DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

# PATENTSCHRIFT 140 751

**Ausschließungspatent**
Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

| | | | | Int. Cl.[3] |
|---|---|---|---|---|
| (11) | 140 751 | (44) | 26.03.80 | 3(51) C 08 G 18/14 |
| (21) | AP C 08 G / 210 276 | (22) | 05.10.77 | |
| (31) | 729 899 | (32) | 06.10.76 | (33) US |

(71) siehe (73)

(72) Lockwood, Robert J.; McLaughlin, Alexander; Reymore jr., Harold E., US

(73) The Upjohn Company, Kalamazoo, US

(74) Patentanwaltsbüro Berlin, 113 Berlin, Frankfurter Allee 286

(54) Verfahren zur Herstellung eines zelligen Polymeren

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines zelligen Polymeren mit wiederkehrenden Isocyanurateinheiten mittels eines Katalysatorsystems, das eine hervorragende Schaumbildungsreaktion und Anstiegseigenschaft zeigt. Aufgabe der Erfindung ist es, solche Katalysatorbestandteile einzusetzen, die es ermöglichen, mit nur zwei Reaktionsteilnehmerströmen zu arbeiten. Erfindungsgemäß wird als ein Katalysatorbestandteil ein Hydroxyalkyltrialkylammoniumcarboxylatsalz der Formel eingesetzt. Daneben enthält das Katalysatorsystem ein Glycidsalz und ein Alkalimetallsalz einer Carbonsäure. Zur Herstellung des zelligen Polymers setzt man ein Isocyanat mit einem Treibmittel, einer untergeordneten Menge eines Polyols und dem Katalysatorsystem um.
- Formel -

44 Seiten

(688) Ag 141/78-79 3.

AfEP 2661

# Verfahren zur Herstellung eines zelligen Polymeren

## Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von polymeren Schaumstoffen durch Trimerisierung von Polyisocyanaten zu Polyisocyanuraten.

## Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Hartpolyisocyanuratschaumstoffe hoher Flammbeständigkeit und Hitzebeständigkeit sowie ausgezeichneten thermischen Isoliervermögens sind bekannt. Aus den US-Psen 3 516 950, 3 580 868, 3 620 986, 3 625 872 und 3 725 319 ist es beispielsweise bekannt, Schaumstoffe durch Umsetzen eines organischen Polyisocyanats mit einem Trimerisierungskatalysator in Gegenwart eines Treibmittels und einer untergeordneten Menge (in der Regel weniger als 0,5 Äquivalent pro Äquivalent Polyisocyanat) eines Polyols herzustellen. Aus der US-PS 3 745 133 ist es bekannt, mit einer Cokatalysator-Kombination aus einem Epoxid und einem tertiären Amin zu arbeiten.

Es ist ferner bereits bekannt, daß bestimmte quaternäre Hydroxyalkyl-tertiäre-aminbasen eine katalytische Aktivität für die Bildung von Polyurethanen oder Polyisocyanuraten besitzen (vgl. beispielsweise US-PSen 3 010 963, 3 892 687, B 497 194 (veröffentlicht am 3. Februar 1976) und B 490 946 (veröffentlicht am 17. Februar 1976)).

Es wurde auch bereits erkannt, daß bei der Kombination von Polyurethanbildungsreaktion/Polyisocyanuratbildungsreaktion insbesondere im Hinblick auf die unterscheidlichen Reaktionsgeschwindigkeiten und die Möglichkeiten einer Gesamtgeschwindigkeitssteuerung Schwierigkeiten auftreten. Aus den US-PSen 3 896 052 und 3 903 018 sind Katalysatorkombinationen bekannt, mit deren Hilfe sich diesen Schwierigkeiten begegnen läßt.

Ein besonders schwieriges Katalysatorproblem tritt bei der Herstellung von Polyisocyanuratschaumstoffe enthaltenden plattenförmigen Verbundgebildewerkstoffen auf. Diese Herstellung erfordert ein Schaumstoffanstiegprofil, das durch eine stark verlängerte Cremezeit, einen anschließenden raschen Anstieg und ein rasches Aushärten gekennzeichnet ist. Aus der US-PS 3 896 052 sind Katalysator-Kombinationen bekannt, die diesen Erfordernissen genügen. Die in der US-PS 3 896 052 als optimal beschriebenen Katalysatorgemische erfordern jedoch eine Kombination aus Amid und Glycinsalz in Verbindung mit einem tertiären Amintrimerisierungskatalysator und einer monomeren Epoxidkomponente. Die Reaktionsfähigkeit zwischen den sonstigen Schaumstoffbestandteilen, insbesondere den Aminen und Epoxiden, schließen aus, daß sie vor der tatsächlichen Polymerisationsstufe vorgemischt werden. Folglich müssen der Reaktionszone mindestens drei Reaktionsteilnehmerströme, nämlich ein eigener Polyisocyanatstrom, ein Polyol plus Amin enthaltender Strom und ein den Epoxidbestandteil enthaltender Strom zugeführt werden. Die Mehrzahl der derzeit verfügbaren Vorrichtungen zur Her-

stellung von Schaumstoffverbundgebilden sind jedoch mit lediglich zwei Reaktionsteilnehmerleitungen zur Mischzone ausgestattet.

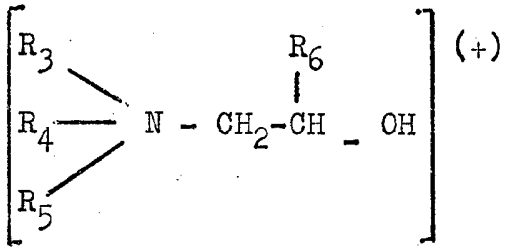
Ziel der Erfindung:

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung von polymeren Schaumstoffen zu schaffen, bei dem ein Katalysatorsystem zur Anwendung gelangt, das eine hervorragende exotherme Schaumbildungsreaktion und Anstiegseigenschaft zeigt.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, für das Verfahren zur Herstellung von polymeren Schaumstoffen ein Katalysatorsystem zu schaffen, mit dem in einfacher Weise eine vorherige Vermischung der Reaktionsteilnehmer in nur zwei Reaktionsteilnehmerströme möglich ist.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß das Katalysatorsystem als einen Bestandteil ein Hydroxylalkyltrialkylammoniumcarboxylatsalz der Formel:

b)  II

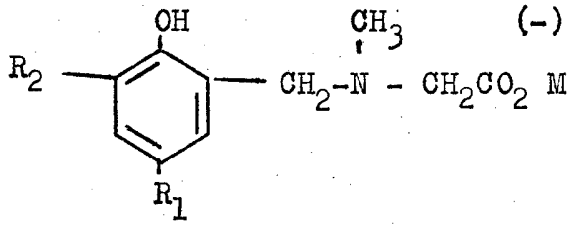
worin bedeuten:

$R_3$, $R_4$ und $R_5$, die gleich oder verschieden sein können, einen Alkylrest mit 1 bis einschließlich 4 Kohlenstoffatomen;

$R_6$ ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis einschließlich 4 Kohlenstoffatomen und

$R_7$ ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis einschließlich 8 Kohlenstoffatomen und in Mengen von 4 bis etwa 63 Mol-% und weiter etwa 11 bis etwa 85 Mol-% eines Glycinsalzes der Formel:

a)



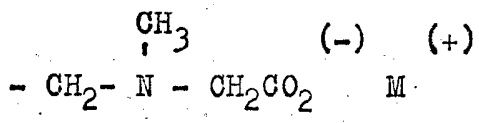
(I)

worin

M für ein Alkalimetall steht,

$R_1$ ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt und

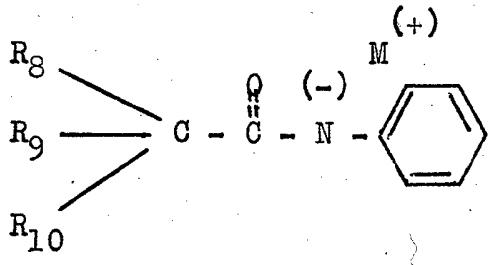
$R_2$ ein Wasserstoffatom oder einen Rest der Formel:



bedeutet;

c) etwa 6 bis etwa 77 Mol-% eines Alkalimetallsalzes, nämlich

(1) eines Amidsalzes der Formel:



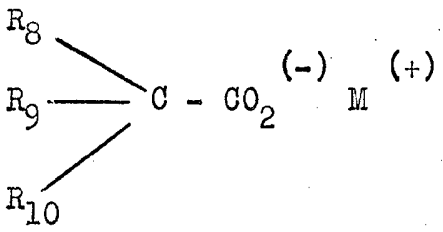
III

worin

M die angegebene Bedeutung besitzt und

$R_8$, $R_9$ und $R_{10}$ die gleich oder verschieden sein können, ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis einschließlich 4 Kohlenstoffatomen derstellen und/oder

(2) eines Carbonsäuresalzes der Formel:



(IV)

worin $R_8$, $R_9$, $R_{10}$ und M die angegebene Bedeutung besitzen,

enthält, und das Katalysatorsystem bei der Polymerisation eines organischen Polyisocyanats in Gegenwart eines Treibmittels und einer untergeordneten Menge eines Polyols zum Polyisocyanurat eingesetzr wird.

