

**NORGE**



**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**Utlegnings-skrift nr. 122952**

Int. Cl. C 08 g 22/46 Kl. 39b<sup>5</sup>-22/46

Patentsøknad nr. 162.690 Inngitt 21.IV.1966

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII.1968

Søknaden utlagt og utlegnings-skrift utgitt 6.IX.1971

Prioritet begjært fra: 29.IV.1965 og 15.IV.1966  
Storbritannia,  
nr. 18.116/65

---

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

Oppfinner: Geoffrey Arthur Haggis,  
Hexagon House, Blackley, Manchester, England.

Fullmektig: Dr.ing. Harald Aarflot.

Fremgangsmåte for fremstilling av stiv skumplast med god  
høytemperatur- og brannbestandighet.

Foreliggende oppfinnelse vedrører fremstilling av skumformige polymerer med en isocyanuratringsstruktur.

Det er allerede kjent å fremstille skumformige polymerer som er karakterisert ved tilstedeværelsen i disse av et flertall av uretanger og som vanligvis betegnes som polyuretanskum. Slike skum fremstilles vanligvis ved at man lar et organisk polyisocyanat reagere med en polymer polyol i nærvær av et gass-utviklende middel. Det er også kjent å polymerisere organiske polyisocyanater under dannelse av polymere polyisocyanater som inneholder en isocyanuratringsstruktur og å anvende produktene sammen med monomere polyisocyanater ved fremstillingen av polyuretanskum.

122952

2

Oppfinnelsen tilveiebringer en fremgangsmåte for fremstilling av stiv skumplast med god høytemperatur- og brannbestandighet, og fremgangsmåten er karakterisert ved at man sammenblander a) et enkelt organisk polyisocyanat, b) en i og for seg kjent katalysator for polymerisering av polyisocyanatmolekylene til forbindelser med isocyanuratringsstruktur, c) som esemiddel: vann og/eller en inert lavtkokende væske og eventuelt d) en lavmolekylær hydroksyforbindelse hvis molekylvekt ikke overstiger 300 i en slik mengde at den, sammen med det eventuelt tilstedeværende vann, vil reagere med inntil 60% av polyisocyanatets isocyanatgrupper.

De enkle organiske polyisocyanater som kan anvendes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, omfatter monomere organiske polyisocyanater som eventuelt kan være forbundet med polyisocyanater av en polymer natur som kan dannes under fremstillingen av nevnte monomere polyisocyanater og som ofte er til stede i råproduktene. Således kan f.eks. diarylmetandiisocyanater være forbundet eller brukes sammen med varierende mengder av polymetylen-polyfenylpolyisocyanater. Andre polyisocyanater som kan anvendes, omfatter de enkle reaksjonsprodukter som fås ved å la et overskudd av et monomert polyisocyanat reagere med en monomer polyol eller en blanding av polyoler. Mer komplekse isocyanatforbindelser som f.eks. de såkalte forpolymerer som fås ved at monomere polyisocyanater omsettes med polyester- eller polyeterpolyoler ansees ikke som enkle organiske polyisocyanater for foreliggende oppfinnelses formål.

Eksempler på egnede organiske polyisocyanater for bruk ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen omfatter tolylen-2,4-diisocyanat, tolylen-2,6-diisocyanat, difenylmetan-4,4'-diisocyanat, 3-metyldifenylmetan-4,4'-diisocyanat, 1,1-bis(4-isocyanatfenyl)-cykloheksan, m- og p-fenylene-diisocyanater, klorfenylene-2,4-diisocyanat, naftalen-1,5-diisocyanat, difenyl-4,4'-diisocyanat, 3,3'-dimetyldifenyl-4,4'-diisocyanat og difenyleter-4,4'-diisocyanat. Triisocyanater som kan anvendes, omfatter difenyleter-2,4,4'-triisocyanat. Polyisocyanatene kan anvendes enten i rå form eller i rensert form. Eksempler på andre egnede organiske polyisocyanater omfatter reaksjonsproduktene av et overskudd av et diisocyanat med en flerverdige alkohol som f.

