

blanding. Egnede fyllstoffer omfatter bariumsulfat, kritt, asbest, kiselsyre, kalsiumsilikat, aluminiumoksyd, polyvinylklorid, polyvinylidenklorid og fibermaterialer såsom nylon- og polyetylentereftalatfibre.

Andre nyttige tilsetningsstoffer omfatter antioksydasjonsmidler, f.eks. flerverdige fenoler, substituerte, enverdige fenoler, polyfenoler, sulfider, ditiokarbamater, dialkylditiofosfater, fosfitter, tiofosfater, aromatiske aminer og tetraalkyl-thiuramdisulfider.

Ved utførelse av fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen kan komponentene i reaksjonsblandingen blandes sammen på enhver egnet måte som vil sikre en hurtig og jevn sammenblanding av materialene. Komponentene kan således blandes på satsvis eller kontinuerlig måte under anvendelse av et egnet fordelings- eller sprøyteapparat. De forskjellige komponenter kan tilføres hver for seg til blandeinnretningen eller alternativt kan på forhånd fremstilte blandinger av innbyrdes inerte bestanddeler anvendes, for derved å redusere det antall komponentstrømmer som må blandes i det endelige trinn. Det er særlig hensiktsmessig å anvende et to-strøm-system, hvor den ene strøm omfatter polyforestringsproduktet og polymerisasjonskatalysatoren, mens den annen strøm omfatter den urensede diisocyanatodiarylalkan-blanding.

Inerte, flyktige drivmidler kan innføres sammen med enten polyforestringsproduktet eller polyisocyanatet hvis de ikke er reaktive dermed. Når man anvender to-strøm-blandinger, er det særlig hensiktsmessig at det som polymerisasjonskatalysator anvendes en basisk metallforbindelse av den beskrevne type, enten alene eller blandet med et tertiært amin. Blandinger av et polyforestringsprodukt med kaliumacetat og et tertiært amin og andre eventuelle tilsetningsstoffer har tilstrekkelig stabilitet til å bli lagret i 48 timer eller mer før blanding med polyisocyanatet i det skumdannende trinn. I denne sammenheng er tris-klorpropylfosfat et foretrukket, brannhemmende tilsetningsstoff. Blandinger inneholdende tris-klorpropylfosfat med polyforestringsproduktet og andre skumdannende bestanddeler er stabile i betraktelig lengere tid enn tilsvarende blandinger inneholdende tris-2-kloretylfosfat.

Særlig nyttige blandinger for omsetning med diisocyanatodiarylalkan-blandingen i nærvær av et drivmiddel, f.eks. triklorfluormetan, inneholder på vektbasis 100 deler polyforestringsprodukt, fra 0 til 25 deler av en glykol såsom etylenglykol, fra 2 til 20 deler av en polymerisasjonskatalysator såsom kaliumacetat, fra 0 til 20 deler av en siloksan-oksyalkylen-sampolymer, fra 0,25 til 10 deler av et tertiært amin såsom diazabicyklo[2.2.2]oktan, og fra 50 til 200 deler tris-klorpropylfosfat.

Hvis det flyktige drivmiddel har et kokepunkt lavere enn romtemperatur, kan det være hensiktsmessig å fremstille blandingen av bestanddeler under trykk. Ved uttømmning fra blandekaret vil ekspansjonen delvis finne sted ved fordampning av drivmidlene, fulgt av ytterligere ekspansjon i formen, hvorefter blandingen herdes.

For å fremstille skum med de mest ønskede egenskaper er det i noen tilfelle hensiktsmessig at skumdannelsen finner sted i oppvarmede former og at skummene blir underkastet en etterherdning ved forhøyet temperatur, f.eks. 1 - 2 timer ved ca. 100°C.