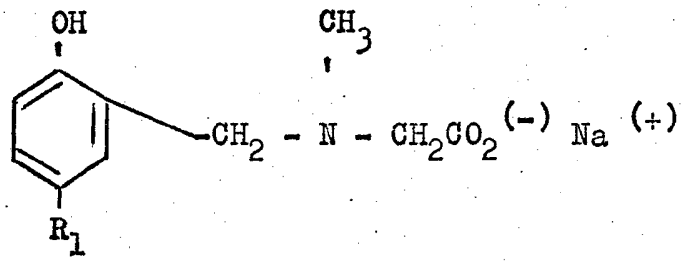
Bei dem Katalysatorsystem ist unter dem Ausdruck "Alkalimetall" Natrium, Kalium und Lithium zu verstehen.

Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind beispielsweise Methyl-, Äthyl-, Propyl- oder Butylreste und deren Isomere. Alkylreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen sind beispielsweise die genannten Alkylreste sowie Pentyl-, Hexyl-, Heptyl- oder Octylreste oder deren Isomere. Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sind die für Alkylreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen angegebenen Alkylreste sowie zusätzlich Monyl-, Decy-, Undecyl- oder Dodecylreste oder deren Isomere.

Die Verwendung von Mischungen beliebiger Salze (a), (b) und (c) fallen ebenfalls unter die Erfindung. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform einer Cokatalysator-Kombination gemäß der Erfindung wird zusammen mit den Bestandteilen (a) und (b) als Bestandteil (c) ein Alkalimetallamidsalz der Formel (III) verwendet. Die einzelnen Bestandteile können miteinander während der Polymerisation des organischen Polyisocyanats zu dem Polyisocyanurat vereinigt, vor der

Polymerisationsreaktion vorgemischt und dann unbestimmte Zeit lang als einzelne Katalysatoreinheit gelagert werden. Auch in diesem Fall verlieren sie ihre Aktivität nicht.

Die Glycinsalze (a) der Formel (I) sind ebenso wie das Verfahren zu ihrer Herstellung aus der US-PS 3 896 052 bekannt. Eine besonders bevorzugte Gruppe von Glycinsalzen (a) entsprechend der Formel:



worin $R_1$ die angegebene Bedeutung besitzt.

Das Glycinsalz (a) wird in der Cokatalysator-Kombination, bezogen auf die Bestandteile (a), (b) und (c) allgemein in einer Menge von etwa 11 bis etwa 85, zweckmäßigerweise von etwa 24 bis etwa 68, vorzugsweise von etwa 35 bis etwa 65 Mol.-% zum Einsatz gebracht. Selbstverständlich können die einzelnen Mengen innerhalb der angegebenen Grenzen variiert werden, solange die restlichen Bestandteile (b) und (c) den gesamten molprozentualen Anteil (a) plus (b) plus (c) auf 100 ergänzen.

Beispiele der erfindungsgemäßen verwendbaren Glycinverbindungen sind:

Natrium-N-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-methyl-N-methyl-glycinat

Natrium-N-(2-hydroxy-5-äthylphenyl)-methyl-N-methyl-glycinat

Natrium-N-(2-hydroxy-5-butylphenyl)-methyl-N-methyl-glycinat



-6.APR.1979*7801184

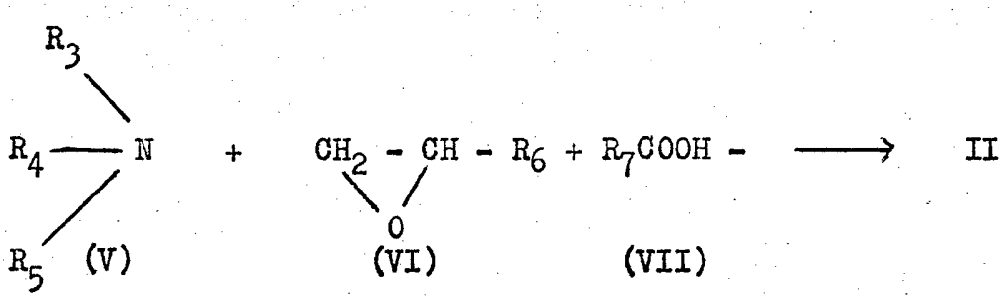
Natrium-N-(2-hydroxy-5-heptylphenyl)-methyl-N-methyl-glycinat
Natrium-N-(2-hydroxy-5-monylphenyl)-methyl-N-methyl-glycinat
Natrium-N-(2-hydroxy-5-didecylphenyl)-methyl-N-methyl-glycinat
Kalium-N-(2-hydroxy-5-nonylphenyl)-methyl-N-methylglycinat
Lithium-N-(2-hydroxy-5-nonylphenyl)-methyl-N-methyl-glycinat
Dinatriumsalz von 2,6-Bis-(N-carboxymethyl-N-methylamino-methyl)-p-äthylphenol und/oder
Dinatriumsalz von 2,6-Bis-(N-carboxymethyl-N-methylamino-methyl)-p-nonylphenol.

Eine bevorzugte Verbindung (a) ist Natrium-N-(2-hydroxy-5-nonylphenyl)-methyl-N-methylglycinat.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Cokatalysator-Kombination wird das Glycinsalz (a) im Kombination mit einem Verdünnungmittel zum Einsatz gebracht. Das Verdünnungsmittel kann aus dem Reaktionslösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch, wie es bei der Herstellung des Glycinsalzes (a) (gemäß der US-PS 3 896 052) verwendet wird, bestehen. Besonders bevorzugte Verdünnungsmittel sind Äthylenglykol, Diäthylenglykol und/oder Polyäthylenglykol eines Molekulargewichtes von 400. Die Konzentration an in dem Verdünnungsmittel gelöstem Glycinsalz ist nicht kritisch, sie kann von etwa 25 bis etwa 75 Gew.-% reichen. Besonders bevorzugtes Lösungs- oder Verdünnungsmittel ist Diäthylenglykol.

Das in einer Cokatalysator-Kombination gemäß der Erfindung verwendbare Hydroxyalkyltrialkylammoniumcarboxylatsalz (b) der Formel (II) läßt sich gemäß der US-PS 3 010 963 herstellen. Andererseits kann es durch bloßes Vereinigen eines geeigneten tertiären Amins der Formel (V),

eines Alkylenoxids der Formel (VI) und einer Carbonsäure der Formel (VII) in einem gegenüber den Reaktionsteilnehmern und dem Reaktionsprodukt der Formel (II) unter den Herstellungsbedingungen inerten Lösungsmittels entsprechend dem folgenden Reaktionsschema:



worin $R_3$, $R_4$, $R_5$, $R_6$ und $R_7$ die angegebene Bedeutung besitzen, hergestellt werden.

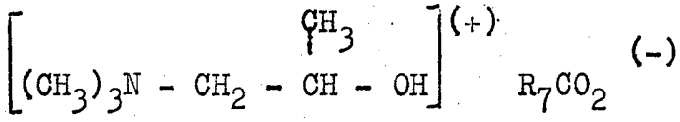
Die Reaktionsteilnehmer können in äquimolaren Mengen zum Einsatz gelangen, zweckmäßigerweise wird jedoch das Amin der Formel (V) in etwa 10 bis etwa 100 molprozentualem Überschuß zum Einsatz gebracht. Die Reaktionsteilnehmer werden miteinander etwa 1 bis etwa 24 h bei einer Temperatur von etwa 5° bis etwa 50°C verrührt. Bei der Umsetzung können sämtliche insbesondere mit den Verbindungen der Formeln (V), (VI) bzw. (VII) unter den angegebenen Bedingungen nicht reagierenden Lösungsmittel zum Einsatz gelangen. Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind Äthylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Diäthylenglykol, Dipropylenglykol und/oder Dibutylenglykol, insbesondere Dipropylenglykol.

Allgemeiner gesagt, wird das Lösungsmittel, in dem das Salz der Formel (II) hergestellt wird, nach beendeter Umsetzung nicht entfernt, d.h. die Lösung wird direkt in der Katalysator-Kombination zum Einsatz gebracht. Ferner kann gegebenenfalls bei der Herstellung einer Verbindung der Formel (II) verwendetes überschüssiges Amin der Formel (V) in der Lösung verbleiben. Vorzugsweise wird jedoch überschüssiges Amin insbesondere durch Erhitzen der Reaktionslösung im Vakuum entfernt.