eks. trimetylolpropan. Blandinger av polyisocyanater kan anvendes. Eksempler på særlig egnete polyisocyanater omfatter de rå diisocyanatdiarylmeter-produkter som fåes ved fosgenering av rå diaminodiarylmeter som på sin side igjen fremstilles ved reaksjonen av aromatiske aminer, f.eks. anilin og toluidiner eller blandinger av slike aminer, med formaldehyd. Reaksjonsproduktene av aromatiske aminer med formaldehyd inneholder diaminodiarylmeter og også polyfenylpolyaminer med en funksjonalitet større enn to. Disse omfatter særlig triaminer, men også polyaminer med høyere molekylvekt. De forhold i hvilke de forskjellige polyaminer er til stede i råproduktet beror for en stor utstrekning på utgangsforholdet mellom aromatisk amin og formaldehyd. For å fremstille et utgangsdiaminodiarylmeter som er egnet for bruk ved fremstillingen av et polyisocyanat for bruk ved foreliggende oppfinnelse, foretrekkes det at molforholdet aromatisk amin til formaldehyd er mellom 4:1 og 1,2:1 og fortrinnsvis mellom 2,5:1 og 1,5:1. Det kan også anvendes rå polyisocyanater av denne type hvorfra en del av difunksjonelt materiale er blitt fjernet enten som diamin før fosgeneringen eller som diisocyanat etterpå.

Ved fosgeneringen av det rå diaminoarylmeter, omdannes diaminene, triaminene og høyere polyaminer til de tilsvarende diisocyanater, triisocyanater og polyisocyanater. Selv om mengdene av de forskjellige bestanddeler i det rå diisocyanatprodukt for en stor del påvirkes av mengden av de forskjellige aminer som er til stede i det rå diamin, er det også mulig at det finner sted bireaksjoner under fosgeneringsprosessen hvilket resulterer i økede mengder av høy funksjonalitet og bestanddeler med høy molekylvekt. For bruk ved fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse skal de rå diisocyanatprodukter hensiktsmessig ha viskositeter i området fra 50 til 5000 centipoise og fortrinnsvis fra 200 til 1000 cP ved 25°C.

De rå diisocyanatdiarylmeterprodukter som anvendes ved foreliggende fremgangsmåte, medfører innlysende økonomiske fordeler sammenliknet med rene diisocyanater. Dessuten har det i mange tilfeller vist seg å være teknisk fordelaktig å anvende de rå produkter sammenliknet med rene diisocyanater som f.eks. destillert diisocyanatdifenylmeter. Skumdannelsesstrinnet forårsaker særlig mindre vanskeligheter når de rå utgangsprodukter anvendes, idet det foreligger en mindre tendens til at gass skal gå tapt fra reaksjonsblandingen med den herved resulterende

dannelse av tette eller uregelmessige produkter. Disse fordeler oppnåes i særlig grad ved anvendelse av rå diisocyanatdiarylmentanprodukter som inneholder fra 5 til 70 vektprosent polyisocyanater med en funksjonalitet større enn to, men det er særlig fordelaktig å anvende produkter som inneholder fra 20 til 60 % av slike polyisocyanater.

Det er under tiden fordelaktig å anvende organiske polyisocyanater som ikke har et særlig høyt hydrolyserbart klorinnhold. For å redusere det hydrolyserbare klorinnhold i rå polyisocyanater kan de behandles med kalk eller andre svakt basiske materialer, eller de kan alternativt opphetes ved temperaturer mellom 150 og 220°C mens det føres en strøm av inert gass gjennom væsken for å medvirke til fjernelsen av hydrogenklorid. En slik behandling reduserer ikke bare det hydrolyserbare klorinnhold, og følgelig mengden av katalysator som må anvendes ved det påfølgende skumningstrinn, men resulterer også i en viss polymerisering av isocyanatet hvilket foranlediger dannelsen av et produkt med høyere viskositet. Slike produkter er under tiden fordelaktige ved at de gir skumblandinger som er mindre tilbøyelige til å bryte sammen.

Katalysatorer som påskynder eller begunstiger polymeriseringen av isocyanatdannende produkter som inneholder en isocyanatringstruktur, er omfattende beskrevet i teknikken, f.eks. i de britiske patenter 809 809, 837 120 og 856 372.

Egnete katalysatorer omfatter sterke baser, som f.eks. kvartære ammoniumhydroksyder, f.eks. benzyltrimetylammoniumhydroksyd, alkalimetallhydroksyder, f.eks. kaliumhydroksyd og alkalimetallalkoksyder, f.eks. natriummetoksyd. Andre passende katalysatorer omfatter materialer av mer svakt basisk natur, som f.eks. alkalimetallsalter av karboksylsyrer, f.eks. natriumacetat, kaliumacetat, kalium-2-etylheksoat, kaliumadipat og natriumbenzoat, visse tertiære aminer, f.eks. N-alkyletyleniminer og tris-3-dimetylamino-propyl-heksahydro-s-triazin og kaliumftalimid. Andre passende katalysatorer omfatter ikke-basiske metallsalter av karboksylsyrer, f.eks. blyoktoat. I mange tilfeller er det fordelaktig i forbindelse med de ovennevnte katalysatorer å anvende stoffer som ikke i seg selv er i stand til å polymerisere isocyanater i noen vesentlig utstrekning. Slike stoffer omfatter majoriteten av alifatiske tertiære aminer, f.eks. 1,4-diazabicyklo[2,2,2]-oktan og N,N-dimetylbenzylamin, visse organiske metallforbindelser, f.eks. tinn-II-oktoat og dibutyltinn-