De stive polymerskum fremstilt ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen har meget gode høytemperatur-egenskaper og er således særlig egnet for anvendelse for slike formål hvor denne egenskap kan utnyttes godt. Skummene kjennetegnes særlig ved meget god bestandighet mot deformering ved høye temperaturer, f.eks. temperaturer i området 100-250°C, og også ved meget øket motstandsevne mot forbrenning, selv når det ikke er tilsatt noe flammehemmende middel. Mange skum som er fremstilt ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen gir faktisk et lavt gjennomsnittlig resultat for flammespredning og kan graderes som klasse 1 i "Surface Spread of Flame"-prøven beskrevet i British Standard 476, del 1, 1953 (Fire Tests on Building Materials and Structures). Et godt, stivt polyuretanskum graderes vanligvis som klasse 4 ved denne prøve.

For å måle skumets sprøhet er det hensiktsmessig å behandle det i en kulemølle. En slik kulemølle omfatter et sylindrisk kar som er 30,5 cm langt, har en diameter på 28 cm og inneholder 14 kg porselekuler med en diameter på 1,9 cm. Karet bringes til å rotere om en horisontal akse med en konstant omdreiningshastighet på 64 omdreininger pr. minutt. Prøvestykkene, som omfatter skumblokker med dimensjoner 3,8 cm x 3,8 cm x 2,5 cm, behandles i den roterende mølle i ett minutt og vekttapet bestemmes. En "sprøhetsindeks" beregnes etter det prosentvise vekttap pr. minutt.

Produktene fremstilt ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er særlig egnet for anvendelse som isoleringsmaterialer og som bygnings- og konstruksjons-komponenter, særlig når det er sannsynlig at de vil bli utsatt for høye temperaturer og/eller brann. For konstruksjonsformål kan skummene anvendes i form av laminater med andre materialer, såsom fiberplater, asbest, gipsplater eller papir.

Oppfinnelsen skal illustreres nærmere ved hjelp av de følgende eksempler 1 - 7 og 12 - 25, hvor alle deler og prosentdeler er etter vekt. Eksempel 8 - 11 er tatt med som sammenligning.

127755

10

Eksempel 1Fremstilling av polyforestringsprodukt

En blanding av 811,5 deler dietylenglykol, 300,5 deler trimetylolpropan og 439 deler adipinsyre omrøres og oppvarmes mens en jevn strøm av nitrogen bobles gjennom blandingen. Vann avdestilleres gjennom en kort kolonne, idet topptemperaturen holdes ved eller under 100°C for å minimalisere tapet av glykol. Temperaturen heves til 240°C eftersom reaksjonen skrider frem og holdes ved denne temperatur inntil produktets syretall er mindre enn 3 mg KOH/g. Den resulterende blanding med lavmolekylær ester og fri glykol har et syretall på 2,4 mg KOH/g og en hydroksylverdi på 622 mg KOH/g, og inneholder 1,5 forgreningspunkter pr. 1000 molekylvektenheter. (Polyforestringsprodukt 1).

De følgende polyestere fremstilles på tilsvarende måte:

Polyforestringsprodukt	Komponenter	Hydroksylverdi (mg KOH/g)	Syretall (mg KOH/g)	Forgreningspunkter pr. 1000 mol. vektenhet.
2	Dietylenglykol 739 deler Trimetylolpropan 201 deler Adipinsyre 695 deler	347	1,95	1,0
3	1,2-propylenglykol 1915 deler Adipinsyre 1752 deler	380	0,3	0
4	1,2-propylenglykol 912 deler Adipinsyre 777,5 deler	514	1,05	0
5	Dietylenglykol 5700 deler Trimetylolpropan 1787 deler Adipinsyre 7306 deler	205	2,5	1,0
6	Dietylenglykol 880 deler Adipinsyre 850 deler	149	2,2	0

Eksempel 2

Et skum fremstilles ved hurtig sammenblanding av en blanding A inneholdende polyforestringsproduktet (1) og en isocyanatkomponent B blandet med triklorfluormetan i de følgende mengdeforhold:

<u>A:</u>	
Polyforestringsprodukt 1	10,0
Kaliumacetat	0,7
Etylenglykol	0,7
Siloksan, polyoksyalkylen-sampolymer	2,0
N,N-dimetylcykloheksylamin	0,3
Diazabicyklooktan	0,1
Tris (klorpropyl) fosfat	10,0
<u>B:</u>	
Urenset difenylmetan-diisocyanat	100
Triklorfluormetan	15

De blandede komponenter helles i en form og skummet får stivne. Skummet har en spesifikk vekt på $0,043 \text{ g/cm}^3$, en sprøhetsindeks på 11 og graderes som klasse 1 ved "Surface Spread of Flame"-prøven.

Det anvendte, urensede difenylmetandiisocyanat har et isocyanatgruppeinnhold på 29,2 %, en surhet på 0,12 % (beregnet som HCl) og inneholder ca. 55 % diisocyanatodifenylmetan-isomerer.

Eksempel 3

Et skum fremstilles som i eksempel 2 under anvendelse av polyforestringsprodukt 2 i henhold til følgende sammensetning:

<u>A:</u>	
Polyforestringsprodukt 2	20
Kaliumacetat	0,7
Dietylenglykol	0,7
Siloksan-polyoksyalkylen-sampolymer	1,0
Polyoksypropylen-polyoksyetylen-blokk--sampolymer som inneholder ca. 10 % etylenoksydrester og har en molekylvekt på ca. 2000	2,0
N,N-dimetylcykloheksylamin	0,3
Tris (klorpropyl) fosfat	10,0
<u>B:</u>	
Urenset difenylmetandiisocyanat som i eksempel 2	100
triklorfluormetan	20

127755

12

Skummet har en spesifikk vekt på $0,0415 \text{ g/cm}^3$, en sprøhetsindeks på 8,3, og graderes som klasse 1 ved "Surface Spread of Flame"-prøven.

Eksempel 4

Et skum fremstilles som i eksempel 2 under anvendelse av polyforestringsprodukt 3 i henhold til den følgende sammensetning:

<u>A:</u>	
Polyforestringsprodukt 3	16,5
Kaliumacetat	0,8
Propylenglykol	1,0
Vann	0,05
Siloksan-polyoksyalkylen-sampolymer	0,5
Polyoksypropylen-polyoksyetylen-blokk-sampolymer	2,0
Tris(2-kloretyl) fosfat	10,0

<u>B:</u>	
Urenset difenylmetandiisocyanat (som i eksempel 2)	100
Triklorfluormetan	17,5

Skummet har en spesifikk vekt på $0,040 \text{ g/cm}^3$, en sprøhetsindeks på 8,5 og graderes som klasse 2 ved "Surface Spread of Flame"-prøven.

Eksempel 5

Et skum fremstilles som i eksempel 2 under anvendelse av polyforestringsprodukt 4 i henhold til den følgende sammensetning:

<u>A:</u>	
Polyforestringsprodukt 4	15,0
Kaliumoktoat	1,3
Dipropylenglykol	1,0
Siloksan-polyoksyalkylen-sampolymer	1,0
Polyoksypropylen-polyoksyetylen-blokk-sampolymer	4,0
N,N-dimetylcykloheksylamin	0,5
Tris(klorpropyl) fosfat	10

<u>B:</u>	
Urenset difenylmetandiisocyanat (som i eksempel 2)	100
Triklorfluormetan	15

Skummet har en spesifikk vekt på $0,0415 \text{ g/cm}^3$, en sprøhetsindeks på 9,7 og den gjennomsnittlige flammespredning på overflaten er 5,6 cm.