Gegebenenfalls können in Verbindung mit den genannten Lösungsmitteln entweder während der Herstellung der Verbindung der Formel (II) oder vorzugsweise zur Unterstützung des Inlösungsbringens der Verbindung der Formel (II) Colösungsmittel mitverwendet werden. Typische Colösungsmittel sind Alkohole, wie Methanol, Äthanol, Butanol, Isopropanol und dergleichen, die polare aprotischen Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid und dergleichen, sowie chlorierte Lösungsmittel, wie Chloro-

form, Monofluortrichlormethan und dergleichen, insbesondere Chloroform.

Zu einer besonders bevorzugten Gruppe von Hydroxyalkyltrialkylammoniumcarboxylatsalzen (b) gehören solche der Formel:



worin $R_7$ die angegebene Bedeutung besitzt.

Der Bestandteil (b) wird in einer Cokatalysator-Kombination gemäß der Erfindung, bezogen auf die Bestandteile (a), (b) und (c) in einer Menge von allgemein etwa 4 bis etwa 63, zweckmäßigerweise von etwa 8 bis 46, vorzugsweise von etwa 10 bis etwa 36 Mol-% zum Einsatz gebracht. Ähnlich wie bei dem Bestandteil (a) können die Mengen des Bestandteils (b) innerhalb der angegebenen Grenzen beliebig variiert werden, sofern die gesamtmolprozentuale Menge (a) plus (b) plus (c) 100 beträgt.

Beispiele für Bestandteile (b) sind:

2-Hydroxyähtyltrimethylammoniumformiat
2-Hydroxyäthyltriähtylammoniumformiat
2-Hydroxyäthyltributylammoniumformiat
2-Hydroxyäthyldiäthylmethylammoniumformiat
2-Hydroxyäthyldipropylmethylammoniumformiat
2-Hydroxypropyltrimethylammoniumformiat
2-Hydroxypropyltrimethylammoniumacetat
2-Hydroxypropyltrimethylammoniumpropionat
2-Hydroxypropyltrimethylammoniumbutyrat
2-Hydroxypropyltrimethylammoniumhexanoat
2-Hydroxypropyltrimethylammonium-2-äthylhexanoat
2-Hydroxybutyltrimethylammoniumformiat und/oder
2-Hydroxyhexyltrimethylammoniumacetat, insbesondere

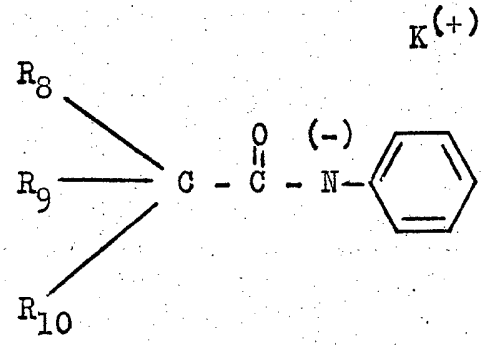
2-Hydroxypropyltrimethylammoniumformiat und
2-Hydroxypropyltrimethylammonium-2-äthylhexanoat.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform einer Cokatalysator-Kombination gemäß der Erfindung wird das Ammoniumcarboxylatsalz (b) als Lösung in einem Lösungsmittel oder einem Gemisch aus Colösungsmitteln zum Einsatz gebracht. Die Konzentration an dem Salz (b) in dem Verdünnungsmittel ist nicht kritisch, sie kann von etwa 25 bis etwa 75 Gew.-% reichen. Bei Verwendung von Colösungsmitteln beträgt das Verhältnis (in Gewichtsteilen) von einem Lösungsmittel zum anderen etwa 4:1 bis etwa 1:4, vorzugsweise etwa 2:1 bis etwa 1:2. Ein bevorzugtes Colösungsmittelgemisch ist Chloroform und Dipropylenglykol im Gewichtsverhältnis von etwa 2:1. Vorzugsweise beträgt die Konzentration an dem Salz (b) in dem Colösungsmittelgemisch etwa 30 bis etwa 60 Gew.-%.

Der dritte Bestansteil (c) besteht aus einem Alkalimetallsalz, nämlich
1) einem Amidsalz der Formel (III) und/oder
2) einem Carbonsäuresalz der Formel (IV).

Der Bestandteil (c) wird in der Cokatalysator-Kombination gemäß der Erfindung in einer Menge von allgemein etwa 6 bis etwa 77, zweckmäßigerweise von etwa 15 bis etwa 57, vorzugsweise von etwa 18 bis etwa 43 Mol-% zum Einsatz gebracht. Ähnlich wie bei den Bestandteilen (a) und (b) können auch beim Bestandteil (c) die Mengen innerhalb der angegebenen Bereiche variiert werden, solange der gesamtmolprozentuale Betrag (a) plus (b) plus (c) 100 beträgt.

Die Amidsalze (1) der Formel (III) sind ebenso wie das Verfahren zu ihrer Herstellung aus der US-PS 3 896 052 bekannt, Zu einer besonders bevorzugten Gruppe von Amidsalzen gehören diejenigen der Formel:



worin $R_8$, $R_9$ und $R_{10}$ die angegebene Bedeutung besitzen.

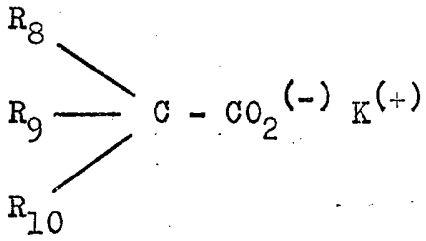
Beispiele für geeignete Amidsalze sind:

Natrium-N-phenylacetamid, Kalium-N-phenylacetamid, Lithium-N-phenylacetamid, Kalium-N-phenylpropionamid, Kalium-N-phenylbutyramid, Kalium-N-phenylvaleramid, Kalium-N-phenylhexamid, Kalium-N-phenyl-2-methylpropionamid, Kalium-N-phenyl-2-methylhexamid und/oder Kalium-N-phenyl-2-äthyl-hexamid, vorzugsweise Kalium-N-phenyl-2-äthylhexamid.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Cokatalysator-Kombination gemäß der Erfindung wird das Amidslz (1) in Form einer Lösung in einem Lösungsmittel oder einem Gemisch aus Colösungsmitteln zum Einsatz gebracht. Lösungsmittel und Colösungsmittel, die zum Inlösungbringen des Amidsalzes (1) verwendet werden können, entsprechen den zur Verwendung mit den Ammoniumcarboxylatsalzen (b) geeigneten Lösungsmitteln und Colösungsmitteln. Die Konzentration an Salz (1) in dem Verdünnungs- oder Lösungsmittel ist nicht kritisch, sie kann von etwa 25 bis etwa 75 Gew.-% reichen. Bei Verwendung von Colösungsmitteln sollte ähnlich wie im Falle der Ammoniumcarboxylatsalze (b) das Verhältnis (in Gewichtsteilen) von einem Lösungsmittel zum anderen von etwa 4:1 bis etwa 1:4, vorzugsweise von etwa 2:1 bis etwa 1:2 reichen. Ein besonders bevorzugtes Colösungsmittelgemisch zum Inlösungbringen der Amidsalze (1) besteht aus Äthylenglykol und

Dimethylformamid im Gewichtsverhältnis von etwa 1:1. Vorzugsweise beträgt die Konzentration an Salz (1) in dem Lösungsmittelgemisch etwa 30 bis etwa 60 Gew.-%.

Die Carbonsäuresalze (2) der Formel (IV) sind dem Fachmann ohne weiteres zugängliche Salze, z.B. Alkalimetallsalze aliphatischer Carbonsäuren. Zu einer besonders bevorzugten Gruppe von Carbonsäuresalzen gehören solche der Formel:



worin $R_8$, $R_9$ und $R_{10}$ die angegebene Bedeutung besitzen.