dilaurat og epoksyder, f.eks. propylenoksyd, fenylglycidyleter, og diglycidyleteren av 2,2-bis-4-hydroksyfenylpropan. Visse tertiære aminer, f.eks. 1,4-diazabicyklo- $\left[2,2,2\right]$ oktan og N,N-dimetylcykloheksylamin vil oppføre seg som katalysatorer for polymeriseringen av isocyanter i nærvær av epoksyder. Mange av disse stoffer, f.eks. tertiære aminer og tinnforbindelsene, er naturligvis alminnelige kjent som katalysatorer for reaksjonen mellom isocyanater og hydroksyforbindelser.

Den mest hensiktsmessige mengde som bør anvendes av katalysatoren, beror i meget stor utstrekning på effektiviteten av den spesielle katalysator. Generelt har det vist seg hensiktsmessig å anvende fra 0,1 til 5, mer vanlig fra 0,5 til 5 og fortrinnsvis fra 0,5 til 3 vektdeler av katalysatoren for hver 100 vektdeler av organisk polyisocyanat.

Esemidler som kan anvendes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, omfatter vann som reagerer med isocyanatgrupper under dannelse av karbondioksyd. Mengden av vann som kan anvendes på hensiktsmessig måte er fra 0,1 til 2 % basert på vekten av polyisocyanat. Større mengder av vann kan anvendes hvis det ønskes, men fortrinnsvis ikke hvor termisk stabilitet eller termiske isoleringsegenskaper er av særlig betydning. Da vann er en aktiv hydrogenholdig forbindelse, må den mengde som brukes, tas i betraktning når man bestemmer mengden av polyisocyanat som skal brukes.

Andre esemidler som kan anvendes, omfatter inerte væsker med lavt kokepunkt, som fordamper under innvirkningen av den eksoterme polymeriseringsreaksjon.

Passende væsker med lavt kokepunkt er væsker som er inerte like overfor det organiske polyisocyanat og som har kokepunkter ikke overskridende  $100^{\circ}\text{C}$  ved atmosfæretrykk og fortrinnsvis mellom  $-40$  og  $50^{\circ}\text{C}$ . Eksempler på slike væsker er halogenerte hydrokarboner, f.eks. metylenklorid, etylenklorid, vinylidenklorid, triklormonofluormetan, diklordifluormetan, diklormonofluormetan, monoklordifluormetan, diklortetrafluoretan, 1,1,2-triklor-1,2,2-trifluoretan, dibromfluormetan og monobromtrifluoretan. Blandinger av disse væsker med lavt kokepunkt med hverandre og/eller med andre substituerte eller usubstituerte hydrokarboner kan også anvendes.

Den mest hensiktsmessige mengde av væske med lavt kokepunkt som skal anvendes, beror på den ønskete skumtett-

het som man vil oppnå og også på tilstedeværelsen eller ikke tilstedeværelsen av vann som et esemiddel. Mengder av fra 5 til 40 vektdeler for hver 100 vektdeler av organisk polyisocyanat har generelt vist seg å gi de mest tilfredsstillende resultater.

