



FI000100975B



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 100975 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 31.03.98

(51) Kv.lk.6 - Int.kl.6

// C 08G 18/10, C 08G 18/70
(C 08G 18/70, 101:00)

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 901814

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 10.04.90

(24) Alkuperäpäivä - Löpdag 10.04.90

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 15.10.90

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

14.04.89 GB 8908490 P

(73) Haltija - Innehavare

1. **Imperial Chemical Industries PLC**, Imperial Chemical House, Millbank, London SW1P 3JF, United Kingdom, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. **Verhelst, Gabriel**, Mechelsesteenweg 667, 3020 Herent, Belgium, (BE)
2. **Pham, Tu**, Clos de la Charmille 2, 5980 Grez-Doiceau, Belgium, (BE)
3. **Parfondry, Alain**, av. Jules Bordet 66-12, 1140 Evere, Belgium, (BE)
4. **Müller, Louis**, Potbeekstraat 4, 3052 Ottenburg, Belgium, (BE)
5. **de Witte, Mireille**, H. Persoonsstraat 76, 9291 Gent, Belgium, (BE)
6. **Watts, Arun**, 30 Avenue J. Accent, 1160 Bruxelles, Belgium, (BE)

(74) Asiamies - Ombud: **Kolster Oy Ab**, Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Isosyanaattikoostumus ja menetelmä taipuisien vaahtojen valmistamiseksi siitä
Isocyanatkomposition och förfarande för framställning av flexibla skum därav

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP A 10850 (C 08G 18/76), GB A 1572781 (C 08G 18/76)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee nestemäisiä isosyanaattipitoisia esipolymeerikoostumuksia, joiden keskimääräinen isosyanaattifunktionaalisuus on suurempi kuin 2 ja -NCO-pitoisuus 2 - 15 paino-% ja jotka saadaan antamalla isosyanaattireaktiivisen polymeerin, jonka keskimääräinen nimelliskemiallisuus on 2 - 6, reagoida stökiometrisen ylimäärän kanssa difenylimetaanidi-isosyanaattikoostumusta, joka sisältää vähintään 2 paino-% 2,4'-difenylimetaanidi-isosyanaattia ja jonka keskimääräinen isosyanaattifunktionaalisuus on alueella 2 - 2,3. Keksintö koskee myös menetelmää polyuretaanivaahdon valmistamiseksi, joka menetelmä käsittää tällaisen esipolymeerikoostumuksen reaktion veden kanssa.

Uppfinningen avser flytande, isocyanathaltiga förpolymerkompositioner med en isocyanatmedelfunktionalitet som överstiger 2 och en NCO-halt av 2 - 15 vikt%, varvid de kan erhållas genom omsättning av en isocyanatreaktiv polymer, vilken har en nominell medelfunktionalitet av 2 - 6, med ett stökiometriskt överskott av en difenylmetan-diisocyanatkomposition, vilken innehåller åtminstone 2 vikt% 2,4'-difenylmetan-diisocyanat och har en isocyanatmedelfunktionalitet i området 2 - 2,3. Uppfinningen avser även ett förfarande för framställning av ett polyuretanskum genom omsättning av en dylik förpolymerkomposition med vatten.

Isosyanaattikoostumus ja menetelmä taipuisien vaahtojen valmistamiseksi siitä

5 Tämä keksintö koskee esipolymeerejä, ja tarkemmin ottaen isosyanaattipitoisia polyuretaaniesipolymeerejä, jotka ovat käyttökelpoisia polyuretaanivaahtojen valmistuksessa.

10 Isosyanaattipitoiset polyuretaaniesipolymeerit, jotka on saatu antamalla stökiömetrisen ylimäärän orgaanista polyisosyanaattia reagoida orgaanisen polyolin kanssa, ovat hyvin tunnettuja polyuretaanien alalla, ja niitä on käytetty esimerkiksi kiinteiden ja mikrohuokoisten elastomeerien, joustavien ja jäykkien vaahtojen, pinnoitteiden, liimojen ja vastaavien valmistuksessa. Näin ollen oleellisesti difunktionaalisia esipolymeerejä, joissa on alhainen
15 vapaan isosyanaatin pitoisuus, ja jotka on saatu antamalla tolyleenidi-isosyanaatin (TDI) tai difenyyylimetaanidi-isosyanaatin (MDI) reagoida polyesteri- tai polyeetteridiolin kanssa, on käytetty elastomeerien valmistuksessa.
20 Toisaalta, esipolymeerejä, joissa on korkea vapaan isosyanaatin pitoisuus, ja jotka on saatu aikaan antamalla erilaisten diolien reagoida 4,4'-difenyyylimetaanidi-isosyanaatin kanssa, on valmistettu keinona saada tämä normaalisti kiinteä di-isosyanaatti helppokäyttöiseen nestemäiseen muotoon.
25