Eksempel 6

Et skum fremstilles som i eksempel 2 under anvendelse av polyforestringsprodukt 5 i henhold til følgende sammensetning:

A:

Polyforestringsprodukt 5	32,0
Kaliumacetat	0,7
Etylenglykol	0,7
Siloksan-polyoksyalkylen-sampolymer	1,5
Polyoksypropylen-polyoksyetylen-sampolymer	4,0
N,N-dimetylcykloheksylamin	0,2
Diazabicyklo-oktan	0,1
Tris (klorpropyl) fosfat	10,0

B:

Urenset difenylmetandiisocyanat (som i eksempel 2)	100
Triklorfluormetan	17

Skummet har en spesifikk vekt på $0,409 \text{ g/cm}^3$ og en sprøhets-

indeks av 5.

Eksempel 7

Dietylenglykol (227) deler og adipinsyre (109,5 deler) fylles i et reaksjonskar av rustfritt stål. Karetts innhold omrøres ved hjelp av en rører av turbintypen, karbondioksyd innføres med en hastighet på 5 deler pr. minutt via et gassinløp anordnet nær røreren, og temperaturen heves til 170°C . Vann avdestilleres via en fraksjoneringskolonne, oppvarmningsgraden reguleres slik at temperaturen ved kolonnens topp ikke overstiger 100°C . Temperaturen heves jevnt til 240°C , og strømmen av karbondioksyd økes til 20 deler pr. minutt. Når avdestilleringen praktisk talt har opphørt, ca. 8 timer etterat 170°C er nådd, taes ut prøver for bestemmelse av syretall, og når dette har sunket lavere enn 3 mg KOH/g, avbrytes oppvarmningen, og produktet avkjøles og uttømmes. Man får 307 deler produkt med en hydroksylverdi på 500 mg KOH/g og et syretall på 2,5 mg KOH/g.

Et skum fremstilles ved hurtig sammenblanding av en blanding A inneholdende polyforestringsproduktet fremstillet som beskrevet ovenfor, og en isocyanatkomponent B blandet med triklorfluormetan under anvendelse av de nedenfor angitte mengder:

A:

Polyforestringsprodukt	15,0
Kaliumacetat	0,7
Etylenglykol	0,7
Siloksan-polyoksyalkylen-sampolymer	2,0
N,N-dimetylcykloheksylamin	0,3
Diazabicyklo[2.2.2]oktan	0,1
Tris (klorpropyl) fosfat	10,0

B:

Urenset difenylmetandiisocyanat (som i eksempel 2)	100
---	-----

Triklorfluormetan	15
-------------------	----

Skummet har en spesifikk vekt på $0,041 \text{ g/cm}^3$, en sprøhetsindeks på 8,3 og graderes i klasse 2 ved "Surface Spread of Flame"-prøven.

Eksempel 8

Et skum fremstilles som i eksempel 2 under anvendelse av polyforestringsprodukt 6 som har en hydroksylverdi på 149 mg KOH/g, i henhold til følgende sammensetning:

A:

Polyforestringsprodukt 6	44
Kaliumacetat	0,7
Etylenglykol	0,7
Vann	0,05
Polyoksypropylen-polyoksyetylen-sampolymer	4,0
Siloksan-polyoksyalkylen-sampolymer	2,0
Diazabicyklooktan	0,1
N,N-dimetylbenzylamin	0,3
Tris (klorpropyl) fosfat	10,0

B:

Urenset difenylmetandiisocyanat (som i eksempel 2)	100
---	-----

Triklorfluormetan	17
-------------------	----

Skummet har en tendens til å krympe, og den resulterende spesifikke vekt på $0,053 \text{ g/cm}^3$ er høyere enn ventet. Skummet har en sprøhetsindeks på 2,5 og graderes i klasse 4 ved "Surface Spread of Flame"-prøven.

Eksempel 9

Et skum fremstilles som i eksempel 2 under anvendelse av oksypropylert trimetylpropan med en hydroksylverdi på 540 mg KOH/g, i henhold til følgende sammensetning:

127755

A:

Oksypropylert trimetylolpropan	12,0
Etylenglykol	0,7
Kaliumacetat	0,7
Siloksan-polyoksyalkylen-sampolymer	2,0
N,N-dimetylcykloheksylamin	1,0
Tris(klorpropyl) fosfat	10,0

B:

Urenset difenylmetandiisocyanat 100
(som i eksempel 2)

Triklorfluormetan 15

Skummet har en egenvekt på $0,03859 \text{ g/cm}^3$ og en sprøhetsindeks på 27.