Det kan også eventuelt innføres i reaksjonsblandingen en hydroksyforbindelse med en molekylvekt som ikke overskrider 300. Denne kan være en énverdig alkohol, f.eks. etanol eller n-butanol eller en flerverdig fenol, f.eks. fenol, kresoler eller xylenoler, men fortrinnsvis er den en polyhydroksyforbindelse, f.eks. etylenglykol, dietylenglykol, 1,4-butandiol, glycerol, trimetylolpropan, trietanolamin eller resorcinol og reaksjonsproduktene med molekylvekter som ikke overskrider 300, av slike polyhydroksyforbindelser med alkylenoksyder, som f.eks. etylenoksyd eller propylenoksyd. Mengden av hydroksyforbindelse når en slik anvendes, skal være tilstrekkelig, sammen med eventuelt andre aktivt hydrogenholdige materialer som er til stede i reaksjonsblandingen, særlig vann, til å reagere med ikke mer enn 60% av isocyanatgruppene som er til stede i polyisocyanatet ved starten av reaksjonen. Vanligvis kan opp til 20 vektdeler av hydroksyforbindelsen anvendes for hver 100 vektdeler polyisocyanat. Generelt vil en økning av mengden av hydroksyforbindelsen som anvendes, forenkle skumningsprosessen, men vil ha en tendens til å redusere stivheten og skumproduktets termiske stabilitet. Den mest egnede mengde som skal anvendes i hvert enkelt spesielt tilfelle, kan lett finnes ved forsøk. Selv om skumprodukter kan fremstilles uten anvendelse av en hydroksyforbindelse i det hele tatt, så er det generelt å foretrekke å anvende en mengde av hydroksyforbindelsen som er tilstrekkelig til, sammen med eventuelt tilstedeværende vann å reagere med fra 10 til 40% av isocyanatgruppene som fra først av er til stede i polyisocyanatet. Når en hydroksyforbindelse anvendes, er det fordelaktig for å fremstille skum med maksimal stivhet og termisk stabilitet at molekylvekten av hydroksyforbindelsen ikke overskrider 250.

Aktivt hydrogenholdige materialer som kan være til stede i reaksjonsblandingen i tillegg til hydroksyforbindelsen med en molekylvekt som ikke overstiger 300, er slike som konvensjonelt kan være til stede i polyuretanskum-dannende reaksjonsblandinger. I denne forbindelse skal vann nevnes spesielt, idet dette kan være til stede som esemiddel, og aktivt

hydrogenholdige overflateaktive materialer, f.eks. oksyetylerede alkoholer og fenoler.

Reaksjonsblandingen kan inneholde overflateaktive midler som kan tjene til å medvirke til homogeniseringen av bestanddelene, og i enkelte tilfeller til å regulere cellestrukturen i det skumformete produkt. Passende midler omfatter siloksan-oksyalen-kopolymerer og andre organopolysiloksanvæsker, oksyetylerede alkylfenoler, oksyetylerede fettalkoholer og blokk-kopolymerer av etylen- og propylenoksyder.

Det er også fordelaktig å innføre et mykningsmiddel i den skumdannende reaksjonsblanding for å redusere enhver tendens til at produktene blir sprø. Vanlige mykningsmidler kan anvendes, men det er særlig hensiktsmessig å anvende slike midler som inneholder fosfor- og/eller halogenatomer og som her ved øker de skumformete produkters flammemotstandsevne. Slike midler omfatter trikresylfosfat, tris-2-kloretylfosfat, triklorpropylfosfat og tris-2,3-dibrompropylfosfat.

Fyllstoffer kan også innføres i den skumdannende reaksjonsblanding. Hensiktsmessige fyllstoffer omfatter bariumsulfat, kalk, asbest, kiseltsyre, kalsiumsilikat, aluminiumoksyd, polyvinylklorid, polyvinylidenklorid og fiberaktive materialer som f.eks. nylon og polyetylentereftalatfibre.

Andre nyttige tilsetningsstoffer omfatter antioksydanter, f.eks. flerverdige fenoler, substituerte énverdige fenoler, polyfenoler, sulfider, ditiokarbamater, dialkylditiofosfater, fosfitter, tiofosfitter, aromatiske aminer og tetraalkyltiuramdisulfider.

Det er også undertiden fordelaktig å innføre en termoplastisk filmdannende polymer med høy molekylvekt i den skumdannende reaksjonsblanding for at den kan medvirke til fastholdelse av den gass som dannes ved fordampning av væsken med lavt kokepunkt. Etylcellulose er særlig effektiv, men andre polymerer som kan anvendes omfatter andre celluloseetere, f.eks. metylcellulose, benzylcellulose, metylhydroksypropylcellulose og etylhydroksyetylcellulose, celluloseestere, f.eks. celluloseacetat/butytrat, polyvinylklorid, delvis hydrolysert polyvinylacetat, vinylklorid/vinylacetat-kopolymerer, polystyren og akrylat- og metakrylatpolymerer og kopolymerer. Den termoplastiske filmdannende polymer med høy molekylvekt kan innføres i reaksjonsblandingen i form av en dispersjon eller oppløsning i det organiske

122952

8

polyisocyanat eller et annet passende flytende medium. Opp til 10 vektdeler av den filmdannende polymer for hver 100 vektdeler av organisk polyisocyanat kan anvendes, men det foretrekkes å anvende fra 1 til 5 deler.

