

①9



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤1 Int. Cl.³: C 08 G

18/14

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

⑪

626 899

⑳ ① Gesuchsnummer: 2338/77

㉔ ② Anmeldungsdatum: 24.02.1977

③0 ③ Priorität(en): 27.02.1976 DE 2607999

㉔ ④ Patent erteilt: 15.12.1981

④5 ⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.12.1981㉔ ⑦ ③ Inhaber:
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)㉔ ⑦ ② Erfinder:
Dr. Rolf Wiedermann, Bergisch-Gladbach (DE)
Wolfgang Schmitz, Leverkusen 1 (DE)
Franz-Josef Bilstein, Köln 60 (DE)㉔ ⑦ ④ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich**⑤4 Verfahren zur Herstellung von Urethan- und Isocyanuratgruppen aufweisenden Schaumstoffen.**

⑤7 Schaumstoffe werden durch Umsetzung von Hydroxylgruppen aufweisenden organischen Verbindungen vom Molekulargewicht 32 bis 10 000 mit einem Überschuss an Polyisocyanaten in Gegenwart von Isocyanat-Trimerisationskatalysatoren, Treibmitteln, gegebenenfalls weiteren Schaumhilfsmitteln hergestellt.

Die Schaumstoffe werden erhalten, indem man dem Reaktionsgemisch 0,001 - 0,05 Äquivalente einer Säure pro Äquivalent Isocyanat zusetzt.

Die erhaltenen Schaumstoffe können als Isoliermaterial in der Bauindustrie oder für den technischen Sektor oder als Konstruktionsmaterial sowie in der Möbelindustrie verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffen durch Umsetzung von Hydroxylgruppen aufweisenden organischen Verbindungen vom Molekulargewicht 32 bis 10 000 mit einem Überschuss an Polyisocyanaten in Gegenwart von Isocyanat-Trimerisationskatalysatoren und Treibmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass dem Reaktionsgemisch 0,001–0,05 Äquivalente einer Säure pro Äquivalent Isocyanat zugesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Säure eine Carbonsäure zugesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Säure eine organische Sulfonsäure zugesetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Säure eine anorganische Säure, vorzugsweise eine Phosphor-enthaltende Säure, zugesetzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1–4, dadurch gekennzeichnet, dass ein Säurehalbester zugesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1–5, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich pro Äquivalent eingesetzter Säure 0,1–10, vorzugsweise 0,5–5 Äquivalente Caprolactam zugesetzt werden.

7. Verfahren gemäss Anspruch 1–5, dadurch gekennzeichnet, dass dem Reaktionsgemisch zusätzlich 0,001 bis 0,005 Mol an 2,4-Pentandion pro Äquivalent Isocyanat zugesetzt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Isocyanat-Trimerisationskatalysator ein Alkalisalz von Carbonsäuren einsetzt.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass weitere Schaummittel zugesetzt werden.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 0,002–0,02 Äquivalente einer Säure pro Äquivalent Isocyanat zugesetzt werden.

Die Herstellung von Isocyanuratgruppen-haltigen Schaumstoffen aus Polyisocyanaten und Trimerisationskatalysatoren in Gegenwart von Hydroxyl- und/oder Carboxylgruppen-haltigen höhermolekularen Verbindungen ist seit langem bekannt.

So wird nach der Lehre der deutschen Patentschrift 1112285 ein Polyisocyanat in Gegenwart von Polyhydroxyl- und/oder Polycarboxylverbindungen mit einem Molekulargewicht von mehr als 300 zu Isocyanuratgruppen aufweisenden Schaumstoffen umgesetzt, während die deutsche Offenlegungsschrift 1745177 die Verwendung von hydroxyl- und carboxyl-terminierten Polyestern und einer C₃₆-Carbonsäure bei der Herstellung von Isocyanuratgruppen aufweisenden Schaumstoffen lehrt.

In der belgischen Patentschrift 745003 wird die Herstellung von Schaumstoffen aus Polyisocyanaten und polyfunktionellen Carbonsäuren bzw. Carbonsäureanhydriden in Gegenwart von Trimerisationskatalysatoren beschrieben. Es ist dazu notwendig, die Komponenten vor der Verschäumung auf Temperaturen über Raumtemperatur zu bringen.