Eksempel 10

Et skum fremstilles som i eksempel 2 med den unntagelse at det istedenfor polyforestringsproduktet anvendes en blanding av oksypropylentrimetylolpropan (hydroksylverdi 540 mg KOH/g) med etylenglykol slik at blandingens hydroksylverdi er 906 mg KOH/g.

Sammensetningen er som følger:

A:

Oksypropylert trimetylolpropan	5,9	—
Etylenglykol	2,4	
Kaliumacetat	0,7	
Polyoksypropylen-polyoksyetylen-blokk-sampolymer	4,0	
Siloksan-polyoksyalkylen-sampolymer	2,0	
N,N-dimetylcykloheksylamin	0,5	
Tris(2-kloretyl) fosfat	10	

B:

Urenset difenylmetandiisocyanat 100
(som i eksempel 2)

Triklorfluormetan 20

Skummet har en spesifikk vekt av $0,0395 \text{ g/cm}^3$, en sprøhetsindeks på 30 og en flammespredning på overflaten i klasse 1.

Eksempel 11

Et skum fremstilles som i eksempel 2 med den unntagelse at dietylenglykol (hydroksylverdi = 1057 mg KOH/g) anvendes istedenfor et polyforestringsprodukt, i henhold til den følgende sammensetning:

A:

Dietylenglykol	6,0
Kaliumacetat	0,7
Polyoksypropylen-polyoksyetylen-blokk-sampolymer	4,0
Siloksan-polyoksyalkylen-sampolymer	2,0
Diazabicyklooktan	0,1
N,N-dimetylcykloheksylamin	0,2
Tris(klorpropyl) fosfat	10,0

B:

Urenset difenylmetandiisocyanat (som i eksempel 2)	100
Triklorfluormetan	20

Summet har en spesifikk vekt på $0,032 \text{ g/cm}^3$ og en sprøhetsindeks på 24.

Eksempel 12

Et skum fremstilles ved hurtig sammenblanding av en blanding A inneholdende polyforestringsproduktet (4) og en isocyanatkomponent B inneholdende triklorfluormetan i de nedenfor angitte mengdeforhold:

A:

Polyforestringsprodukt 4	13,5
Kaliumacetat	0,7
Siloksan-oksyalkylen-blokk-sampolymer	2,0
N,N-dimetylcykloheksylamin	0,2
Diazabicyklooktan	0,1
Polyoksypropylen-polyoksyetylen-blokk-sampolymer	4,0
Tris(klorpropyl) fosfat	10,0
Klorert difenyl (Cl-innhold 48 %)	10,0

B:

Urenset difenylmetandiisocyanat (som i eksempel 2)	100
Triklorfluormetan	18

Skummet har en spesifikk vekt på $0,037 \text{ g/cm}^3$ og graderes i klasse 2 ved "Surface Spread of Flame"-prøven.

Når uorganiske forbindelser dispergeres i blanding A og ytterligere 3 deler triklorfluormetan settes til blanding B blir den spesifikke vekt og graderingen ved "Surface Spread of Flame"-prøven som vist i den følgende tabell:

Uorganiske forbindelser	Deler tilsatt	Spesifikk vekt (g/cm ³)	"Surface Spread of Flame"-gradering i klasse
Aluminiumoksyd-trihydrat	10	0,042	2
Tinn(IV)oksyd	10	0,0495	2
Antimonoksyd	10	0,0425	2

Eksempel 13

Et skum fremstilles ved hurtig sammenblanding av en blanding A inneholdende polyforestringsproduktet ifølge eksempel 7 og en isocyanatblanding B inneholdende dibromdifluormetan i de nedenfor angitte mengdeforhold:

A:

Polyforestringsprodukt (som i eksempel 7)	13,0
Kaliumacetat	0,7
Dietylglykol	0,7
Siloksan-polyoksyalkylen-blokk-sampolymer	2,0
N,N-dimetylcykloheksylamin	0,5
Polyoksypropylen-polyoksyetylen-blokk-sampolymer	4,0
Tris(klorpropyl) fosfat	10,0

B:

Urenset difenylmetandiisocyanat (som i eks.2)	100
Dibromdifluormetan	26

Skummet har en spesifikk vekt på 0,0385 g/cm³ og graderes i klasse 1 ved "Surface Spread of Flame"-prøven.

Eksempel 14

Et skum fremstilles ved hurtig sammenblanding av en blanding A inneholdende polyforestringsproduktet (4) og en isocyanatblanding B inneholdende triklorfluormetan i de nedenfor angitte mengdeforhold:

A:

Polyforestringsprodukt 4	13,0
Kaliumacetat	0,8
Etylglykol	1,0
Siloksan-polyoksyalkylen-blokk-sampolymer	1,0
N,N-dimetylcykloheksylamin	0,5
Polyoksypropylen-polyoksyetylen-blokk-sampolymer	4,0
Tris(brompropyl) fosfat	10,0

127755

18

B:

Urenset difenylmetandiisocyanat (som i eksempel 2)	100
Triklorfluormetan	16,5

Skummet har en spesifikk vekt av $0,0359 \text{ g/cm}^3$.

Eksempel 15

Et skum fremstilles ved hurtig sammenblanding av en blanding A inneholdende polyforestringsproduktet (2) og en isocyanatkomponent B inneholdende triklorfluormetan i de nedenfor angitte mengdeforhold:

A:

Polyforestringsprodukt 2	20
Kaliumacetat	0,7
Etylenglykol	1,2
Vann	0,1
Siloksan-polyoksyalkylen-blokk-sampolymer	0,2
N,N-dimetylcykloheksylamin	0,2
Diazabicyklooktan	0,1
Polyoksypropylen-polyoksyetylen-blokk-sampolymer	4,0

B:

Urenset difenylmetandiisocyanat (som i eksempel 2)	100
Triklorfluormetan	16

Skummet har en spesifikk vekt på $0,035 \text{ g/cm}^3$, en sprøhetsindeks på 18 og graderes i klasse 1 ved "Surface Spread of Flame"-prøven.

Når 30 deler klorert difenyl med et klorinnhold på 48 % og 0,5 del kaliumacetat settes til blanding A og 3,5 deler triklorfluormetan settes til blanding B, får skummet en spesifikk vekt på $0,035 \text{ g/cm}^3$, en sprøhetsindeks på 19 og graderes i klasse 1 ved "Surface Spread of Flame"-prøven.

Eksempel 16

Et skum fremstilles ved hurtig sammenblanding i de nedenfor angitte mengdeforhold av en blanding A inneholdende polyforestringsprodukt 2 og en isocyanatkomponent B inneholdende et urenset diisocyanat med en surhet på 0,23 % (beregnet som HCl) og et NCO-innhold på 30 %:

A:

Polyforestringsprodukt (2)	20,4
Kaliumacetat	1,2
Etylenglykol	1,2
Siloksan-polyoksyalkylen-sampolymer	1,0
N,N-dimetylcykloheksylamin	0,2
Diazabicyklooktan	0,1
Polyoksypropylen-polyoksyetylen-blokk-sampolymer	4,0
Tris (klorpropyl) fosfat	10,0

B:

Urenset difenylmetandiisocyanat	100
Triklorfluormetan	17

Det erholdte skum har en spesifikk vekt på $0,032 \text{ g/cm}^3$ og en sprøhetsindeks på 13.