Polyuretaaniin ja muihin orgaanisista polyisosyanaateista johdettuihin polymeerisysteemeihin perustuvien vaahdotettujen materiaalien valmistus on erittäin vakiintunutta. Riippuen valmistuksessa käytetyistä koostumuksista tuotteet voivat vaihdella koostumukseltaan pehmeistä
30 pehmikemateriaaleina käytetyistä joustavista vaahdoista jäykkiin vaahtoihin, joita käytetään eristys- tai rakennemateriaaleina. Samalla tavoin riippuen käytetyn vaahdotusaineen määrästä, voidaan valmistaa tuotteita, joiden tiheys vaihtelee välillä 10 - 1 100 kg/m³.
35

Joustavia polyuretaanivaahtoja on valmistettu yli kolmenkymmenen vuoden ajan orgaanisista polyisosyanaateista ja polymeerisistä polyoleista. Vettä, joka reagoi isosyanaattien kanssa muodostaen hiilidioksidia ja (urea-
5 sidoksia), on käytetty pääasiallisena vaahdotusaineena. Joustavien vaahtojen valmistuksessa yleisimmin käytetty polyisosyanaatti on ollut tolyleenidi-isosyanaatti (TDI), mutta viime vuosina on difenyylimetaanidi-isosyanaattien (MDI) käyttö kasvanut. Alkujaan joustavien vaahtojen val-
10 mistuksessa käytetyt polyolit olivat hieman haaroituneita polyestereitä, kuten poly(dietyleeniadipaatteja), mutta nykyisin suurin osa joustavien vaahtojen valmistuksesta perustuu polyeetteripolyoleihin, erityisesti trioleihin, joiden hydroksyyliequivalenttipainot ovat välillä noin
15 750:stä noin 5 000:een.

Polyisosyanaatin ja isosyanaatin kanssa reaktiivisten komponenttien, polyolin ja veden, välinen reaktio voidaan toteuttaa eri tavoilla. Niinkutsutussa "kertapanos"-menetelmässä edellä mainitut materiaalit yhdistetään
20 huoneenlämpötilassa yhdessä reaktiovaiheessa polyisosyanaatin reagoiessa huomattavan samanaikaisesti polyolin ja veden kanssa muodostaen vaahdon. Toinen äärimmäisyys on esipolymeerimenetelmä, joka käsittää polyisosyanaatin reaktion polyolin kanssa, tavallisesti kohotetussa lämpö-
25 tilassa, sellaisen esipolymeerin muodostamiseksi, joka sisältää vapaata isosyanaattia, ja sen jälkeen jäädytetyn esipolymeerin vaahdotuksen täysin erillisessä reaktiovaiheessa antamalla sen reagoida veden kanssa. Näiden kahden äärimmäisyyden välissä ovat puoli- tai näennäisesipolymeerimenetelmät, jotka käsittävät polyisosyanaatin reaktion
30 osan polyolista kanssa suhteellisen alhaisen viskositeetin esipolymeerin muodostamiseksi, jonka annetaan sitten reagoida veden ja lopun polyolista kanssa.

Vaikka MDI:n alhaisempi haihtuvuus verrattuna
35 TDI:hin on etu työhygienian näkökulmasta katsottuna, on MDI:hin perustuvien joustavien vaahtosysteemien rajoituk-

senä ollut vaikeus tuottaa alhaisen tiheyden vaahtoja (alle 30 kg/m^3) käyttämättä apuna muita vaahdotusaineita, erityisesti kloorifluorihilivetyjä kuten trikloorifluorimetaania. Tätä ongelmaa on pahentanut esipolymeerimenetelmä, koska siinä tapahtuu MDI:n isosyanaattipitoisuuden laimenemista. Koska on tehty kansainvälinen sopimus siitä, että kloorifluorihilivetyjen käyttöä on vähennettävä, on selvästikin ei-toivottua, että joustavat vaahtokoostumukset sisältävät merkittäviä määriä tällaisia vaahdotusaineita.

TDI-pohjaisten joustavien vaahtokoostumusten isosyanaatti-indeksi (isosyanattiryhmien suhde isosyanaatti-reaktiivisiin ryhmiin ilmoitettuna prosenttiosuutena) on tavallisesti välillä 80 - 110, tyypillisesti 103 - 108, mutta äskettäin on halogeenihilivetyyhdisteille MDI-pohjaisille kertapanoskoostumuksille esitetty paljon alhaisempia lukemia, esimerkiksi alle 60. Vaikka nämä koostumukset mahdollistavatkin alhaisen tiheyden vaahtojen valmistuksen huolimatta halogeenihilivetyyhdisteiden puuttumisesta, eivät eräät vaahtojen fysikaalisista ominaisuuksista, esimerkiksi repeytymislujuus, saavuta TDI:llä kertapanosmenetelmässä aikaansaatuja tasoja.