Ved utførelsen av fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse kan reaksjonsblandingsbestanddelene blandes sammen på en hvilken som helst hensiktsmessig måte som vil sikre en hurtig og jevn blanding av stoffene. Således kan bestanddelene blandes chargevis eller på en kontinuerlig måte under anvendelse av vanlige tilførings- eller utsprøytningsapparater. De forskjellige komponenter kan tilføres særskilt til blandingsinnretningen, eller alternativt kan på forhånd fremstilte blandinger av innbyrdes inerte bestanddeler anvendes for å redusere antallet av komponentstrømmer som det er nødvendig å blande i det avsluttende arbeidstrinn. Det er særlig hensiktsmessig å anvende et tostrømssystem, i hvilket én strøm omfatter polyolen med en molekylvekt ikke overskridende 300 og polymeriseringskatalysatoren, mens den annen strøm omfatter det organiske polyisocyanat. Når vann anvendes som esemiddel, innføres det sammen med polyolen. Inerte flyktige esemidler kan innføres enten med polyolen eller med polyisocyanatet. Andre midler som kan anvendes, f.eks. overflateaktive midler og ildsikringsmidler, kan innføres i polyolblandingen eller i polyisocyanatet så fremt de ikke reagerer med dette. Det er særlig fordelaktig når det anvendes en to-strømsblanding å anvende som polymeriseringskatalysator en basisk metallforbindelse av den type som er beskrevet foran, enten alene eller i blanding med et tertiært amin. Således kan anvendes blandinger av en polyol med kaliumacetat og et tertiært amin og andre eventuelt ønskete tilsetningsstoffer som har en tilstrekkelig stabilitet til å kunne lagres i 48 timer eller lenger før blandingen med polyisocyanatet i skumdannelsesstrinnet.

Det er i enkelte tilfeller fordelaktig for å produsere skum med de mest ønskete egenskaper at skumdannelsen finner sted i opphetete former og at skummet utsettes for en ettermodning ved forhøyet temperatur, f.eks. 1-2 timer ved en temperatur av ca. 100°C.

Hvis blandingen av flyktige esemidler har et kokepunkt under romtemperatur, kan det være hensiktsmessig å fremstille blandingen av bestanddelene under trykk. Ved uttøm-



ningen fra blandingskammeret oppnåes ekspansjonen delvis ved fordampning av esemidlene etterfulgt av en ytterligere ekspansjon i en form idet blandingen tilslutt herdes.

De stive polymere skumprodukter som fremstilles ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, har utmerkete høytemperaturregenskaper og er således særlig egnet for anvendelse i slike tilfeller hvor denne egenskap kan utnyttes fullt ut. Særlig er skumproduktene karakterisert ved en fremragende motstandsevne like overfor deformering ved høye temperaturer, f.eks. temperaturer i området av fra 100 til 250°C, og også ved en sterkt øket motstandsevne like overfor forbrenning selv når det ikke er innført noe flamme-sikrende tilsetningsstoff. Mange skumprodukter som er fremstillet ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, kan således faktisk graderes som klasse 1 i "Surface spread of flame" -forsøket som er angitt i British Standard 476, del 1: 1953 (Fire Tests on Building Materials and Structure). Et godt polyuretanstivt skum graderes vanligvis som klasse 4 ved dette forsøk.

Produktene som fremstilles i henhold til foreliggende oppfinnelse, er særlig egnet som isolasjonsmaterialer og som byggekomponenter o.l., særlig hvor det er sannsynlig at de utsettes for høye temperaturer og/eller ild. For strukturelle formål kan skumproduktene anvendes i form av laminater med andre materialer som f.eks. hårde bygningsplater, asbest, gipsplater eller papir.

Oppfinnelsen skal klargjøres nærmere i forbindelse med de etterfølgende eksempler, hvor alle deler er basert på vekt.

#### Eksempel 1

30 deler destillert difenylmetan-4,4'-diisocyanat blandes med 7 deler etylendiklorid, 0,2 del av en siloksanoksyalkylenkopolymer og 0,5 del tris(3-dimetylaminopropyl)heksahydro-s-triazin. Blandingen reagerer slik at det dannes et hårdt, grovt skum med lav brennbarhet.

#### Eksempel 2

30 deler destillert difenylmetan-4,4'-diisocyanat blandes med 8,6 deler av en 10 % oppløsning av etylcellulose i metylenklorid, 0,3 del av en siloksanoksyalkylenkopolymer, 0,5 del av diglycidyleteren av 2,2-bis(4-hydroksyfenyl)propan og 0,5 del tris(3-dimetylaminopropyl)-heksahydro-s-triazin. Blandin-

gen reagerer slik at det dannes et temmelig grovt, stivt skum med lav egenvekt.