Eksempel 17

Et skum fremstilles som i eksempel 16 bortsett fra at det anvendte kaliumacetat, etylenglykol, N,N-dimetylcykloheksylamin og diazobicyklooktan erstattes med 2 deler tris-3-dimetylaminopropyl-heksahydro-s-triazin. Skummet har en spesifikk vekt på $0,043 \text{ g/cm}^3$ og en sprøhetsindeks på 3.

Eksempel 18

Et skum fremstilles ved hurtig sammenblanding av en blanding A inneholdende polyforestringsproduktet fra eksempel 7 og en komponent B inneholdende et urenset difenylmetandiisocyanat med en NCO-verdi på 32 % og et difenylmetandiisocyanat-innhold på 90 %.

A:

Polyforestringsprodukt som i eksempel 7	24,0
Kaliumacetat	0,7
Etylenglykol	0,7
Siloksan-polyoksyalkylen-sampolymer	1,0
N,N-dimetylcykloheksylamin	0,2
Diazabicyklooktan	0,1
Polyoksypropylen-polyoksyetylen-blokk-sampolymer	4,0
Tris (klorpropyl) fosfat	10,0

B:

Urenset difenylmetandiisocyanat-blanding	100
Triklorfluormetan	15

127755

20

Man får et skum med en spesifikk vekt på $0,0305 \text{ g/cm}^3$ og en sprøhetsindeks på 5.

Eksempel 19

Et skum fremstilles som i eksempel 18, bortsett fra at polyforestringsproduktet fra eksempel 7 erstattes med 21 deler polyforestringsprodukt (2), og innholdet av urensset difenylmetandiisocyanat i komponent B erstattes med et urensset difenylmetandiisocyanat med et NCO-innhold på 31 % og et difenylmetandiisocyanat-innhold på 70 %. Man får et skum med en spesifikk vekt på $0,037 \text{ g/cm}^3$ og en sprøhetsindeks på 3.

Eksempel 20

Et skum fremstilles ved hurtig sammenblanding av en blanding A inneholdende polyforestringsproduktet (2), i hvilket natriumsaltet av en blanding av forgrenede $\text{C}_8\text{-C}_{10}$ -karboksylsyrer og et oktylphenol-etylenoksyd-kondensat først oppløses, og en isocyanatkomponent B inneholdende triklorfluormetan, i de nedenfor angitte mengdeforhold:

A:

Polyforestringsprodukt 2	20,0
Natriumsalt av $\text{C}_8\text{-C}_{10}$ -syre	2,4
Oktylphenol-etylenoksyd-kondensat	7,0
Siloksan-oksyalkylen-blokk-sampolymer	1,5
Polyoksypropylen-polyoksyetylen-blokk-sampolymer	3,0
Tris(klorpropyl)fosfat	10,0

B:

Urenset difenylmetandiisocyanat (som i eksempel 2)	100
Triklorfluormetan	17

Man får et skum med en spesifikk vekt på $0,0385 \text{ g/cm}^3$ og en sprøhetsindeks på 16.

Eksempel 21

Blanding A fra eksempel 7 og blanding B fra eksempel 7 med triklorfluormetan-innholdet øket til 20 deler blandes sammen kontinuerlig i avpassede mengder med en hastighet på 400 g pr. sekund, og blandingen innføres i 1,2 sekunder i en lukket metallform omfattende det ringformede rom mellom to konsentriske sylindere, henholdsvis 9 og 14 cm i diameter og 91,5 cm lange. Formen oppvarmes til 45°C og vokses innvendig for å lette frigjøring av skummet. Etter 10 minutter åpnes formen, og man får et stivt skum som er egnet til

isolering av rør, særlig de som holdes ved temperaturer opp til 200°C.