Nyt on havaittu, että joustavia vaahtoja, mukaanlukien sellaiset, joilla on alhainen tiheys, voidaan valmistaa MDI-esipolymeerikoostumuksista tämän keksinnön mukaisesti, käyttäen vettä oleellisesti ainoana vaahdotusaineena jäljempänä kuvatuissa olosuhteissa.

Tämä keksintö tuottaa nestemäisen isosyanaattipitoisen esipolymeerikoostumuksen, jonka keskimääräinen isosyanaattifunktionaalisuus on suurempi kuin 2, ja NCO-pitoisuus on välillä 2 - 15 paino-%, edullisesti 2 - 12 paino-%, ja joka saadaan aikaan antamalla isosyanaattireaktiivisen polymeerin, jonka keskimääräinen nimelliskfunktionaalisuus on välillä 2 - 6, edullisesti 2 - 4, ja keskimääräinen ekvivalenttipaino on noin 500 - 5 000, reagoida stökiometrisen ylimäärän kanssa sellaista difenyyylimetaanidi-iso-

syanaattikoostumusta, joka sisältää vähintään 2 paino-% 2,4'difenyylimetaanidi-isosyanaattia, ja jonka keskimääräinen isosyanaattifunktionaalisuus on alueella 2 - 2,3.

5 Kapeammassa mielessä, tämä keksintö tuottaa edullisen stabiilin nestemäisen isosyanaattipitoisen polyuretaaniesipolymeerikoostumuksen, jonka keskimääräinen isosyanaattifunktionaalisuus on yli 2 ja NCO-pitoisuus välillä 2 - 15 paino-%, ja joka on saatu antamalla:

10 i) polyolikomponentin, joka sisältää vähintään yhtä polyoksiaalkyleenipolyolia, joka sisältää oksietyleenijäännöksiä, mainitun polyolikomponentin keskimääräisen nimelliskfunktionaalisuuden ollessa välillä 2 - 6, keskimääräisen hydroksyyliequivivalenttipainon ollessa välillä noin 500 - noin 5 000, ja keskimääräisen oksietyleenipitoisuuden 5 - 30 % painosta perustuen oksialkyleenijäämien kokonaismäärään, edullisesti 10 - 25 %, ja

15 ii) stökiometrisen ylimäärän suhteessa polyolikomponenttiin difenyylimetaanidi-isosyanaattikoostumusta, joka sisältää vähintään 2 paino-% 2,4' -difenyylimetaanidi-isosyanaattia di-isosyanaattikomponenttien painosta, ja jonka keskimääräinen isosyanaattifunktionaalisuus on 20 alueella 2 - 2,3, reagoida keskenään.

25 Tarkemmin määriteltynä tämä keksintö tuottaa vieläkin edullisemmän stabiilin nestemäisen isosyanaattipitoisen esipolymeerikoostumuksen, joka on saatu antamalla isosyanaattireaktiivisen polyoksiaalkyleenipolymeerin reagoida difenyylimetaanidi-isosyanaattipitoisen koostumuksen kanssa, ja joka on tunnettu siitä, että

30 - esipolymeerin keskimääräinen isosyanaattifunktionaalisuus on suurempi kuin 2, edullisesti alueella 2,05:stä 2,4:ään;

- esipolymeerikoostumuksen -NCO-pitoisuus on välillä 2 - 12 paino-%, edullisesti välillä 5 - 12 paino-%;

35 - oksietyleenipitoisuus isosyanaattireaktiivisessa polyoksiaalkyleenipolymeerissä on alueella 5 - 30 % oksialkyleenijäämien kokonaismäärästä;

- isosyanaattireaktiivisen polyoksiakyleeni-
polymeerin keskimääräinen nimelliskfunktionaalisuus on
välillä 2 - 6;

5 - difenyyylimetaanidi-isosyanaattipitoisen koostu-
muksen kokonaisdifenyyylimetaanidi-isosyanaattipitoisuus
on vähintään 60 paino-%,

- 2,4' -difenyyylimetaanidi-isosyanaatti-isomeerin
pitoisuus difenyyylimetaanidi-isosyanaattipitoisessa koostu-
muksessa on vähintään 5 %;

10 - difenyyylimetaanidi-isosyanaattipitoisen koostu-
muksen keskimääräinen isosyanaattifunktionaalisuus on
välillä 2 - 2,3, edullisesti välillä 2,1 - 2,3.

Tämä keksintö tuottaa lisäksi joustavan polymeeri-
sen vaahdon valmistusmenetelmän, joka käsittää 100 paino-
15 osan polyisosyanaattikomponenttia reaktion 1 - 10 paino-
osan sellaista isosyanaatti-reaktiivista komponenttia
kanssa, joka sisältää vähintään 95 paino-% vettä oleelli-
sesti ilman halogeenihiili-vaahdotusainetta, polyisosya-
naattikomponentin koostuessa tämän keksinnön mukaisesta
20 isosyanaattipäätteisestä esipolymeerikoostumuksesta.