#### Eksempel 3

30 deler av et rått difenylmetandiisocyanat-produkt som tidligere var blitt behandlet med kalk for å redusere det hydrolyserbare klorinnhold til under 0,2 %, blandes med 4 deler etylendiklorid, 2 deler n-butanol, 0,3 del av en siloksan-oksyalkylenkopolymer, 0,5 del av diglycidyleteren av 2,2-bis(4-hydroksyfenyl)propan og 0,5 del tris(3-dimetylamino-propyl)heksahydro-s-triazin. Blandingen reagerer slik at det dannes et hårdt, fin-poret skum med en tetthet av ca. 160 g/liter. Skummet blir ikke mykt eller utsatt for formforandringer når det opphetes ved 200°C i 1 time, og det er vanskelig brennbart.

#### Eksempel 4

Fremgangsmåten etter eksempel 3 gjentas, men de 4 deler etylendiklorid erstattes med 6 deler triklorfluormetan og mengden av n-butanol økes til 4 deler. Skummet som fåes, er fin-poret og har en tetthet av ca. 40 g/liter. Skummet utsettes ikke for uheldige formforandringer blir heller ikke mykt ved 200°C.

#### Eksempel 5

Eksempel 4 gjentas under anvendelse av rått diisocyanatdifenylmetan, som er blitt opphetet ved 180-190°C i en strøm av nitrogen i 20 timer. Isocyanatinnholdet reduseres herved fra 86,4 til 80,0 % av den teoretiske mengde for diisocyanatdifenylmetan, og det hydrolyserbare klor fra 0,4 til 0,17 %. Skumproduktet likner det som man fikk i henhold til eksempel 4.

#### Eksempel 6

Eksempel 5 gjentas, men n-butanolen erstattes med 1 del etanol. Skummet som man får, er fin-poret, men temmelig sprøtt.

#### Eksempel 7

Eksempel 5 gjentas, idet n-butanolen erstattes med 2 deler fenol. Det fåes et meget fin-poret, temmelig sprøtt skum.

#### Eksempel 8

Det fremstilles et skum fra 30 deler varmebehandlet rått diisocyanatdifenylmetan, 6 deler triklorfluormetan, 2 deler butan-1,4-diol, 0,3 del av en siloksan-oksyalkylenkopolymer, 0,5 del tris(3-dimetylamino-propyl)-heksahydro-s-triazin og 0,5 del av diglycidyleteren av 2,2-bis(4-hydroksyfenyl)propan.

Skummet er fin-poret og bare svakt sprøtt og utsettes bare for en ubetydelig formforandring når det opphetes i 2 timer ved 250°C.

Eksempel 9

Det fremstilles et skum fra 30 deler av varmebehandlet rått difenylmetandiisocyanat med et isocyanatinnhold av 82,8 % av teorien for diisocyanatdifenylmetan og et hydrolyserbart klorinnhold av 0,19 %, 6 deler triklorfluormetan, 2 deler 1,2,6-heksantriol, 0,3 del av en siloksan-oksyalkylenkopolymer, 0,3 del av diglycidyleteren av 2,2-bis-(4-hydroksyfenyl)propan og 0,5 del tris(3-metylaminopropyl)heksahydro-s-triazin. Skummet er fin-poret og stivt.

Eksempel 10

Det fremstilles et skum fra 100 deler av isocyanatet som ble anvendt i eksempel 9, 20 deler triklorfluormetan, 1 del av en siloksan-oksyalkylenkopolymer, 10 deler butan-1,4-diol, 1 del av diglycidyleteren av 2,2-bis(4-hydroksyfenyl)propan, 1 del N,N-dimetylcykloheksylamin og 0,5 del blyoktoat. Skummet er fin-poret og har en tetthet av 29 g/liter.

Eksempel 11.

Det ble fremstillet en serie av skum under anvendelse av følgende resept, under tilsetning av de mengder av metallforbindelse som er anført nedenfor:

30 deler av varme-behandlet rått difenylmetandiisocyanat, 6 deler triklorfluormetan, 0,3 del siloksan-oksyalkylenkopolymer, 2 deler butan-1,4-diol, 0,5 del dimetylcykloheksylamin og 1 del av diglycidyleteren av 2,2-bis(4-hydroksyfenyl)propan.