Beispiele für geeignete Carbonsäuresalze sind:

Natriumacetat, Kaliumacetat, Lithiumacetat, Natriumpropionat, Kaliumpropionat, Lithiumpropionat, Kaliumbutyrat, Kaliumvalerat, Kaliumhexanoat, Kalium-2-methyl-propionat, Kalium-2-methylhexanoat und/oder Kalium-2-äthylhexanoat, insbesondere Kaliumacetat und Kalium-2-äthylhexanoat.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform einer Cokatalysator-Kombination gemäß der Erfindung gelangt das Carbonsäuresalz (2) in Form einer Lösung in einem Lösungsmittel oder in einem Gemisch aus Colösungsmitteln zum Einsatz. Es können sämtliche Lösungsmittel verwendet werden, solange sie nicht mit der Verbindung (2) reagieren. Bevorzugte Lösungsmittel sind Äthylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Diäthylenglykol, Dipropylenglykol, Dibutylenglykol und dergleichen, insbesondere Äthylenglykol und/oder Dipropylenglykol. Die Konzentration des in dem Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel gelösten Salzes ist nicht kritisch, sie kann

von etwa 25 bis etwa 75 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 25 bis etwa 60 Gew.-% variieren.

Vorzugsweise wird erfindungsgemäß ein organisches Polyisocyanat in Gegenwart eines Treibmittels in ein zelliges Polymeres überführt. Die Schaumstoffe bzw. zelligen Polymeren werden in üblicher bekannter Weise hergestellt (vgl. die bereits genannten US-PSen, in denen die Herstellung zelliger Polymerer umfangreich beschrieben ist). Die erfindungsgemäß hergestellten zelligen Polymeren zeigen, wenn sie durch IR-Spektralanalyse analysiert werden, eine starke Absorption bei 7,05 bis 7,10 µm. Diese Absorption ist für die Identifizierung des Isocyanuratrings chrakteristisch.

Vorzugsweise werden erfindungsgemäß die zelligen Polyisocyanurate zur Herstellung von im folgenden näher beschriebenen Schaumstoffverbundgebilden verwendet, Die wesentlichsten und unerwartesten Vorteile der Erfindung erreicht man gerade bei der Herstellung solcher Verbundgebilde. Aufgrund der Instabilität von Epoxidbestandteilen in Kombinationen mit sonstigen Schaumstoffbestandteilen mußten bislang bei der maschinellen Herstellung von Polyisocyanuratschaumstoffen immer drei getrennte Bestandteilströme zugeführt werden. Diese bildete eine Barriere für die Annahme und Herstellung von Polyisocyanuratschaumstoffen in der Verbundgebildetechnologie, und zwar deshalb, weil die meisten verfügbaren Vorrichtungen zur Herstellung von Schaumstoffverbundgebilden lediglich für eine Zweikomponenten-Mischung ausgelegt waren. Überraschenderweise läßt sich bei Verwendung der Cokatalysator-Kombination gemäß der Erfindung mit einem Zweikomponenten-Stromsystem, von denen der eine das organische Isocyanat, der andere die untergeordnete Menge an Polyol und die Katalysator-Kombination enthält, arbeiten. Treibmittel und sonstige Bestandteile können in einem oder beiden Strom (Strömen)

enthalten sein. Selbstverständlich ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Cokatalysator-Kombination nicht auf eine Zweistrom-Technik beschränkt. Selbstverständlich kann man mit jeder verfügbaren oder wünschenswerten Zahl von Komponenten bzw. Bestandteilströmen arbeiten.

Ein weiterer Vorteil der Verwendung einer erfindungsgemäßen Cokatalysator-Kombination besteht darin, daß sie ein hervorragendes Anstiegsprofil und eine hervorragende Aushärtung ermöglichen. Zum Anstiegprofil gehört in diesem Falle auch eine ausreichend lange Cremezeit, die eine Handhabung von Sichtflächen für das fertige Verbundgebilde und des Schuamstoffgemisches ermöglicht. Die letztlich erforderliche Aushärtung erfolgt dann derart, daß eine wirksame Verbundgebildeherstellung gewährleistet ist.

Bei der erfindungsgemäßen Herstellung von Polyisocyanuratschaumstoffen können sämtliche aus den US-PSen 3 745 133 und 3 423 344 bekannten Polyole oder sonstige Polyole, wie sie in untergeordneten Mengen bei der Herstellung von Polyisocyanuratschaumstoffen verwendet wurden, verwendet werden. Diese Polyole können getrennt während der Trimerisierung des Polyisocyanatbestandteils zugesetzt oder mit dem Polyisocyanat unter Bildung eines endständigen Isocyanatgruppen aufweisenden Vorpolymeren, das dann später trimerisiert wird, vorumgesetzt werden. Die Polyole werden pro Äquivalent Isocyanat zweckmäßigerweise in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 0,5, vorzugsweise von etwa 0,1 bis etwa 0,35 Äquivalent zum Einsatz gebracht.

Zu einer besonders bevorzugten Klasse von Polyolen gehören die Polyäther, beispielsweise die Polyoxyalkylenglykole, wie die Polyoxyäthylenglykole, im Molekulargewichtsbereich von etwa 200 bis etwa 600. Diese Verbindungen erhält man durch Addition von Äthylenoxid an Wasser, Äthylenglykol oder Diäthylenglykol. Weitere gut geeignete

Polyole sind die Polyoxypropylenglykole, die man durch Addition von 1,2-Propylenoxid an Wasser, Propylenglykol und dergleichen erhält. Weitere geeignete Polyole bestehen aus Mischungen aus 20 bis 90 Gew.-%.

(a) des durch Umsetzen von 2 bis 5 Molen Alkylenoxid (vorzugsweise Propylenoxid) mit einem Aminäquivalent einer Mischung aus Polyaminen, die durch saure Kondensation von Anilin und Formaldehyd erhalten wurde und 10 bis 80 Gew.-%

(b) eines zusätzlichen Polyols eines Äquivalentgewichtes von 30 bis 200 und einer Funktionalität von 2 bis einschließlich 6.

Diese Mischpolyole erhält man entsprechend den Lehren der US-PS 3 423 344. Die Gesamthydroxylzahl dieser Mischungen fällt in einen Bereich von 280 bis 650.

Die bei der erfindungsgemäßen Herstellung von Polyisocyanuratschaumstoffen verwendeten Polyisocyanate können aus sämtlichen üblicherweise zu diesem Zweck verwendeten organischen Polyisocyanaten bestehen (vgl. die genannten Literaturstellen). Zur Herstellung von Schaumstoffen mit ausserordentlich hoher Hitzebeständigkeit und Strukturfestigkeit werden im Rahmen des Verfahrens gemäß der Erfindung vorzugsweise Polymethylenpolyphenylpolyisocyanate, insbesondere die in der US-PS 3 745 133 beschriebenen Polymethylenpolyphenylpolyisocyanate verwendet. Ein besonders bevorzugtes Polymethylenpolyphenylpolyisocyanat ist ein solches mit einer Azidität, ausgedrückt als "% heiße HCl", von weniger als etwa 0,1 %. Es gibt verschiedene bekannte Verfahren zum Erniedrigen der Azidität auf solche Werte. Ein besonders gut geeignetes Verfahren ist in der US-PS 3 793 362 beschrieben. Bei letzterem Verfahren wird das Polyisocyanat mit pro Äquivalent an in dem Polyisocyanat enthaltender Säure 0,25 bis 1 Äquivalent eines monomeren

Epoxids behandelt.

Ein besonders bevorzugtes Polyisocyanat besteht aus einem Gemisch mit etwa 30 bis etwa 85 Gew.-% Methylen-bis-(phenylisocyanat) und etwa 15 bis etwa 70 Gew.-% Polymethylenpolyphenylisocyanaten einer Funktionalität von über 2,0.

Bei der erfindungsgemäßen Herstellung von Polyisocyanuratschaumstoffen, insbesondere von Polyisocyanuratschaumstoffen für die Herstellung von Schaumstoffverbundgebilden, lassen sich die üblichen Maßnahmen durchführen und die üblichen Vorrichtungen zum Einsatz bringen. Die Mengen an Cokatalysator werden derart gewählt, daß pro Äquivalent Polyisocyanat im Reaktionsgemisch allgemein etwa 0,00145 bis etwa 0,0087, zweckmäßigerweise etwa 0,003 bis etwa 0,0058, vorzugsweise etwa 0,000365 bis etwa 0,0051 Äquivalent Glycinsalz (a), allgemein etwa 0,00062 bis etwa 0,0041, zweckmäßigerweise etwa 0,001 bis etwa 0,0041, vorzugsweise etwa 0,001 bis etwa 0,0031 Äquivalent Hydroxyalkyltrialkylammoniumcarboxylat (b), und allgemein etwa 0,0087 bis etwa 0,007, zweckmäßigerweise etwa 0,00175 bis etwa 0,00525, vorzugsweise etwa 0,00175 bis etwa 0,0035 Äquivalent Alkalimetallsalz (c) entfallen. Die Äquivalentgewichte der Verbindungen (a), (b) und (c) entsprechen den betreffenden Molgewichten.