Der Einsatz dieser Produkte hat den Nachteil, dass durch die Reaktion der Carboxylgruppe mit dem Isocyanat CO₂ gebildet wird, das die Wärmeleitzahl heraufsetzt. Ein anderer Nachteil ist die starke Inhibierung der verwendeten basischen Trimerisationskatalysatoren. Dadurch müssen grosse Mengen Trimerisationskatalysator eingesetzt werden, oder die Temperatur der Rohstoffe muss gegenüber der Raumtemperatur erhöht werden. Ein weiterer Nachteil ist die starke Sprödig-

keit der erhaltenen Schaumstoffe, wie z.B. in der deutschen Patentschrift 1112285 im Beispiel 3 ausgeführt wird.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass der Zusatz von kleinen Mengen Säure zu einem Reaktionsgemisch, das zu Urethan- und Isocyanuratgruppen aufweisenden Schaumstoffen führt, keinen Einfluss auf die Sprödigkeit hat, andererseits die Einstellung der Reaktivität des Systems gestattet; ein Arbeiten bei höheren Temperaturen ist dabei nicht erforderlich.

Bekanntlich fliessen Reaktionsgemische, die zu Isocyanuratgruppen (und gegebenenfalls zusätzlich Urethangruppen) aufweisenden Schaumstoffen führen, schlechter als Reaktionsgemische, die zu reinen Polyurethanschaumstoffen führen, was z.B. die Herstellung von Paneelen für die Bauindustrie erschwert.

Durch die Variation der Katalysatormenge kann zwar auch die Reaktivität verändert werden, es ändern sich aber die ein System charakterisierenden Start- und Abbindezeiten gleichzeitig.

Durch den Zusatz von Säuren im erfindungsgemässen Verfahren gelingt es nun, nur die Abbindezeit zu ändern. Hierdurch wird die Ausschäumung von Hohlräumen erleichtert. Wie aus den Beispielen hervorgeht, wird die Fließfähigkeit des Reaktionsgemisches verbessert.

Die Verbesserung des Fließens wird nachgewiesen, indem ein Fliesstest in einem Rohr mit 9,5 cm Durchmesser durchgeführt wird und die maximale Steighöhe der verschiedenen Versuche miteinander verglichen wird. Es sei darauf hingewiesen, dass die Rohdichte des freigeschäumten Materials jeweils etwa gleich war.

Ferner wurde gefunden, dass eine weitere Verbesserung des Fließens erreicht wird, wenn der Reaktionsmischung bevorzugt zusätzlich (0,001–0,005 Mol) an 2,4-Pentandion pro Äquivalent Isocyanat zugesetzt werden.

Eine weitere Steigerungsmöglichkeit des Fließvermögens besteht auch darin, dass zusätzlich pro Äquivalent der im erfindungsgemässen Verfahren zu verwendender Säure insbesondere 0,1–10, vorzugsweise 0,5–5 Äquivalente Caprolactam zugesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffen durch Umsetzung von Hydroxylgruppen aufweisenden organischen Verbindungen vom Molekulargewicht 32 bis 10 000 mit einem Überschuss an Polyisocyanaten in Gegenwart von Isocyanat-Trimerisationskatalysatoren, Treibmitteln, gegebenenfalls weiteren Schaumhilfsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass dem Reaktionsgemisch 0,001–0,05, bevorzugt 0,002–0,02, Äquivalente einer Säure pro Äquivalent Isocyanat zugesetzt werden.

Als im erfindungsgemässen Verfahren zu verwendende Säuren kommen insbesondere alle bekannten anorganischen und organischen Säuren in Betracht, z.B. Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Undecansäure, Dodecansäure, Ölsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Stearinsäure, dimere Fettsäuren, Benzoesäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Trimellitsäure, Pyromellitsäure, höhermolekulare Carboxylgruppen aufweisende Verbindungen, wie Carboxylgruppen aufweisende höhermolekulare Polyester, z.B. vom Molekulargewicht 400 bis 6000, Sulfonsäure aufweisende organische Verbindungen, wie z.B. Paratoluolsulfonsäure, ferner anorganische Säuren wie Phosphor-enthaltende Säuren, z.B. Phosphorsäure, phosphorige Säure, unterphosphorige Säure, Schwefel-enthaltende Säuren wie Schwefelsäure, Stickstoff-enthaltende Säuren, Halogenwasserstoffsäuren. Bevorzugt sind die an sich bekannten Carbonsäuren und organischen Sulfonsäuren sowie die anorganischen Phosphor-enthaltenden Säuren. Oft ist auch bevorzugt, dass erfindungsgemäss Säurehalbester, z.B. entsprechende Methyl-, Äthyl-, Propyl- oder Butylester, eingesetzt werden.