Tilsatte metallforbindelser

- (a) 2 deler nikkeloktoat
- (b) 4 deler av en oppløsning av kalsiumnaftenat i white spirit og som inneholder 4 % kalsium
- (c) 2 deler sinkoktoat
- (d) 2 deler zirkoniumisooktylat
- (e) 2 deler aluminiumisooktylat
- (f) 2 deler av kvikksølvsaltet av en blanding C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> fettsyrer.

Skummet er stivt og har lav tetthet.

Eksempel 12

Det ble fremstillet et skum som angitt i eksempel 11, men istedenfor å anvende metallforbindelsen ble det anvendt 1 del av en 40 % vandig oppløsning av benzyltrimetylammo-

niiumhydroksyd. Skummet har god struktur og lav tetthet.

Eksempel 13

Det ble fremstillet et skum fra 30 deler varmebehandlet rått difenylmetandiisocyanat, 6 deler triklorfluormetan, 0,3 del av en siloksan-oksyalkylenkopolymer, 0,5 del dimetylcykloheksylamin og en oppløsning av 1 del natriumheksylenglykolborat i 2 deler butan-1,4-diol. Skummet er fin-poret, og det herder hurtig.

Eksempel 14

Det ble fremstillet et skum fra 30 deler av en 80:20 blanding av 2,4- og 2,6-tolylendiisocyanater, 0,3 del av en siloksan-oksyalkylenkopolymer, 2 deler butan-1,4-diol, 6 deler triklorfluormetan, 0,2 del dimetylcykloheksylamin og 0,5 del blyoktoat. Skummet som fremstilles er grovt og har høy tetthet.

Eksempel 15

30 deler av et reaksjonsprodukt av en 80:20 blanding av tolylen 2,4- og 2,6-diisocyanater med trimetylolpropan og dietylenglykol, med et isocyanatinnhold av 36,7 %, blandes med 2 deler butan-1,4-diol, 0,3 del av en siloksan-oksyalkylenkopolymer, 1 del av diglycidyleteren av 2,2-bis(4-hydroksyfenyl)propan, 6 deler triklorfluormetan, 0,5 del av dimetylcykloheksylamin og 0,5 deler blyoktoat. Blandingen danner et fargeløst, finporet, stivt skum.

Eksempel 16

Det ble fremstillet et fin-poret stivt skum ved å blande følgende materialer:

33,5 deler av varme-behandlet rått difenylmetandiisocyanat, 6 deler triklorfluormetan, 2 deler butan-1,4-diol, 1,65 deler av en 33 % oppløsning av diazabicyklooktan i dipropylenglykol, 0,33 del propylenoksyd og 0,3 del av en siloksan-oksyalkylenkopolymer.

Eksempel 17

Det ble fremstillet et fin-poret stivt skum ved å blande sammen følgende bestanddeler:

30 deler av et rått diisocyanatdifenylmetanprodukt, 1 del av diglycidyleteren av 2,2-bis(4-hydroksyfenyl)propan, 7 deler triklorfluormetan, 1,5 deler oksyetylert polypropylenglykol med molekylvekt 1900 og som inneholdt ca. 10 vektprosent av bundet etylenoksyd, 2 deler butan-1,4-diol, 0,5 del dimetylcykloheksylamin og 0,25 del blyoktoat.

Eksempel 18

En oppløsning av kalium-2-etylheksoat i 1,4-butandiol fremstilles ved å oppløse 29 deler kaliumhydroksyd i 490 deler diol, etterfulgt av nøytralisering med 72 deler 2-etylkapronsyre. Et fin-poret stivt skum fremstilles ved å blande 2,4 deler av ovennevnte oppløsning med 30 deler av et rått diisocyanatdifenylmetan-produkt, 7 deler triklorfluormetan, 1,5 deler oksyetylert polypropylenglykol (som i eksempel 17) og 0,3 del tris-3-dimetylaminopropylheksahydro-s-triazin.

Eksempel 19

Det ble fremstillet et skum ved å blande sammen følgende bestanddeler:

30 deler av et rått tolylendiisocyanat-produkt som inneholdt 72 % tolylendiisocyanat, 11 deler triklorfluormetan, 1 del av diglycidyleteren av 2,2-bis(4-hydroksyfenyl)propan, 0,25 del blyoktoat, 0,5 del dimetylcykloheksylamin, 0,7 del av en siloksan-oksyalkylenkopolymer og en oppløsning av 0,2 del kaliumacetat i 2 deler butan-1,4-diol. Skummet er stivt og fin-poret, men noe sprøtt. Sprøheten reduseres betraktelig ved å opphete skummet i 4 timer ved 100°C.