Entsprechend üblicher bekannter Arbeitsweisen können übliche Treibmittel und sonstige Zusätze, wie Dispergiermittel, Zellenstabilisatoren, Netzmittel, Flammhemmittel und dergleichen mitverwendet werden. Zu einer besonders bevorzugten Klasse von falmmhemmenden Zusätzen gehören phosphoshaltige flammhemmende Mittel, z.B. Tris-(2-chlor-äthyl)--phosphat, Tris-(2-chlorpropyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Tris-(1,3-dichlorisopropyl)-phosphat und dergleichen.

Wie bereits erwähnt, erhält man bei Verwendung des erfindungsgemäßen Cokatalysatorsystems in höchst einfacher Weise ein plattenförmiges Schaumstoffverbundgebildematerial. Die Cokatalysator-Kombination vermittelt den erfindungsgemäß herstellbaren Polyisocyanuratschaumstoffen die Schaumstoffanstiegeigenschaften, die eine sonst schwierige, wenn nicht gar unmögliche, kontinuierliche Herstellung von plattenför-

migen Schaumstoffverbundgebildes oder -laminaten gleichmäßiger Stärke und ausgezeichneter Haftfestigkeit an sämtlichen dem Fachmann bekannten Sichtmaterialien mit runzelfreier Berührungsfläche zwischen dem gebildeten Schaumstoff und dem Sichtmaterial ermöglichen. Die Katalysator-Kombination gemäß der Erfindung verleiht die geschilderten vorteilhaften Eigenschaften Schaumstofflaminaten oder -verbundgebilden der verschiedensten Dicke, nämlich einer solchen zwischen etwa 1,27 und 10,16 cm Stärke.

Zur erfindungsgemäßen Herstellung der plattenförmigen Verbundgebilde oder Laminate können übliche kontinuierlich arbeitende Laminiervorrichtungen verwendet werden. Die erfindungsgemäß hergestellten Polyisocyanuratschaumstoffe zeigen eine ausgezeichnete Haftung an den verschiedensten, dem Fachmann bekannten Sichtmaterialien, wie Aluminiumfolien verschiedener Stärken, Dachpappe, Kraftpapier, Asphaltfilz, sonstigen Filzen, Wachspapier (paper cupstock), Transite, Polyäthylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, grobem Glasfasergewebe in Aliminium und dergleichen.

Somit eigenen sich die erfindungsgemäß herstellbaren zelligen Produkte insbesondere zur Herstellung von plattenförmigen Schaumstofflaminaten oder -verbundgebilden, die eine hohe thermische Beständigkeit, geringe Flammenausbreitungseigenschaften und eine geringe Rauchentwicklung beim Verbrennen aufweisen müssen. Beispielsweise können die erfindungsgemäß herstellbaren zelligen plattenförmigen Laminate oder Verbundgebilde als Wärmebarrieren und Isoliermaterialien für Bedachungen und Wandisolierungen bei sämtlichen Bauwerken, insbesondere Industriebauten, verwendet werden. Die ausgezeichnete Beständigkeit gegen Verwerfung und Volumenänderung bei Einwirken höherer Temperaturen machen die erfindungsgemäß herstellbaren plattenförmigen Laminate oder Verbundgebilde besonders gut geeignet bei

Dachabdeckungen in Fällen, in denen die Abdeckungen extremen Temperaturbereichen ausgesetzt sind. Selbstverständlich können sie auch anderen ähnlichen Verwendungszwecken zugeführt werden.

Ausführungsbeispiel:

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

Beispiel 1

Die im folgenden näher erläuterten und erfindungsgemäß hergestellten Hartpolyisocyanuratschaumstoffe B bis F werden hinsichtlich ihrer Anstiegeigenschauften und ihrer Exothermieprofile (bei der jeweiligen Schaumstoffbildung) dem gemäß einem bekannten Verfahren hergestellten Schaumstoff A gegenübergestellt.

Die Schaumstoffe werden aus von Hand gemischten Proben hergestellt. Hierbei werden die in der folgenden Tabelle I angegebenen verschiedenen Bestandteile in den in Gewichtsteilen angegebenen Mengen in jeweils etwa 0,95 l fassenden Bechern gemischt. Zum gründlichen Durchmischen der Bestandteile bedient man sich eines Hochgeschwindigkeitsbohrers, der mit einem Rührflügel ausgestattet ist. Die jeweilige Mischung wird rasch in einen Pappkarton gegossen und frei ausschäumen gelassen. Die von Hand gemischten Rezepturen für die Schaumstoffe A bis F zeigen Anstiegeigenschaften, die sie besonders gut für die Herstellung von Verbundgebilden oder für eine Applikation an Ort und Stelle geeignet machen, d.h. sie besitzen verlängerte Chremezeiten und danach ausreichend rasche Aushärtzeiten.

Der gemäß dem Stand der Technik hergestellte Schaumstoff A erfordert die Katalysator-Kombination Kalium-N-phenyl--2-äthylheamid (Katalysator A), Natrium-N-(2-hydroxy-5-nonyl-phenyl)-methyl-N-methylglycinat (Katalysator B), ein Epoxid und einen tertiären Aminkatalysator (N,N-Dimethylcyclohexyl-

amin). Er ist durch die in Tabelle I angegebenen Anstieg- und Exothermieprofile (bei der Schaumstoffbildung) gekennzeichnet.

Bei der Herstellung der Schaumstoffe C bis F wird die Kombination der Katalysatoren A und B beibehalten, das Epoxid und Amin werden jedoch durch einen einzigen Bestandteil, nämlich entweder ein quaternäres Ammoniumformiat-Salz (Katalysator C) im Falle des Schaumstoffs C oder das quaternäre Ammoniumhexanoat-Salz (Katalysator D) im Falle der Schaumstoffe D bis F ersetzt. Die Anstiegzeiten der Schaumstoffe C bis F sind den Anstiegzeiten des Schaumstoffs A überlegen (noch längere Cremezeiten und noch raschere Aushärtzeiten als bei letzterem Schaumstoff). Ein Vergleich des Exothermieprofils des Schaumstoffs C mit dem Exothermieprofil des Schaumstoffs A zeigt, daß die erfindungsgemäß hergestellten Schaumstoffe wirksamer aushärten als der nach dem bekannten Verfahren hergestellte Schaumstoff. Nach jedem Zeitmeßintervall und nach Erreichen der maximalen Temperatur sind beim Schaumstoff C deutlich höhere Temperaturen feststellbar. Zum Erreichen des Temperaturmaximums bedarf es beim Schaumstoff C einer Dauer von 10 Minuten.

Die Mitverwendung des Epoxid-Bestandteils gemäß dem Stand der Technik in der erfindungsgemäßen Katalysator-Kombination (Schaumstoff B) ist auf die Anstiegdauer ohne Einfluß, sie besitzt auf das Exothermieprofil im Vergleich zum Schaumstoff C dagegen eine schwach negative Wirkung. Dies zeigt deutlich, daß bei Verwendung einer erfindungsgemäßen Katalysator-Kombination der Epoxid-Bestandteil überflüssig wird.

Unter Verwendung der zur Herstellung der Schaumstoffe D und E verwendeten Rezepturen werden von Hand gelegte Verbundgebilde hergestellt. Hierbei werden die Bestandteile gemischt und danach auf Teerpappe oder doppelseitig mit einer Folie

kaschiertes Kraftpapier gegossen. Sofort wird auf das flüssige Gemisch (das dann ansteigen gelassen wird) eine Schicht aus Pappe oder doppelseitig mit einer Folie kaschiertem Kraftpapier gelegt. Schließlich wird jede Laminatprobe 1,5 min bei einer Temperatur von 93,3°C in einem Ofen gehärtet. Die erhaltenen gehärteten Verbundgebilde besitzen ein gutes Aussshen. Sowohl die obere als auch untere Grenzfläche sind glatt und zeigen, wenn überhaupt, eine höchstens geringfügige Porosität.