Als im erfindungsgemässen Verfahren einzusetzende Ausgangskomponenten kommen aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate in Betracht, wie sie z.B. von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise Äthylen-diisocyanat, 1,4-Tetramethylen-diisocyanat, 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (DAS 1 202 785, amerikanische Patentschrift 3 401 190), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder -1,4-phenylen-diisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethan-diisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat, Naphthyl-1,5-diisocyanat, Triphenylmethan-4,4', 4"-triisocyanat, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschliessende Phosgenierung erhalten und z.B. in den britischen Patentschriften 874 430 und 848 671 beschrieben werden, m- und p-Isocyanatophenyl-sulfonyl-isocyanate gemäss der amerikanischen Patentschrift 3 454 606, perchlorierte Aryl-polyisocyanate, wie sie z.B. in der deutschen Auslegeschrift 1 157 601 (amerikanische Patentschrift 3 277 138) beschrieben werden, Carbodiimidgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in der deutschen Patentschrift 1 092 007 (amerikanische Patentschrift 3 152 162) beschrieben werden, Diisocyanate, wie sie in der amerikanischen Patentschrift 3 492 330 beschrieben werden, Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der britischen Patentschrift 994 890, der belgischen Patentschrift 761 626 und der veröffentlichten holländischen Patentanmeldung 7 102 524 beschrieben werden, Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der amerikanischen Patentschrift 3 001 973, in den deutschen Patentschriften 1 022 789, 1 222 067 und 1 027 394 sowie in den deutschen Offenlegungsschriften 1 929 034 und 2 004 048 beschrieben werden, Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der belgischen Patentschrift 752 261 oder in der amerikanischen Patentschrift 3 394 164 beschrieben werden, acylierte Harnstoffgruppen aufweisende Polyisocyanate gemäss der deutschen Patentschrift 1 230 778, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der deutschen Patentschrift 1 101 394 (amerikanische Patentschriften 3 124 605 und 3 201 372) sowie in der britischen Patentschrift 889 050 beschrieben werden, durch Telomerisationsreaktionen hergestellte Polyisocyanate, wie die z.B. in der amerikanischen Patentschrift 3 654 106 beschrieben werden, Estergruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in den britischen Patentschriften 965 474 und 1 072 956, in der amerikanischen Patentschrift 3 567 763 und in der deutschen Patentschrift 1 231 688 genannt werden, Umsetzungsprodukte der obengenannten Isocyanate mit Acetalen gemäss der deutschen Patentschrift 1 072 385, polymere Fettsäurereste enthaltende Polyisocyanate gemäss der amerikanischen Patentschrift 3 455 883.

Es ist auch möglich, die bei der technischen Isocyanatherstellung anfallenden Isocyanatgruppen aufweisenden Destillationsrückstände, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren der vorgenannten Polyisocyanate, einzusetzen. Ferner ist es möglich, beliebige Mischungen der vorgenannten Polyisocyanate zu verwenden.

Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, z.B. das 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren («TDI»), Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschlies-

sende Phosgenierung hergestellt werden («rohes MDI») und Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate («modifizierte Polyisocyanate»).

Im erfindungsgemässen Verfahren einzusetzende Ausgangskomponenten sind ferner Verbindungen mit mindestens einer Hydroxylgruppe von einem Molekulargewicht in der Regel von 400–10 000, insbesondere zwei bis acht Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, speziell solche vom Molekulargewicht 800–10 000, vorzugsweise 1000–6000, z.B. mindestens eine OH-Gruppe, in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise aber 2 bis 4, Hydroxylgruppen aufweisende Polyester, Polyäther, Polythioäther, Polyacetale, Polycarbonate, Polyesteramide, wie sie für die Herstellung von homogenen und von zellförmigen Polyurethanen an sich bekannt sind.

Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester sind z.B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen, Carbonsäuren. Anstelle der freien Polycarbon-säuren können auch die entsprechenden Polycarbon-säure-anhydride oder entsprechende Polycarbon-säureester von niedrigen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Die Polycarbon-säuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt:

Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere und trimere Fettsäuren wie Ölsäure, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren Fettsäuren, Terephthalsäuredimethylester, Terephthalsäure-bis-glykolester.

Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol (1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan), 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), Trimethyloläthan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Methylglykosid, ferner Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Polyäthylenglykole, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Frage. Die Polyester können anteilig endständige Carboxylgruppen aufweisen. Auch Polyester aus Lactonen, z.B. ε-Caprolacton oder Hydroxycarbon-säuren, z.B. ω-Hydroxycapronsäure, sind einsetzbar.

Auch die im erfindungsgemässen Verfahren in Frage kommenden, mindestens eine, in der Regel zwei bis acht, vorzugsweise zwei bis drei, Hydroxylgruppen aufweisenden Polyäther sind solche der an sich bekannten Art und werden z.B. durch

Polymerisation von Epoxiden wie Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von BF_3 , oder durch Anlagerung dieser Epoxide, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Alkohole oder Amine, z.B. Wasser, Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), Trimethylolpropan, 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan, Anilin, Ammoniak, Äthanolamin, Äthylendiamin hergestellt. Auch Sucrosepolyäther, wie sie z.B. in den deutschen Auslegeschriften 1 176 358 und 1 064 938 beschrieben werden, kommen erfindungsgemäss in Frage. Vielfach sind solche Polyäther bevorzugt, die überwiegend (bis zu 90 Gew.-%, bezogen auf alle vorhandenen OH-Gruppen im Polyäther) primäre OH-Gruppen aufweisen. Auch durch Vinylpolymerisate modifizierte Polyäther, wie sie z.B. durch Polymerisation von Styrol, Acrylnitril in Gegenwart von Polyäthern entstehen (amerikanische Patentschriften 3 383 351, 3 304 273, 3 523 093, 3 110 695, deutsche Patentschrift 1 152 536), sind ebenfalls geeignet, ebenso OH-Gruppen aufweisende Polybutadiene.

Unter den Polythioäthern seien insbesondere die Kondensationsprodukte von Thiodiglykol mit sich selbst und/oder mit anderen Glykolen, Dicarbonsäuren, Formaldehyd, Aminocarbonsäure oder Aminoalkoholen angeführt. Je nach den Co-Komponenten handelt es sich bei den Produkten um Polythiomischäther, Polythioätherester, Polythioätheresteramide.

Als Polyacetale kommen z.B. die aus Glykolen, wie Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, 4,4'-Dioxäthoxy-diphenyldimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen in Frage. Auch durch Polymerisation cyclischer Acetale lassen sich nach dem erfindungsgemässen Verfahren geeignete Polyacetale herstellen.

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solcher der an sich bekannten Art in Betracht, die z.B. durch Umsetzung von Diolen wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4) und/oder Hexandiol-(1,6), Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol mit Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat oder Phosgen, hergestellt werden können.

Auch bereits Urethan- oder Harnstoffgruppen enthaltende Polyhydroxylverbindungen sowie gegebenenfalls modifizierte natürliche Polyole, wie Rizinusöl, Kohlenhydrate, Stärke, sind verwendbar. Auch Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden an Phenol-Formaldehyd-Harze oder auch an Harnstoff-Formaldehydharze können im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt werden.

Vertreter dieser zu verwendenden Verbindungen sind z.B. in High Polymers, Vol. XVI, «Polyurethanes, Chemistry and Technology», verfasst von Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Band I, 1962, Seiten 32–42 und Seiten 44–54 und Band II, 1964, Seiten 5–6 und 198–199, sowie im Kunststoff-Handbuch, Band VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, z.B. auf den Seiten 45 bis 71, beschrieben.

Selbstverständlich können Mischungen der obgenannten Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht von 400–10 000, z.B. Mischungen von Polyäthern, und Polyestern, eingesetzt werden.