Eksempel 20

Det fremstilles et stivt skum ved å blande 30 deler av et rått difenylmetandiisocyanat-produkt med 6 deler triklorfluormetan, 2 deler trietanolinamin, 1 del av diglycidyleteren av 2,2-bis(4-hydroksyfenyl)propan, 0,5 del blyoktoat, 0,5 del dimetylbenzylamin og 0,3 del av en siloksan-oksyalkylenkopolymer.

Eksempel 21

Det fremstilles et stivt skum ved å blande 30 deler 1,1-bis(4-isocyanatfenyl)cykloheksan, 6 deler triklorfluormetan, 2 deler butan-1,4-diol, 0,25 del blyoktoat, 0,5 del dimetylbenzylamin, 1 del av diglycidyleteren av 2,2-bis(4-hydroksyfenyl)propan og 0,3 del av en siloksan-oksyalkylenkopolymer.

Eksempel 22

0,7 del kaliumacetat oppløses i 6,7 deler butan-1,4-diol ved oppvarming og oppløsningen blandes med 1 del dimetylcykloheksylamin, 10 deler tris-8-kloretylfosfat, 2 deler siloksan-oksyalkylenkopolymer og 0,2 del vann. 7 deler av oppløsningen som man får på denne måte, blandes med 30 deler av et diisocyanatdifenylmetan-produkt og 7 deler triklorfluormetan slik at det dannes et fin-poret, stivt skum med lav egenvekt. Det gjenvæ-

rende av oppløsningen lagres i 48 timer ved romtemperatur. Den forblir klar, og når den anvendes for å fremstille et skum som angitt ovenfor, får man et skum med liknende egenskaper. I motsetning hertil er en blanding fremstilt fra 6,7 deler butan-1,4-diol, 0,5 del blyoktoat, 1 del dimetylbenzylamin, 10 deler tris- $\beta$ -kloretylfosfat og 2 deler av en siloksan-oksyalkylenkopolymer bare stabil i en begrenset periode, hvoretter utfelling av fast stoff begynner.

Eksempel 23.

En blanding omfattende 100 deler av et rått diisocyanat-difenylmetan-produkt, 10 deler triklorfluormetan og 2 deler av en siloksan-oksyalkylenpolymer blandes kontinuerlig med en blanding omfattende 1 del oksypropylert trietanolamin med et hydroksyltall på 530 mg KOH/g, 6,7 deler 1,4-butandiol, 0,1 del trietanolamin, 0,5 del blyoktoat, 0,5 del av et alkylfenoletylenoksydkondensat, 1 del N,N-dimetylbenzylamin, 10 deler tris- $\beta$ -kloretylfosfat, 3 deler av diglycidyleteren av 2,2-bis(4-hydroksyfenyl)propan og 1 del av en siloksan-oksyalkylenkopolymer. En tilstrekkelig mengde av blandingen innføres i en form, oppvarmet til 40°C, med indre dimensjoner 56 cm x 7,5 cm slik at det dannes et skum med en tetthet av 40 g/liter. Etter at oppskumningen er ferdig opphetes formen og innholdet i 2 timer ved 100°C. Når produktet prøves i henhold til britisk standard 475, del 1, 1953, graderes skummet som klasse 1.

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåte for fremstilling av stiv skumplast med god høytemperatur - og brannbestandighet, k a r a k t e r i s e r t v e d at man sammenblander:
  - a) et enkelt organisk polyisocyanat,
  - b) en i og for seg kjent katalysator for polymerisering av polyisocyanatmolekylene til forbindelser med isocyanuratringstruktur,
  - c) som esemiddel: vann og/eller en inert lavtkokende væske og eventuelt
  - d) en lavmolekylær hydroksyforbindelse hvis molekylvekt ikke overstiger 300 i en slik mengde at den, sammen med det eventuelt tilstede værende vann, vil reagere med inntil 60% av polyisocyanatets isocyanatgrupper .

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at polyisocyanatet er et rått diisocyanatdiarylm~~etan~~-produkt oppnådd ved fosgenering av et rått diaminodiarylm~~etan~~.

3. Fremgangsmåte som angitt i et av de foregående krav, karakterisert ved at mengden av hydroksyforbindelse som anvendes er tilstrekkelig til, sammen med eventuelt tilstedeværende vann, å reagere med fra 10 til 40 vekt% av polyisocyanatets isocyanatgrupper.

Anførte publikasjoner:

Britisk patent nr. 920.080, 927.173, 949.253, 809.809  
Tysk utl.skrift nr. 1.022.789  
Us patent nr. 2.993.870