Esipolymeerin valmistuksessa käytetyn isosyanaat-
tireaktiivisen polymeerin keskimääräinen nimelliskfunctio-
naalisuus on välillä 2 - 6. Termi "nimelliskfunktionaali-
suus" viittaa funktionaalisuuteen isosyanaattien suhteen,
25 joka isosyanaattireaktiivisella polymeerillä voidaan
olettaa olevan tuntien sen monomeeriset komponentit. Esi-
merkiksi sellaisella polyeetterillä, joka on valmistettu
lisäämällä propeenioksidia glykoliin, on nimelliskfunctio-
naalisuuden arvo 2, vaikka itse asiassa sen keskimääräi-
30 nen funktionaalisuus on jonkin verran alle 2. Näin ollen
polyeetteripolyolilla keskimääräinen nimelliskfunktionaali-
suus on sen valmistuksessa käytetyn initiaattorin tai
initiaattoreiden keskimääräinen funktionaalisuus (aktii-
visten vetyatomien lukumäärä).

35 Isosyanaattireaktiivisen polymeerin keskimääräinen
nimelliskfunktionaalisuus on edullisesti 2 - 3. Edulliset

keskimääräiset ekvivalenttipainot ovat alueella 1 000 -
4 000. Kahden tai useamman isosyanaattireaktiivisen poly-
meerin, joiden funktionaalisuus, ekvivalenttipaino ja/tai
kemiallinen rakenne (pääteryhmät tai runko) eroavat toi-
5 sistaan, seoksia voidaan käyttää sillä edellytyksellä,
että tällaiset seokset täyttävät tässä määritellyt keski-
määräisen funktionaalisuuden ja keskimääräisen ekvivalent-
tipainon kriteerit.

Isosyanaattireaktiivisia ryhmiä, jotka voivat olla
10 mukana isosyanaattireaktiivisessa polymeerissä, ovat pri-
määrinen amiini, sekundaarinen amino-, tioli-, karboksi,
enamino-, ja erityisesti hydroksyyli-ryhmät.

Erityisen tärkeitä isosyanaattireaktiivisia poly-
meerejä ovat polymeeriset polyolit. Sopivia polyoleja
15 ja menetelmiä niiden valmistamiseksi on täydellisesti ku-
vattu aikaisemmin, ja esimerkkeinä tällaisista polyoleis-
ta voidaan mainita polyesterit, polyesteriamidit, poly-
tioesterit, polykarbonaatit, polyasetaalit, polyolefiinit,
polysiloksaanit ja, erityisesti, polyeetterit.

20 Polyeetteripolyoleja, joita voidaan käyttää, ovat
tuotteet, jotka on saatu polymeroimalla syklisiä okside-
ja, esimerkiksi etyleenioksidia, propyleenioksidia, buty-
leenioksidia tai tetrahydrofuraania tarpeen vaatiessa poly-
funktionaalisten initiaattoreiden läsnäollessa. Sopivat
25 initiaattoriyhdisteet sisältävät useita aktiivisia vety-
atomeja, ja niitä ovat vesi ja polyolit, esimerkiksi ety-
leeniglykoli, propyleeniglykoli, dietyleeniglykoli, syklo-
heksaanidimetanoli, resorsinoli, bisfenoli A, glyseroli,
trimetylolipropaani, 1,2,6-heksaanitrioli tai pentaeryt-
30 ritoli. Seoksia initiaattoreista ja/tai syklisistä oksi-
deista voidaan käyttää.

Erityisen käyttökelpoisia polyeetteripolyoleja
ovat polyoksi-propyleenidiolit ja -triolit sekä poly(oksi-
etylenei-oksipropyleeni)diolit ja -triolit, jotka on saatu
35 samanaikaisesti tai vuorotellen lisäämällä etyleeni- ja
propyleenioksideja di- tai trifunktionaalisiin initiaatto-

reihin, kuten aikaisemmin on täydellisesti kuvattu. Satunnaiskopolymeerejä, joiden oksietyleenipitoisuus on 10 - 80 %, lohkokopolymeerejä, joiden oksietyleenipitoisuus on 25 % tai alle, sekä satunnais/lohkokopolymeerejä, joiden oksietyleenipitoisuus on 50 % tai alle oksialkyleeniyksiköiden kokonaispainosta, voidaan mainita. Seokset mainituista dioleista ja trioleista voivat olla erityisen käyttökelpoisia. Muita erityisen käyttökelpoisia polyeetteripolyoleja ovat polytetrametyleeniglykolit, jotka on saatu aikaan polymeroimalla tetrahydrofuraania.