Als im erfindungsgemässen Verfahren einzusetzende Ausgangskomponenten kommen auch Verbindungen mit mindestens einer OH-Gruppe von einem Molekulargewicht 32–400 in Frage. Als Beispiele für derartige Verbindungen seien genannt:

Methanol, Äthanol,
n-Hexanol, Octanol,

Äthylenglykol,
Propylenglykol-(1,2) und -(1,3),
Butylenglykol-(1,4) und -(2,3),
Pentandiol-(1,5), Hexandiol-(1,6),
5 Octandiol-(1,8), Neopentylglykol,
1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan,
2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan,
Hexantriol-(1,2,6), Trimethyloläthan,
Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit,
10 Diäthylenglykol, Triäthylenglykol,
Tetraäthylenglykol, Polyäthylenglykole
mit einem Molekulargewicht bis 400,
Dipropylenglykol, Polypropylenglykole
mit einem Molekulargewicht bis 400,
15 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan,
Dihydroxymethyl-hydrochion,
Äthanolamin, Diäthanolamin,
Triäthanolamin, 3-Aminopropanol.

Auch in diesem Fall können Mischungen von verschiedenen Verbindungen mit mindestens einer OH-Gruppe mit einem Molekulargewicht von 32–400 verwendet werden.

Im erfindungsgemässen Verfahren können Wasser und/oder leicht flüchtige organische Substanzen als Treibmittel verwendet werden. Als organische Treibmittel kommen z.B.

25 Aceton, Äthylacetat, halogensubstituierte Alkane wie Methylenchlorid, Chloroform, Äthylidenchlorid, Vinylidenchlorid, Monofluortrichlormethan, Chlordifluormethan, ferner Butan, Hexan, Heptan oder Diäthyläther in Frage. Eine Treibwirkung kann auch durch Zusatz von bei Temperaturen über Raumtemperatur unter Abspaltung von Gasen, beispielsweise von Stickstoff, sich zersetzenden Verbindungen, z.B. Azonverbindungen wie Azoisobuttersäurenitril, erzielt werden. Weitere Beispiele für Treibmittel sowie Einzelheiten über die Verwendung von Treibmitteln sind im
30 Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 108 und 109, 453 und 507 bis 510 beschrieben.

Als Katalysatoren werden bei der Polymerisationsreaktion vorzugsweise solche Verbindungen eingesetzt, die bereits bei Raumtemperatur eine Polymerisationsreaktion der NCO-Gruppe initiieren. Derartige Verbindungen werden beispielsweise in der französischen Patentschrift 1 441 565, den belgischen Patentschriften 723 153 und 723 152 und dem deutschen Patent 1 112 285 beschrieben.

45 Solche Katalysatoren sind speziell ein- oder mehrkernige Mannichbasen aus gegebenenfalls durch Alkyl-, Aryl-, oder Aralkylresten substituierten kondensierbaren Phenolen, Oxoverbindungen und sekundären Aminen, speziell solche, bei denen als Oxoverbindungen Formaldehyd und als sekundäres Amin Dimethylamin verwendet worden sind. Im allgemeinen entstehen in den Schaumstoffen laut IR-spektroskopischen Analysen, je nach Bedingung, insbesondere in Abhängigkeit von der erreichten Reaktionstemperatur, mehr oder minder hohe Anteile an Carbodiimid-Strukturen.

50 Andere geeignete Katalysatoren sind vor allem die Alkali- bzw. Erdalkalisalze von Carbonsäuren und Phenolen. Die Menge an Polymerisationskatalysator wird wesentlich durch die Art (und gegebenenfalls die Basizität) des Katalysators bestimmt; man kann zwischen 0,1 und 100 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,3 und 25 Gew.-% an Katalysator-komponente, bezogen auf die Isocyanatkomponente, einsetzen.

Im erfindungsgemässen Verfahren kommen für die Polyurethan-Reaktion die üblichen Katalysatoren in Frage,
65 z.B. tertiäre Amine, wie Triäthylamin, Tributylamin, N-Methyl-morpholin, N-Äthyl-morpholin, N-Cocomorpholin, N,N,N',N'-Tetramethyl-äthylendiamin, 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan,

N-Methyl-N'-dimethylaminoäthyl-piperazin,
N,N-Dimethylbenzylamin,
Bis-(N,N-diäthylaminoäthyl)-adipat,
N,N-Diäthylbenzylamin,
Pentamethyl-diäthylentriamin,
N,N-Dimethylcyclohexylamin,
N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-butandiamin,
N,N-Dimethyl-β-phenyläthylamin,
1,2-Dimethylimidazol,
2-Methylimidazol.