## Tabelle I

| Bestandteile: | Schaumstoff A | B | C | D | E | F |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Komponente A: | | | | | | |
| handelsübliches Polyisocyanat [1] | 134 | 134 | 134 | 134 | 134 | 134 |
| handelsübliches Silikonnetzmittel für Hartschaumstoffe | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| handelsübliches Treibmittel | 17,1 | 12,5 | 10,8 | 10,8 | 10,8 | 10,8 |
| Komponente B: | | | | | | |
| Polyol [2] | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 |
| handelsübliches Silikonnetzmittel | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| handelsübliches Treibmittel | 15 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 |
| Komponente C: | | | | | | |
| auf Bisphenol A basierendes Epoxidharz eines Epoxyäquivalentgewichts von 180 bis 189 und einer Viskosität, gemessen bei einer Temperatur von 25°C, von 7000 bis 10000 cPs | 6 | 6 | | | | |
| handelsübliches Treibmittel | 1,5 | 3 | | | | |
| Komponente D: | | | | | | |
| Katalysator A [3] | 2,54 | 1 | 1 | 1 | 0,6 | 0,8 |
| Katalysator B [4] | 1,27 | 3 | 3 | 3 | 1,8 | 2,4 |
| N,N-Dimethylcyclohexylamin | 0,19 | | | | | |
| Katalysator C [5] | | 1 | 1 | | | |
| Katalysator D [6] | | | | 1 | 0,6 | 0,8 |

Tabelle I (Fortsetzung)

| | Schaumstoff | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | A | B | C | D | E | F |
| Anstiegeigenschaften (in Sekunden): | | | | | | |
| Mischzeit | 8 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| Cremezeit | 14 | 15 | 17 | 15 | 24 | 18 |
| Anspringzeit | 15 | 17 | 19 | 16 | 25 | 20 |
| Gelzeit | 58 | 42 | 38 | 35 | 66 | 44 |
| Anstiegzeit | 90 | 60 | 55 | 45 | 85 | 60 |
| Dauer bis zum Festwerden | 105 | 50 | 45 | 45 | 85 | 55 |
| Dauer bis zum Verlust der Klebrigkeit | 180 | 75 | 70 | 75 | 180 | 90 |
| Erwärmung bei der Schaumstoffbildung (°C) (Exothermieprofil): | | | | | | |
| 1 Minute | 60,0 | 86,1 | 96,7 | | | |
| 2 Minuten | 117,2 | 125,6 | 131,1 | | | |
| 3 Minuten | 128,9 | 136,1 | 140,0 | | | |
| Maximum | 142,8 | 142,2 | 147,8 | | | |
| Dauer (in Sekunden) bis zur Maximaltemperatur | | 450 | 600 | | | |

Fußnoten:

1) Polymethylenpolyphenylisocyanatgemisch, das zur Erniedrigung der Azidität entsprechend der US-PS 3 793 362 mit einer untergeordneten Menge eines monomeren Epoxids behandelt wurde. Das Gemisch enthält etwa 30 Gew.-% Methylen-bis-(phenylisocyanat) und etwa 70 Gew.-% Polymethylenpolyphenylisocyanat einer Funktionalität von über 2.
Isocyanatäquivalent: 140;
Azidität: 0,07 %.

2) Dieses Polyol besitzt ein Äquivalentgewicht von 139 und eine durchschnittliche Funktionalität von 4,5. Es handelt sich hierbei um eine Mischung entsprechend der US-PS 3 423 344 aus
   1. etwa 75 Gew.-% eines Addukts von Propylenoxid und eines methylenbrückenhaltigen Polyphenylpolyamingemisches, das durch saure Kondensation von Anilin und Formaldehyd erhalten wurde und
   2. etwa 25 Gew.-% eines Polyäthylenglykols eines Molekulargewicht-Bereichs von 190 bis 210.

3) Katalysator A: Lösung aus 45 Gew.-% Kalium-N-phenyl-2-äthylhexamid, 27 Gew.-% Äthylenglykol und 28 Gew.-% Dimethylformamid.

4) Katalysator B: 50 gewichtsprozentige Lösung von Natrium-N-(2-hydroxy-5-nonylphenyl)-methyl-N-methylglycinat in Diäthylenglykol.

5) Katalysator C: 50 gewichtsprozentige Lösung von 2-Hydroxypropyltrimethylammoniumformiat in 50 %igem Dipropylglykol.

6) Katalysator D: Lösung aus 54 Gew.-% 2-Hydroxypropyltrimethylammonium-2-äthylhexanoat; 27 Gew.-% Chloroform, 13,5 Gew.-% Dipropylenglykol und 5,4 Gew.-% Hexanoesäure.

## Beispiel 2

Zu Vergleichszwecken werden entsprechend Beispiel 1 mit den in der folgenden Tabelle II angegebenen Bestandteilen (in Gew.-Teilen) die in der folgenden Tabelle II angegebenen, jeweils außerhalb der Erfindung liegenden Hartpolyisocyanuratschaumstoffe G bis K hergestellt.

Der Schaumstoff G besteht aus einem Hartpolyisocyanuratschaumstoff gemäß der Erfindung, bei dessen Herstellung eine verlängerte Cremezeit und eine rasche Anstiegdauer erreicht werden. Diese Schaumstoffzubereitung eignet sich insbesondere zur Herstellung von Verbundgebilden.

Der Schaumstoff H entspricht dem Schaumstoff G, jedoch mit der Ausnahme, daß der Katalysator A, der Katalysator B und das N,N-Dimethylcyclohexylamin durch 1 Teil 2-Hydroxypropyltrimethylammoniumformiat-Lösung (Katalysator C) ersetzt werden. Die bei der Herstellung des Schaumstoffs H erzielbaren Anstiegeigenschaften sind im Vergleich zu den entsprechenden Eigenschaften bei der Herstellung des Schaumstoffs G zu langsam. Eine Erhöhung der Menge an Formiatkatalysator auf 2 Teile (beim Schaumstoff I) führt zu zu raschen Anstiegeigenschaften.

Auch die Schaumstoffe J und K, bei denen 1 bzw. 2 Teil(e) 2-Hydroxypropyltrimethylammonium-2-äthylhexanoat-Lösung (Katalysator D) anstelle der Katalysatoren A und B und N,N-Dimethylcyclohexylamin (beim Schaumstoff G) verwendet wird (werden), besitzen zu langsame bzw. zu rasche Anstiegeigenschaften.

Tabelle II

| Bestandteile: | Schaumstoff G | H | I | J | K |
|---|---|---|---|---|---|
| Komponente A: | | | | | |
| Polyisocyanat gemäß Beispiel 1 | 134 | 134 | 134 | 134 | 134 |
| handelsübliches Treibmittel (R-11B) | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 |
| Komponente B: | | | | | |
| handelsübliches Polyäthylenglykol eines Molekulargewicht-Bereichs von 380-400 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| Epoxynovolakharz einer Viskosität, bestimmt bei einer Temperatur von 25°C, von 76 500 cPs | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| handelsübliches Silikonnetzmittel | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| handelsübliches Treibmittel (R-11B) | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| Komponente C: | | | | | |
| Katalysator A (vgl. Beispiel 1) | 1 | | | | |
| Katalysator B (vgl. Beispiel 1) | 4 | | | | |
| N,N-Dimethylcyclohexylamin | 0,15 | | | | |
| handelsübliches Polyäthylenglykol eines Molekulargewicht-Bereichs von 380-420 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Katalysator C (vgl. Beispiel 1) | | 1 | 2 | | |
| Katalysator D (vgl. Beispiel 1) | | | | 1 | 2 |



Z 1070

Tabelle II (Fortsetzung)

| Anstiegeigenschaften (in Sekunden): | Schaumstoff G | H | I | J | K |
|---|---|---|---|---|---|
| Mischzeit | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Anspringzeit | 15 | 35 | 7 | 20 | 10 |
| erster Anstieg | | | | 40 | |
| zweites Anspringen | | | | 60 | |
| Gelzeit | 40 | 80 | 10 | 60 | 15 |
| Anstiegdauer | 45 | 90 | 12 | 80 | 20 |
| | gute Gesamtdauer | Cremzeit zu langsam | zu rasch | es sind zwei Anstiege mit einer Verzögerung zwischen dem ersten Anstieg und dem zweiten Anspringen festzustellen, | zu rasch zu lang |

Beispiel 3

Entsprechend Beispiel 1 und unter Verwendung der in der folgenden Tabelle III genannten Bestandteile (in Gewichtsteilen) werden erfindungsgemäß die in der folgenden Tabelle III genannten Hartpolyisocyanuratschaumstoffe L bis N hergestellt.

Ein Ersatz des Katalysators A beim Schaumstoff L durch 1 Teil Kaliumacetat oder Kalium-2-äthylhexanoatlösung (entsprechend Tabelle III) führt zu Schaumstoffen M bzw. N, deren Anstiegprofile im wesentlichen zum Anstiegprofil des Schaumstoffs L identisch sind. Die Schaumstoffe L, M und N besitzen ein ähnliches Aussehen, eine ähnliche Zellstruktur und eine vergleichbare Elastizität.