Erityisen mielenkiintoinen ryhmä polyolikomponentteja koostuu polyeetteripolyoleista, joiden keskimääräinen oksietyleenipitoisuus on 10 - 25 % kokonaisoksiakyleenijäämien painosta, johtuen siitä, että niissä on läsnä vähintään yhtä polyoksiakyleenipolyolia, joka sisältää oksietyleeni- (etyleenioksidi) jäämiä. Edulliset polyolikomponentit sisältävät vähintään yhtä poly(oksietyleni-oksipropyleeni) polyolia, joista kunkin oksietyleenipitoisuus on alueella 10 - 25 % kokonaisoksiakyleenijäämien painosta. Muita tämän kategorian käyttökelpoisia polyolikomponentteja ovat sellaiset polyoliseokset, jotka sisältävät polyoleja, esimerkiksi poly(oksietylenioksipropyleeni)polyoleja, polyoksiopropyleenipolyoleja ja/tai polyoksietylenipolyoleja, joiden oksietyleenipitoisuus on ulkopuolella 10 - 25 %:n alueen sillä ehdolla, että komponentin kokonaisoksietylenipitoisuus on määritellyllä alueella. Tällaiset seokset voivat valinnaisesti sisältää yhtä tai useampaa poly(oksietyleni-oksipropyleeni)polyolia, joiden oksietyleenipitoisuus on alueella 10 - 25 %. Sen mahdollisuuden, että käytetään sellaisten polyolien seosta, joiden oksietyleenipitoisuudet eroavat toisistaan, lisäksi voidaan käyttää seoksia kahdesta tai useammasta polyolista, joiden funktionaalisuus, ekvivalenttipaino ja/tai polymeerirunko eroavat toisistaan sillä edellytyksellä, että tällaiset seokset täyttävät tässä määritellyt keskimääräisen funktionaalisuuden ja keskimääräisen ekvivalenttipainon kriteerit.

Polyesteripolyoleja, joita voidaan käyttää, ovat hydroksyyliipäätteiset reaktiotuotteet polyhydristä alkoholeista kuten etyleeniglykolista, propyleeniglykolista, dietyleeniglykolista, 1,4-butaanidiolista, neopentyyliglykolista, 1,6-heksaanidiolista, sykloheksaanidimetanolista, bis(hydroksietyyli)tereftalaatista, glyserolista, trimetylolipropaanista, pentaerytritolista tai polyeetteripolyoleista tai tällaisten polyhydristen alkoholien seoksista sekä polykarboksyylihapoista, erityisesti dikarboksyylihapoista tai niiden estereitä muodostavista johdannaisista, esimerkiksi meripihkahaposta, glutaarihaposta tai adipiinihaposta tai niiden dimetyyliestereistä, talihaposta, ftaalihappoanhydridistä, tetraklooriftaalihappoanhydridistä tai dimetyylitereftalaatista tai näiden seoksista. Polyesteriamideja voidaan saada aikaan sisällyttämällä aminoalkoholeja, kuten etanoliamiinia polyesteröintiseoksiin. Polyestereitä, jotka saadaan polymeroimalla laktoneita, esimerkiksi kaprolaktonia, yhdessä polyolin kanssa, tai hydroksikarboksyylihappoja, kuten hydroksikaproehappoa, voidaan myös käyttää.

Polyeetteripolyoleja, joita voidaan käyttää, ovat tuotteet, jotka saadaan kondensoimalla tiodiglykolia joko yksinään tai yhdessä muiden glykolien, alkyleenioksidien, dikarboksyylihappojen, formaldehydin, aminoalkoholien tai aminokarboksyylihappojen kanssa.

Polykarbonaattipolyoleja, joita voidaan käyttää, ovat tuotteet, jotka on saatu antamalla diolien, kuten 1,3-propaanidiolin, 1,4-butaanidiolin, 1,6-heksaanidiolin, dietyleeniglykolin tai tetraetyleeniglykolin reagoida diaryylikarbonaattien, esimerkiksi difenyylikarbonaatin, tai fosgeenin kanssa.

Polyasetaalipolyoleja, joita voidaan käyttää, ovat ne, jotka on valmistettu antamalla glykolien, kuten dietyleeniglykolin, trietyleeniglykolin tai heksaanidiolin reagoida formaldehydin kanssa. Sopivia polyasetaaaleja voidaan valmistaa myös polymeroimalla syklisiä polyasetaaaleja.

Sopivia polyolefiinipolyoleja ovat hydroksipäätteiset butadieeni- ja kopolymerit ja sopivia polysiloksaanipolyoleja ovat polydimetyylisiloksaanidiolit ja -triolit.