Als Katalysatoren kommen auch an sich bekannte Mannichbasen aus sekundären Aminen, wie Dimethylamin, und Aldehyden, vorzugsweise Formaldehyd, oder Ketonen wie Aceton, Methyläthylketon, Cyclohexanon und Phenolen, wie Phenol, Nonylphenol, Bisphenol in Frage.

Gegenüber Isocyanatgruppen aktive Wasserstoffatome aufweisende tertiäre Amine als Katalysatoren sind z.B. Triäthanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl-diäthanolamin, N-Äthyl-diäthanolamin, N,N-Dimethyl-äthanolamin, sowie deren Umsetzungsprodukte mit Alkylenoxiden, wie Propylenoxid und/oder Äthylenoxid.

Als Katalysatoren kommen ferner Silamine mit Kohlenstoff-Silizium-Bindungen, wie sie z.B. in der deutschen Patentschrift 1 229 290 (entsprechend der amerikanischen Patentschrift 3 620 984) beschrieben sind, in Frage, z.B. 2,2,4-Trimethyl-2-silamorpholin, 1,3-Diäthylaminomethyl-tetramethyldisiloxan.

Als Katalysatoren kommen auch stickstoffhaltige Basen wie Tetraalkylammoniumhydroxide, ferner Alkalihydroxide wie Natriumhydroxide, Alkaliphenolate wie Natriumphenolat oder Alkalialkoholate wie Natriummethylat in Betracht. Auch Hexahydrotriazine können als Katalysatoren eingesetzt werden.

Es können auch organische Metallverbindungen, insbesondere Zinnverbindungen, als Katalysatoren verwendet werden.

Als organische Zinnverbindungen kommen vorzugsweise Zinn(II)-salze von Carbonsäuren wie Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-äthylhexoat und Zinn(II)-laurat und die Zinn(IV)-Verbindungen, z.B. Dibutylzinnoxid, Dibutylzinnchlorid, Dibutylzinnacetat, Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinnmaleat oder Dioctylzinn-diacetat in Betracht. Selbstverständlich können alle obengenannten Katalysatoren als Gemische eingesetzt werden.

Weitere Vertreter von im erfindungsgemässen Verfahren bevorzugt zu verwendenden Katalysatoren sowie Einzelheiten über die Wirkungsweise der Katalysatoren sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 96 bis 102 beschrieben.

Die Katalysatoren werden in der Regel in einer Menge zwischen etwa 0,001 und 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Verbindungen mit mindestens einer Hydroxylgruppe von einem Molekulargewicht von 32 bis 10000, eingesetzt.

Im erfindungsgemässen Verfahren können auch oberflächenaktive Zusatzstoffe, wie Emulgatoren und Schaumstabilisatoren, mitverwendet werden. Als Emulgatoren kommen z.B. die Natriumsalze von Ricinusölsulfonaten oder Salze von Fettsäuren mit Aminen wie ölsaures Diäthylamin oder stearinsaures Diäthanolamin in Frage. Auch Alkali- oder Ammoniumsalze von Sulfonsäuren wie etwa von Dodecylbenzolsulfonsäure oder Dinaphthylmethandisulfonsäure oder von Fettsäuren wie Ricinolsäure oder von polymeren Fettsäuren können als oberflächenaktive Zusatzstoffe mitverwendet werden.

Als Schaumstabilisatoren kommen vor allem Polyäthersiloxane, speziell wasserlösliche Vertreter, in Frage. Diese Verbindungen sind im allgemeinen so aufgebaut, dass ein

Copolymerisat aus Äthylenoxid und Propylenoxid mit einem Polydimethylsiloxanrest verbunden ist. Derartige Schaumstabilisatoren sind z.B. in den amerikanischen Patentschriften 2 834 748, 2 917 480 und 3 629 308 beschrieben.

- 5 Es können ferner Zellregler der an sich bekannten Art wie Paraffine oder Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane sowie Pigmente oder Farbstoffe und Flammschutzmittel der an sich bekannten Art, z.B. Tris-chloräthylphosphat, Trikresylphosphat oder Ammoniumphosphat und -polyphosphat, ferner
- 10 Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher und fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen, Füllstoffe wie Bariumsulfat, Kieselgur, Russ oder Schlämme mitverwendet werden.