Eksempel 22

Som i eksempel 21 innføres de kontinuerlig blandede blandinger A og B inn i flate former som er 2,4 m lange, 1,2 m brede og 2,5 cm tykke og holdes i en presse. Formens største flater er av metall, f. eks. stål eller aluminium, plastmaterialer, f.eks. polyvinylklorid, glassfiberarmert polyester, eller tre, sponplate eller asbest. Skummet får bli i formen, og de sammenføyede materialer av skum og materialet som ligger an mot de store overflater, har brannhemmende egenskaper som gjør den egnet for anvendelse for bygningsformål.

Eksempel 23

Blandingene A og B som blandes kontinuerlig i en mengde på 5,9 kg pr. minutt, påføres i likhet med i eksempel 21 på en kontinuerlig bevegende papirremse med en bredde på 1,2 m, som beveger seg med en hastighet på 4,5 m pr. minutt. Etter at de sammenblandede blandinger er påført, legges kontinuerlig en annen papirremse på toppen av skumblandingen, og den samlede struktur føres mellom plater oppvarmet til 80°C. Man får en kontinuerlig skumremse med en tykkelse på 2,5 cm, en spesifikk vekt på 0,04 g/cm³ og belagt på begge sider med papir. Det sammensatte produkt er egnet for bygningsformål. Ved anvendelse i takkonstruksjoner er det særlig motstandsdyktig mot beskadigelse ved anvendelse av varm bitumen.

Eksempel 24

Blanding A fra eksempel 3 hvor innholdet av kaliumacetat er øket med ytterligere 0,7 del, blandes kontinuerlig med blanding B og blandingen sprøytes på en vertikal vegg med en hastighet på 1,1 kg pr. minutt. Man får et belegg som føles tørt etter 5 minutter og har en spesifikk vekt på ca. 0,05 g/cm³.

Eksempel 25

En stivt skum fremstilles ved å blande 33 deler av en urensset metyldiisocyanatdifenylmetan-blanding erholdt ved fosgenering av et kondensasjonsprodukt av anilin, o-toluidin og formaldehyd, 1 del av en 50 % oppløsning av kaliumacetat i etylenglykol, 1 del tris(dimetylaminopropyl)heksahydro-s-triazin, 1 del siloksan/oksyalkylen-sampolymer, 3,3 deler tris(klorpropyl)fosfat, 4,3 deler dietylenglykoladi-pat med hydroksylverdi 500 mg KOH/g og 7 deler triklorfluormetan.

127755

P a t e n t k r a v:

1. Fremgangsmåte for fremstilling av stive polymerskum inneholdende en isocyanurat-ringstruktur, hvorved man i nærvær av et drivmiddel og en katalysator for polymerisasjon av isocyanater omsetter en polyester med en urenset eller rå diisocyanato-diarylalkan-blanding fremstilt ved fosgenering av diaminodiarylalkaner, og som inneholder 5 - 70 vekt% polyisocyanater med høyere funksjonalitet enn 2, idet nevnte blanding anvendes i en slik mengde at den tilveiebringer 3 - 10 ekvivalenter av isocyanatgrupper for hver ekvivalent aktivt hydrogen, k a r a k t e r i s e r t ved at det som polyester anvendes et polyforestringsprodukt med hydroksyltall i området 200 - 700 mg KOH/g og et syretall lavere enn 10 mg KOH/g, idet polyesteren har fra 0 til 1,5 forgreningspunkter pr. 1000 molekylvektenheter.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at den urensede diisocyanato-diarylalkan-blanding anvendes i slike mengder at den tilveiebringer 4 - 6,7 ekvivalenter av isocyanatgrupper for hver ekvivalent aktivt hydrogen.

3. Fremgangsmåte som angitt i et av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t ved at man anvender en urenset diisocyanato-diarylalkan-blanding som inneholder 20 - 60 vekt% av polyisocyanater med høyere funksjonalitet enn to.

Anførte publikasjoner:

Britisk patent nr. 892776, 908337

Fransk patent nr.

1237414 (124q 2p 4a 5), 1373136 (124q 2p 4ab 12)

U.S. patent nr. 3215652 (260-2,5)