5 Muita polyoleja, joita voidaan käyttää, ovat edellä kuvatun tyyppisten polyolien additio- tai kondensaatiopolymeerien dispersiot tai liuokset. Tällaisia modifioituja polyoleja, joita usein nimitetään "polymeeri" polyoleiksi, on kuvattu täydellisesti aikaisemmin, ja
10 niihin luetaan tuotteet, jotka on saatu in situ polymeeroimalla yhtä tai useampaa vinyylimonomeeriä, esimerkiksi styreeniä ja akrylonitriiliä, polymeerisissä polyoleissa, esimerkiksi polyeetteripolyoleissa, tai in situ reaktiolla polyisosyanaatin ja amino- tai hydroksyylifunktionaalisen yhdisteen, kuten trietanoliamiinin välillä polymeerisessä polyolissa.
15

 Polymeerimodifioituja polyoleja, jotka ovat erityisesti kiinnostavia tämän keksinnön mukaisten isosyanaattipitoisten esipolymeerien valmistuksessa, ovat tuotteet, jotka on saatu in situ polymeeroimalla styreeniä
20 ja/tai akrylonitriiliä poly(oksietylenei/oksipropyleeni)-polyoleissa, joiden funktionaalisuudet ovat välillä 2 - 4, ekvivalenttipainot 750 - 3 000 ja etyleenioksidipitoisuudet 5 - 50 %, edullisesti 5 - 30 % oksyalkyleenijäämien
25 kokonaispainosta, sekä tuotteet, jotka on saatu in situ reaktiolla polyisosyanaatin ja amino- tai hydroksyylifunktionaalisen yhdisteen (kuten trietanoliamiini) välisellä reaktiolla poly(oksietylenei/oksipropyleeni)polyolissa, jonka funktionaalisuus on 2 - 4 ja ekvivalenttipaino
30 750 - 3 000 ja etyleenioksidipitoisuus 5 - 50 %, edullisesti 5 - 30 % oksialkyleenijäämien kokonaispainosta.

 Sellaiset polyoksialkyleenipolyolit, jotka sisältävät 5 - 50 % dispergoitunutta polymeeriä, ovat erityisen käyttökelpoisia. Dispergoituneen polymeerin partikkelikoot ovat edullisesti alle 50 mikronia.
35

Muita käyttökelpoisia isosyanaattireaktiivisia polymeerejä esipolymeerien valmistukseen ovat polymeeriset polyamiinit, erityisesti diamiinit ja triamiinit, jotka vastaavat edellä kuvattuja polymeerisiä polyoleja.

5 Sopivia polyeetteripolyolien polyamiineja valmistetaan kuten on kuvattu esimerkiksi US-patentissa 3 654 370, tai polyolien syanoetylaatiolla, jota seuraa hydraus. Polyoksi-propyleenidiamiinit ja triamiinit, sekä niiden seokset ovat edullisia. Käyttökelpoisia ovat myös poly-

10 meerit, jotka sisältävät sekä amino- että hydroksyyli-ryhmiä, ja jotka on saatu polyolien osittaisella aminoinnilla.

Vielä muita isosyanaattireaktiivisia polymeerejä, joita voidaan käyttää esipolymeerien valmistukseen, ovat iminofunktionaaliset polymeerit. Tällaisia polymeerejä

15 on kuvattu US-patentissa 4 794 129 yhdessä niiden valmistusmenetelmien kanssa, ja niihin mukaanluetaan polymeerit, jotka päättyvät imiini-, oksatsoliini-, imidatsoliini-, N-alkyyli-imidatsoliini-, oksatsiini-, diatsiini-, imino-esteri-, amidiini-, imidiini-, isourea- tai guanidiiniryh-

20 miin. Edullisia iminofunktionaalisia polymeerejä ovat imiinipäätteiset polyeetterit, jollaisia voidaan saada aikaan esimerkiksi antamalla polyeetteripolyamiinien, erityisesti polyoksi-propyleenidiamiinin tai -triamiinin, reagoida aldehydien tai ketonien kanssa.

Enamiinifunktionaalisia polymeerejä voidaan valmistaa joko sekundäärisiin amiineihin päättyvistä hartseista (eli polyeettereistä) reaktion ketonien/aldehydien, joilla on yksi tai useampia alfa-vetyjä, kanssa, tai antamalla ketoni/aldehydipäätteisten hartsien (joissa on

30 alfa-vetyjä) reagoida sekundaaristen amiinien kanssa ja poistamalla reaktioissa syntyvä vesi. Sekundaariseen amiiniin päättyviä hartseja voidaan saada aikaan esimerkiksi yllä kuvattujen iminofunktionaalisten polymeerien katalyyttisellä hydrayksella. Ketoni/aldehydipäätteisiä hartseja voidaan saada aikaan yleisesti hapettamalla vastaavaa sekundaarista tai primääristä hydroksyylipäätteistä hart-

35 sia. Enemmän enamiinifunktionaalisia polymeerejä voidaan

valmistaa hapettamalla primääristä hydroksyylifunktionaalista hartsia vastaavaksi polykarboksyylihapoksi, muuttamalla mainitut ryhmät ortoestereiksi ja käsittelemällä viimeksi mainittuja ylimäärällä sekundaarista amiinia.