- Weitere Beispiele von gegebenenfalls im erfindungsgemässen
- 15 Verfahren mitzuverwendenden oberflächenaktiven Zusatzstoffen und Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsverzögerern, Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen, Weichmachern, Farbstoffen und Füllstoffen sowie fungistatisch und bakteriostatisch wirksamen Substanzen sowie Einzelheiten
- 20 über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Zusatzmittel sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 103 bis 113 beschrieben.

- Die Reaktionskomponenten können im erfindungsgemässen
- 25 Verfahren nach dem an sich bekannten Einstufenverfahren, dem Prepolymerverfahren oder dem Semiprepolymerverfahren zur Umsetzung gebracht werden, wobei man sich oft maschineller Einrichtungen bedient, z.B. solcher, die in der amerikanischen Patentschrift 2 764 565 beschrieben werden.
- 30 Einzelheiten über Verarbeitungseinrichtungen, die auch hier in Frage kommen, werden im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 121 bis 205 beschrieben.

- Die erfindungsgemäss erhaltenen Schaumstoffe können z.B. als Isoliermaterial in der Bauindustrie oder für den technischen Sektor oder als Konstruktionsmaterial sowie in der Möbelindustrie Verwendung finden.

40 Vergleichsbeispiel

In diesem Beispiel wurde Beispiel 26 der deutschen Offenlegungsschrift 17 45 177 nachgearbeitet. Als Katalysator wurde Kaliumacetat anstelle von Kaliumcaprylat verwendet.

- Eine Mischung von 25 Gew.-Teilen einer dimeren Fettsäure (Säurezahl 195) wurde mit 12 Gew.-Teilen Trichloräthylphosphat, 2 Gew.-Teilen Silicostabilisator L 5320 der Firma Union Carbide Corporation, 17 Gew.-Teilen Trichlorfluormethan und 4 Gew.-Teilen einer 50%igen Kaliumacetatlösung in Äthylenglycol wird intensiv 15 s mit 100 Gew.-Teilen
- 45 eines rohen Diphenylmethandiisocyanats verrührt. Die Schaumbildung setzt nach 15 s ein, nach 900 s ist die Fadenziehzeit (Abbindezeit) erreicht. Der ausgehärtete Schaumstoff ist sehr spröde und hat eine Rohdichte von 29 kg/m³.

- Zum Vergleich wird ein Urethangruppen-aufweisender Polyisocyanuratschaumstoff hergestellt.

- Dazu wird gegenüber dem vorgenannten Beispiel die dimere Fettsäure durch die gleiche Menge eines Polyesters ersetzt (Polyester aus Adipinsäure, Glycerin und Diäthylenglycol, Hydroxylzahl 200) und der Gehalt an Kaliumacetat um die
- 50 Hälfte reduziert. Die Abbindezeit beträgt trotzdem nur 55 s, der Schaumstoff ist zäh und hat eine Rohdichte von 37 kg/m³. Der Vergleich dieser beiden Schaumstoffe lehrt, dass die Verwendung grosser Mengen an Säure die Reaktion in unerwünschter Weise verlangsamt und zu durch ihre Sprödigkeit
- 55 für die Praxis unbrauchbaren Schaumstoffen führt.

In Beispiel 1 wird gezeigt, dass erfindungsgemäss zu verwendende Mengen an Säure keinen Einfluss auf die Rohdichte der Schaumstoffe haben.

Beispiel 1

Tabelle 1 bringt die geprüften Säurekompositionen.

Tabelle 1

Nr.	Zusammensetzung
1	1 Mol Phthalsäureanhydrid + 1 Mol Diäthylenglycol
2	1 Mol Phthalsäureanhydrid + 1 Mol Diäthylenglycol + 1 Mol Caprolactam
3	1 Mol Maleinsäureanhydrid + 1 Mol Diäthylenglycol + 1 Mol Caprolactam
4	1 Mol 4-Methyl-hexahydro- + 1 Mol Diäthylenglycol + phthalsäureanhydrid 1 Mol Caprolactam
5	dimerisierte Ölsäure, Säurezahl 195
6	Essigsäure
7	1 Mol p-Toluolsulfonsäure + 1 Mol Diäthylenglycol + 1 Mol Caprolactam
8	1 Mol o-Phosphorsäure + 1 Mol Diäthylenglycol + 1 Mol Caprolactam
9	1 Mol Ölsäure + 2 Mol Phthalsäureanhydrid + 1 Mol Diäthylenglycol (DEG) + 4 Mol Caprolactam

zeigt die Verschäumungsergebnisse einer Präpolymer-Rezeptur. Die Gewichtsteile entsprechen Grammengen, die Vermischungszeit betrug einheitlich 15 s. Die Steighöhe wurde in einem Rohr aus Acrylglas mit 9,5 cm Durchmesser ermittelt. Die Polyolmischung setzt sich wie folgt zusammen:

10 Gew.-Teile	eines auf Toluylendiamin-gestarteten Propylen- oxid-Polyäthers mit einer Hydroxylzahl von 400
15 Gew.-Teile	eines Phthalsäure/Diäthylenglycol-Polyesters mit einer Hydroxylzahl von 200
2 Gew.-Teile	Glycerin
20 Gew.-Teile	Trichloräthylphosphat
15 1 Gew.-Teil	Siliconstabilisator (L 5320 der Fa. Union Carbide Corporation)

Das Präpolymer wird durch Umsetzung von 100 Gew.-Tln. rohem Diphenylmethandiisocyanat mit 7 Gew.-Tln. eines Polyesters (Phthalsäure/Diäthylenglycol, OH-Zahl 200) hergestellt. Alle Schaumstoffe waren zäh.

Tabelle 2

Rezeptur Nr.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Tris-(dimethylaminomethyl)-phenol											9,5	9,5
25%ige Kaliumacetatlösung in												
Diäthylenglycol	3	3	3	4	3	3	3	3	3	3		
Tabelle 1, Nr. 1		1										
Nr. 2			1	2								
Nr. 3					1							
Nr. 4						1						
Nr. 5							1					
Nr. 6								0,5				
Nr. 7									0,5			
Nr. 8										0,4		
Nr. 9												0,5
Polyolgemisch	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48
Trichlorfluormethan	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Präpolymer	107	107	107	107	107	107	107	107	107	107	107	107
Startzeit (s)	20	32	24	20	24	24	20	23	25	26	4	4
Abbindezeit (s)	33	84	56	65	53	53	44	60	54	55	38	72
Rohdichte (kg/m ³)	30	31	28	29	30	30	31	29	31	30		
Steighöhe (cm)	123	125	134	140	129	129	133			125		
Äquivalente												
Säure/Äquivalent NCO · 10 ⁻³	—	5,5	3,8	7,5	4,7	4,2	4,8	11,8	1,9	3,2	—	1,8

In Tabelle 3 sind Verschäumungsergebnisse einer one-shot Rezeptur aufgeführt. Die Verschäumungsbedingungen entsprechen den Versuchen von Tabelle 2.

Die Polyolabmischung setzt sich wie folgt zusammen:
 17 Gew.-Teile eines Polyesters aus Phthalsäure und Propylen-
 glycol mit einer Hydroxylzahl von 250
 3 Gew.-Teile Glycerin
 4 Gew.-Teile Octaäthylenglycol
 15 Gew.-Teile Trichlorpropylphosphat
 1 Gew.-Teil Stabilisator (L 5320 der Fa. Union Carbide
 Corporation)
 Als Isocyanat wurde rohes 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat
 verwendet.

Tabelle 3

Rezeptur Nr.	1	2	3
25%ige Kaliumacetatlösung in DEG	2,5	2,5	2,5

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Rezeptur Nr.	1	2	3
Dimethylcyclohexylamin			0,1
Tabelle 1, Nr. 2			0,5
Nr. 9		0,5	
55 Polyolgemisch	40	40	40
Trichlorfluormethan	25	25	25
Isocyanat	100	100	100
Startzeit (s)	27	26	26
Abbindezeit (s)	41	48	47
60 Rohdichte (kg/m ³)	26	26	26
Steighöhe (cm)	133	138	138
Äquivalente			
Säure/Äquivalent		1,8	1,9
65 Isocyanat			

Wird Versuch Nr. 1 aus der Tabelle 3 in der Weise wiederholt, dass ein Polyester mit gleicher Hydroxylzahl, aber

höherer Säurezahl (5 gegenüber 1) verwendet wird, so ändert sich die Steighöhe nicht, obwohl der Gehalt an Säure etwa

dem von Versuch 2 entspricht. Dieser Versuch zeigt die Überlegenheit der erfindungsgemässen Lehre.