## Tabelle III

| | Schaumstoff L | M | N |
|---|---|---|---|
| **Bestandteile:** | | | |
| Komponente A: | | | |
| Polyisocyanat (vgl. Beispiel 1) | 134 | 134 | 134 |
| Silikonnetzmittel zur Herstellung von Hartschaumstoffen | 1 | 1 | 1 |
| handelsübliches Treibmittel (R-11B) | 13 | 13 | 13 |
| Komponente B: | | | |
| Polyol (vgl. Beispiel 1) | 45 | 45 | 45 |
| handelsübliches Silikonnetzmittel | 0,7 | 0,7 | 0,7 |
| handelsübliches Treibmittel (R-11B) | 25,5 | 25,5 | 25,5 |
| Komponente C: | | | |
| Katalysator A (vgl. Beispiel 1) | 1 | | |
| Katalysator B (vgl. Beispiel 1) | 3 | 3 | 3 |
| Kaliumacetatlösung (30 Gew.-% in Äthylenglykol) | | 1 | |
| Kalium-2-äthylhexanoatlösung (50 Gew.-% in Dipropylenglykol) | | | 1 |
| Katalysator D (vgl. Beispiel 1) | 1 | 1 | 1 |
| Anstiegeigenschaft (in Sekunden): | | | |
| Mischzeit | 10 | 10 | 10 |
| Anspringzeit | 15 | 17 | 15 |
| Gelzeit | 60 | 55 | 45 |
| Anstiegdauer | 75 | 75 | 70 |
| Zeit bis zum Festwerden | 75 | 75 | 70 |

Beispiel 4

Unter Verwendung der in Tabelle IV angegebenen Bestandteile in den ebenfalls angegebenen Gewichtsmengen werden erfindungsgemäß die in der folgenden Tabelle IV angegebenen Hartpolyisocyanuratschaumstoff-Verbundgebilde hergestellt. Zur Herstellung der Verbundgebilde wird eine handelsübliche Laminiervorrichtung zum Einsatz gebracht. Die Temperatur der verschiedenen Komponenten A, B und C beträgt 15,6°C. Der Durchsatz beträgt bei Verwendung eines modifizierten konischen Dreistufen-Mischers, der mit 4 500 Upm arbeitet und einen Auslaßdüsendurchmesser von 19 mm aufweist, beträgt 18,14 kg/min. Die Förderbandgeschwindigkeit beträgt 7,62 m/min. Die Temperatur im Härtungsofen beträgt 85,0°C. Die Dicke des Verbundgebildes beträgt 5,1 cm. Die Sichtflächen des Verbundgebildes bestehen entweder aus Teerpappe oder beidseitig mit einer Folie kaschiertem Papier.

Die in Tabelle IV angegebenen Schaumstoffanstiegeigenschaften werden für die verschiedenen Schaumstoffprüflinge O bis T ermittelt, indem Proben jeden Verschäumungsversuchs in einem großen Pappkarton gesammelt werden. Jede Probe zeichnet sich durch eine verlängerte Anspringzeit und einen anschließenden raschen Anstieg bzw. ein anschließendes rasches Festwerden aus.

Obwohl gemäß Tabelle IV drei Komponenten verwendet werden, können die Verbundgebilde auch aus zwei Komponenten hergestellt werden, indem man in Laminiervorrichtungen, die lediglich für einen Zweikomponentenbetrieb ausgelegt sind, die Komponenten B und C vereinigt.

Die Tabelle V enthält Angaben über die physikaöischen Eigenschaften von Kernschaumstoffproben aus einem Asphaltpapierverbundgebilde und einem doppelseitig mit einer Folie kaschierten Kraftpapier-Verbundgebilde. In beiden Fällen dient

als Schaumstoffrezeptur die zur Herstellung des Schaumstoffs O verwendete Rezeptur. Beide Schaumstoffproben zeichnen sich durch eine gute Feuerbeständigkeit und gute physikalische Eigenschaften aus.

## Tabelle IV

| | Schaumstoff | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | O | P | Q | R | S | T |
| **Bestandteile:** | | | | | | |
| Komponente A: | | | | | | |
| Polyisocyanat[1)] | 139 | 139 | 139 | 139 | 139 | 139 |
| handelsübliches Silikonnetzmittel für Hartschaumstoffe | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| handelsübliches Treibmittel (R-11B) | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 |
| Komponente B: | | | | | | |
| Polyol (vgl. Beispiel 1) | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 |
| handelsübliches Silikonnetzmittel | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,7 |
| handelsübliches Treibmittel (R-11B) | 25,5 | 25,5 | 25,5 | 25,5 | 25,5 | 25,5 |
| Komponente C: | | | | | | |
| Katalysator A (vgl. Beispiel 1) | 0,8 | 1,3 | 1,6 | 1,0 | 2,0 | 0,56 |
| Katalysator B (vgl. Beispiel 1) | 2,5 | 1,3 | 0,8 | 1,0 | 0,67 | 1,7 |
| Katalysator D (vgl. Beispiel 1) | 0,8 | 0,67 | 0,8 | 1,0 | 0,67 | 1,1 |
| handelsübliches Polyäthylenglykol eines Molekulargewicht-Bereichs von 190 bis 210 | 0,8 | 0,67 | 0,8 | 1,0 | 0,67 | 0,56 |
| Anstiegeigenschaften (in Sekunden): | | | | | | |
| Anspringzeit | 18 | 28 | 28 | 25 | 23 | 22 |
| Gelzeit | 40 | 53 | 48 | 43 | 40 | 39 |
| Anstiegdauer | 50 | 65 | 63 | 54 | 50 | 53 |
| Zeit bis zum Festwerden | 50 | 65 | 63 | 54 | 50 | 53 |
| Zeit bis zum Verlust der Klebrigkeit | 80 | | | | | 80 |

Zu Tabelle IV

[1]) Durch Umsetzen von 5 Teilen eines handelsüblichen Polyäthylenglykols eines Molekulargewichts-Bereichs von 380 bis 420 mit 134 Teilen Polyisocyanat gemäß Beispiel 1 nach 4- bis 6-stündigem Erhitzen des Gemischs auf eine Temperatur auf etwa 60,0°C erhaltenes Polyisocyanat

Tabelle V

Schaumstoffverbundgebilde (Schaumstoff O)
Eigenschaften

| | Asphaltpapier | Beidseitig mit einer Folie kaschiertes Kraftpapier |
|---|---|---|
| Dichte in $g/cm^3$ | 0,0322 | 0,0299 |
| Sauerstoffindex (in %)[1] | 23,7 | 23,4 |
| Brösligkeit[2] | 1,1 % | 1,4 % |
| Druckfestigkeit in $kg/cm^2$ senkrecht zur Anstiegrichtung | 0,93 | 0,70 |
| geschlossene Zellen | 91,7 % | 91,2 % |
| ASTM E-84 Test: | | |
| Bewertung der Flammausbreitung | 35,9 | 23,1 |
| Rauchbildung | 250 | 190 |

1) Der Brennbarkeitstest entspricht der ASTM-Vorschrift D-2863. Angegeben als prozentualer Sauerstoffgehalt, der zum Aufrechterhalten des Brennens der Probe erforderlich ist.

2) Die Brösligkeit oder Bröckligkeit wird durch die ASTM-Vorschrift C-421-61 während 10 min ermittelt.

Beispiel 5

Unter Anwendung der in Beispiel 1 geschilderten Handmischmaßnahmen und unter Verwendung der in Tabelle VI angegebenen Bestandteile in den ebenfalls angegebenen Mengen (in Gewichtsteilen) werden die in Tabelle VI angegebenen beiden Hartpolyisocyanuratschaumstoffe U und V hergestellt.

Es werden zwei Komponenten A und B verwendet. Die Komponente A enthält das Polyisocyanat des Beispiels 1, das Netzmittel und das handelsübliche Treibmittel. Die betreffenden Bestandteile werden zum Zeitpunkt der Schaumstoffherstellung miteinander gemischt. Die Komponente B wird als große Vorratscharge mit den in Tabelle VI angegebenen Bestandteilen in den ebenfalls angegebenen Mengen hergestellt. Der Schaumstoff U wird unter Verwendung von frisch zubereiteter Komponente B, der Schaumstoff V unter Verwendung der Komponente B nach 28-tägiger Lagerung hergestellt.

Die Schaumstoffe zeichnen sich durch in der Tat identische Anstiegeigenschaften aus. Dies belegt, daß die Bestandteile der Komponente B nach dem Vermischen eine lange Zeit stabil sind.