5 Kunkin ortoesterin tulee sisältää ainakin yksi alfa-vety-atomi.

Difenyylimetaanidi-isosyanaattikoostumuksia, joita voidaan käyttää esipolymeerin valmistuksessa, ovat modifioimattomat difenyylimetaanidi-isosyanaatit, jotka sisältävät vähintään 2 paino-% 2,4'-isomeeriä, ja edullisesti vähintään 60 paino-% 4,4'-isomeeriä. Sopivia isosyanaatteja tähän tarkoitukseen ovat isomeeriseokset, jotka sisältävät vähintään 2 % mutta alle 40 %, edullisesti alle 30 %, ja edullisemmin alle 20 % painosta 2,4'-isomeeriä, ja alle 5 paino-% 2,2'-isomeeriä. Muita sopivia difenyylimetaanidi-isosyanaattikoostumuksia ovat näiden difenyylimetaanidi-isosyanaattien modifioidut muodot, mikä tarkoittaa MDI:tä modifioituna tunentulla tavalla lisäämällä ureaani-, allofanaatti-, urea-, biureetti-, 15 karbodi-imidi-, uretonimidi-, tai isosyanuraattijäänteitä. Nämä niinkutsutut MDI-variantit käsittävät erityisesti uretonimidi-modifioidun MDI:n, jonka NCO-pitoisuus on vähintään 25 paino-%, sekä polyeetteripohjaiset esipolymeerit, joiden NCO-pitoisuus on vähintään 20 paino-%.

25 Difenyylimetaanidi-isosyanaattikoostumukset, jotka sisältävät MDI:tä ja polymeerisiä täyteaineita, voidaan myös käyttää esipolymeerin valmistuksessa. Tällaisia tuotteita ovat polyureadispersiot MDI:ssä, jollaisia on kuvattu esimerkiksi patenttijulkaisussa EP-A-0 103 996, 30 jonka kuvaus tulee käsittää sisällytetyksi tähän viitteenä. Muita koostumuksia, jotka sisältävät polymeerisiä täyteaineita, ovat esipolymeerit, jotka perustuvat MDI:hin ja edellä mainittuihin "polymeeri" polyoleihin, jotka sisältävät dispergoituja polymeeripartikkeleita. Näissä 35 tuotteissa on yleensä edullista että dispergoituneiden polymeeripartikkelien keskimääräinen partikkelikoko on on alle 50 mikronia.

Muita difenyyylimetaanidi-isosyanaattikoostumuksia, joita voidaan käyttää esipolymeerien valmistuksessa, ovat koostumukset, jotka sisältävät polymetyleenipolyfenyleeni-polyisosyanaatteja. Näin ollen voidaan käyttää seoksia, jotka sisältävät vähintään 50 paino-% puhdasta MDI:tä ja alle 50 paino-% niinkutsuttua polymeeristä MDI:tä, joka sisältää 35 - 65 paino-% di-isosyanaatteja lopun ollessa pääasiassa polymetyleenipolyfenyleeni-polyisosyanaatteja, joiden isosyanaattifunktionaalisuudet ovat yli 2. Voidaan myös käyttää seoksia puhtaasta MDI:stä ja polymeerisistä MDI-koostumuksista, jotka sisältävät suurempia osuuksia (100 %:iin asti) mainittuja korkeamman funktionaalisuuden polyisosyanaatteja.

Edelleen muita difenyyylimetaanidi-isosyanaatti-koostumuksia, joita voidaan käyttää esipolymeerin valmistukseen, ovat seokset edellä kuvatuista MDI-tyypeistä ja alle 20 paino-%:sta muuta polyisosyanaattia tai polyisosyanaattien seosta. Muita polyisosyanaatteja, joita voidaan käyttää seoksena MDI:n kanssa, ovat alifaattiset, sykloalifaattiset ja aralifaattiset polyisosyanaatit, erityisesti di-isosyanaatit, esimerkiksi heksametyleenidi-isosyanaatti, isoforonidi-isosyanaatti, sykloheksaani-1,4-di-isosyanaatti, 4,4'-disykloheksyyylimetaanidi-isosyanaatit ja m- ja p-tetrametyyliksyleeni-isosyanaatit, sekä erityisesti aromaattiset polyisosyanaatit, kuten tolyleenidi-isosyanaatit, fenyleeni-isosyanaatit ja MDI-koostumukset.

Mitä tahansa edellä mainituista difenyyylimetaanidi-isosyanaattikoostumuksista, tai mitä tahansa niiden seosta, voidaan käyttää esipolymeerin valmistuksessa sillä ehdolla, että 2,4'-MDI:n kokonaispitoisuus on vähintään 2 paino-%, ja myös sillä ehdolla, että kokonaisisosyanaattifunktionaalisuus on alueella 2 - 2,3.