Tabelle VI

| | Schaumstoff U | Schaumstoff V |
|---|---|---|
| **Bestandteile:** | | |
| Komponente A: | | |
| Polyisocyanat (vgl. Beispiel 1) | 134 | 134 |
| handelsübliches Silikonnetzmittel für Hartschaumstoffe | 1 | 1 |
| handelsübliches Treibmittel (R-11B) | 13 | 13 |
| Komponente B: | | |
| Polyol (vgl. Beispiel 1) | 45 | 45 |
| handelsübliches Silikonnetzmittel | 0,7 | 0,7 |
| handelsübliches Treibmittel (R-11B) | 25,5 | 25,5 |
| Katalysator A (vgl. Beispiel 1) | 1 | 1 |
| Katalysator B (vgl. Beispiel 1) | 3 | 3 |
| Katalysator D (vgl. Beispiel 1) | 1 | 1 |
| Anstiegeigenschaften (in Sekunden): | | |
| Anspringdauer | 15 | 17 |
| Gelzeit | 50 | 50 |
| Anstiegdauer | 75 | 70 |
| Zeit bis zum Festwerden | 75 | 70 |

## Erfindungsanspruch:

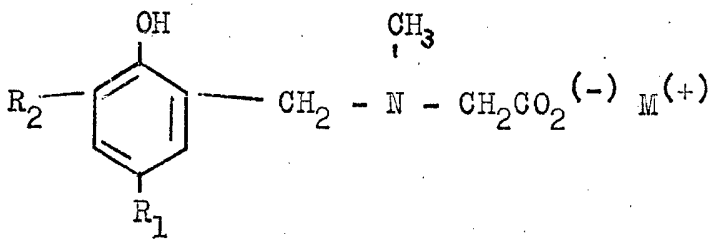
1. Verfahren zur Herstellung eines zelligen Polymeren, dessen hauptsächlich wiederkehrende Polymereneinheit aus der Isocyanurateinheit besteht, gekennzeichnet dadurch, daß man in Gegenwart eines Treibmittels

(A) ein Polymethylenpolyphenylisocyanat,

(B) eine untergeordnete Menge eines Polyols und

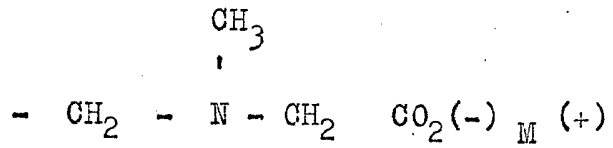
(C) eine Katalysator-Kombination, bestehend aus

(a) einem Glycidsalz der Formel:

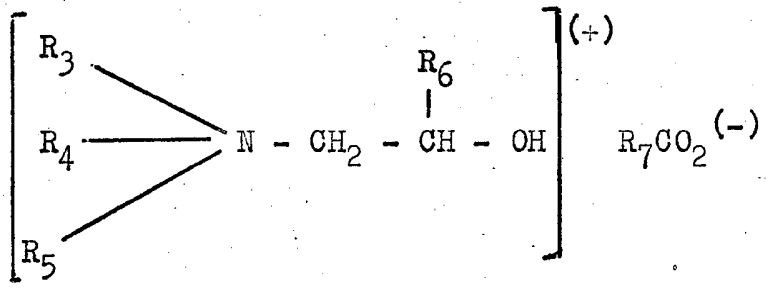


worin bedeuten:

N ein Alkalimetall,
$R_1$ ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und
$R_2$ ein Wasserstoffatom oder einen Rest der Formel:



(b) ein Hydroxyalkyltrialkylammoniumcarboxylatsalz der Formel:

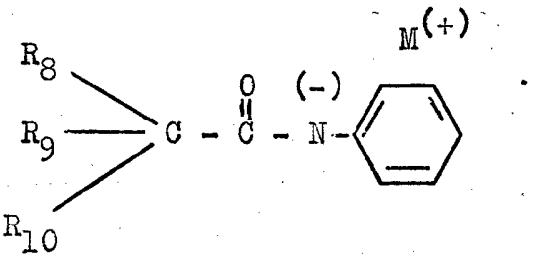


worin bedeuten:

$R_3$, $R_4$, $R_5$ die gleich oder verschieden sein können, einen Alkylrest mit 1 bis einschließlich 4 Kohlenstoffatomen,
$R_6$ ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis einschließlich 4 Kohlenstoffatomen und
$R_7$ ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis einschließlich 8 Kohlenstoffatomen und

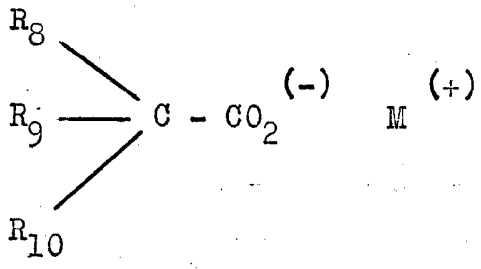
(c) ein Alkalimetallsalz, nämlich

(1) einem Amidsalz der Formel:



worin N die angegebene Bedeutung besitzt und $R_8$, $R_9$ und $R_{10}$ die gleich oder verschieden sein können, ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis einschließlich 4 Kohlenstoffatomen bedeuten und/oder

(2) einem Carbonsäuresalz der Formel:



worin $R_8$, $R_9$, $R_{10}$ und M die angegebene Bedeutung besitzen,

vereinigt.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als Polymethylenpolyphenylisocyanat ein Gemisch aus etwa 30 bis etwa 85 Gew.-% Methylen-bis-(phenylisocyanat) und etwa 15 bis etwa 70 Gew.-% Polymethylenpolyphenylisocyanaten mit einer Funktionalität von über 2,0 verwendet.

3. Verfahren nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß man ein Polyisocyanat verwendet, das zuvor zur Verminderung seiner Azidität auf unter etwa 0,10 % mit, pro Äquivalent an in dem Polyisocyanat enthaltender Säure, etwa 0,25 bis etwa 1,0 Äquivalent eines monomeren Epoxids behandelt wurde.

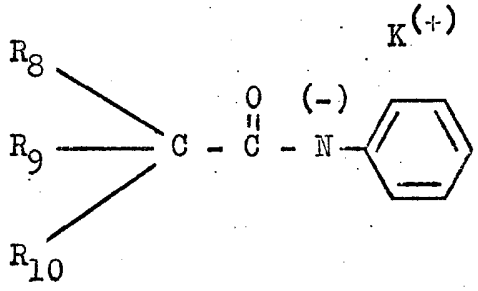
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als Glycinsalz (a) Natrium-N-(2-hydroxy-5-nonylphenyl)-methyl-N-methylglycinat in Form einer etwa 25 bis etwa 65 gewichtsprozentigen Lösung in Diäthylenglykol verwendet.

5. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als Ammoniumsalz (b) 2-Hydroxypropyltrimethylammoniumformiat in Form einer etwa 25 bis etwa 75 gewichtsprozentigen Lösung in Dipropylenglykol verwendet.

6. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als Ammoniumsalz (b) 2-Hydroxypropyltrimethyl-ammonium-2-äthylhexanoat in Form einer etwa 25 bis etwa 75 gewichtsprozentigen Lösung in Dipropylenglykol verwendet.

7. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als Ammoniumsalz (b) 2-Hydroxypropyltrimethylammonium-2-äthylhexanoat in Form einer etwa 54 gewichtsprozentigen Lösung in einem Lösungsmittelgemisch aus Chloroform und Dipropylenglykol im Gewichtsverhältnis von etwa 2:1 verwendet.

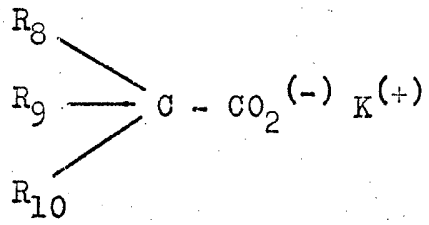
8. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als Kaliumsalz (c) ein solches der Formel:



worin $R_8$, $R_9$ und $R_{10}$, die gleich oder verschieden sein können, für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis einschließlich 4 Kohlenstoffatomen stehen, verwendet.

9. Verfahren nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß man als Kaliumsalz Kalium-N-phenyl-2-äthylhexamid in Form einer etwa 25 bis etwa 75 gewichtsprozentigen Lösung in einem Lösungsmittelgemisch aus Äthylenglykol und Dimethylformamid im Gewichtsverhältnis von etwa 1:1 verwendet.

10. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als Kaliumsalz (c) ein solches der Formel:



worin

$R_8$, $R_9$ und $R_{10}$, die gleich oder verschieden sein können, für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis einschließlich 4 Kohlenstoffatomen stehen,
verwendet.

11. Verfahren nach Punkt 10, gekennzeichnet dadurch, daß man als Kaliumsalz Kaliumacetat in Form einer etwa 25 bis etwa 75 gewichtsprozentigen Lösung in Äthylenglykol verwehdet.

12. Verfahren nach Punkt 10, gekennzeichnet dadurch, daß man als Kaliumsalz Kalium-2-äthylhexanoat in Form einer etwa 25 bis etwa 75 gewichtsprozentigen Lösung in Dipropylenglykol verwendet.