Isosyanaattipäätteinen esipolymeeri voi olla valmistettu antamalla difenyyylimetaanidi-isosyanaattikoostumuksen reagoida isosyanaattireaktiivisen polymeerin

kanssa olosuhteissa, jotka on täydellisesti kuvattu aikaisemmin esipolymeerien valmistukselle. Reaktiolämpötilat välillä noin 40°C - noin 90°C ovat yleensä sopivia uretaaniryhmiä sisältävien esipolymeerien valmistamiseen polyoleista tai urearyhmiä sisältävien esipolymeerien valmistamiseen polyamiineista, mutta mikäli halutaan, voidaan reaktiota jatkaa tunnetuissa olosuhteissa muuttaen uretaaniryhmät allofanaattiryhmiksi ja urearyhmät biureettiryhmiksi. Lopullisen määritellyllä alueella olevan NCO-pitoisuuden saavuttamiseksi on alkuperäinen isosyanaattiryhmien suhde isosyanaattireaktiivisiin ryhmiin (esim. NCO/OH) tyypillisesti alueella 3:1 - 20:1. Edulliset esipolymeerit on valmistettu antamalla lähtöaineiden reagoida isosyanaattiryhmien alkuperäisessä suhteessa isosyanaattireaktiivisiin ryhmiin alueella 3,5:1 - 15:1, erityisesti 4:1 - 10:1, jolloin saadaan esipolymeerejä, joiden NCO-pitoisuus on 4 - 12 %.

Tämän keksinnön mukaiset isosyanaattipäätteiset esipolymeerikoostumukset voidaan edelleen sekoittaa muiden polyisosyanaattikoostumusten kanssa, erityisesti muiden difenyyylimetaanidi-isosyanaattikoostumusten, joita mainittiin isosyanaattipäätteisten esipolymeerikoostumusten valmistuksen yhteydessä, kanssa. Tällaiset seokset muodostavat myös tämän keksinnön mukaisia isosyanaattipäätteisiä esipolymeerikoostumuksia.

Sellaisen esipolymeerin valmistamiseksi, jonka keskimääräinen isosyanaattifunktionaalisuus on yli 2 on tarpeen käyttää reaktioseosta, joka sisältää vähintään yhtä esipolymeerin osatekijää, jonka funktionaalisuus on yli 2, mainittujen osatekijöiden ollessa valittuja edellä määritellyistä polyoleista ja difenyyylimetaanidi-isosyanaattikoostumuksista, tai lisätä esipolymeerin funktionaalisuutta muuttamalla osa uretaaniryhmistä allofanaattiryhmiksi. Sellaisten reaktiokomponenttien ja/tai reaktioolosuhteiden valinta, jotka pystyvät tuottamaan tämän keksinnön mukaista esipolymeeriä, jonka keskimääräinen iso-

syanaattifunktionaalisuus on yli 2, ei tuota vaikeuksia alan tuntijalle.

Tämän keksinnön mukaiset esipolymeerikoostumukset ovat erityisen mielenkiintoisia lisättäessä niihin kiinteitä jauhemaisia materiaaleja, kuten täyteaineita ja/tai vielä erityisemmin kiinteitä palamista hidastavia aineita. Sopivimmat tämän keksinnön mukaiset esipolymeerikoostumukset tähän nimenomaiseen tarkoitukseen ovat ne koostumukset, jotka ovat tulosta sellaisten polyolien käytöstä, jotka sisältävät dispergoituneita polymeeripartikkeleita (kuten edellä kuvattiin) ja/tai difenyyylimetaanidi-isosyanaattikoostumusten käytöstä, jotka sisältävät dispergoituneita polyureapartikkeleita, kuten edellä kuvattiin. Tämä keksintö tuottaa näin ollen nestemäistä isosyanaattipitoista esipolymeerikoostumusta, jonka -NCO-pitoisuus on 2 - 12 paino-% (edullisesti 5 - 12 paino-%), ja keskimääräinen isosyanaattifunktionaalisuus suurempi kuin 2, joka koostumus sisältää 5 - 50 paino-% dispergoitunutta polymeeriä ja 5 - 100 paino-osaa kiinteitä palamista hidastavia partikkeleita 100 paino-osaa isosyanaattipitoista esipolymeerikoostumusta kohden.

Erityisen kiinnostava kiinteä palamista hidastava aine on melamiini.

Tämän keksinnön mukaiset esipolymeerikoostumukset ovat nestemäisiä kootumuksia, joilla on alhaiset höyrynpaineet. Niitä voidaan käyttää joustavien vaahtojen valmistuksessa, erityisesti kylmäkypsyttävien matalan tiheyden joustavien vaahtojen, joilla on korkea kimmoisuus yhdistettynä erinomaisiin repeytymis- ja vetolujuusominaisuuksiin. Vaahdonmuodostuksen aikaansaamiseksi isosyanaattipäätteisen esipolymeerin annetaan reagoida veden kanssa tarpeellisten tavanomaisten lisäaineiden läsnäollessa. Tällaisia lisäaineita ovat katalyytit, esimerkiksi tertiääriset amiinit ja tinayhdisteet, pinta-aktiiviset aineet ja vaahtostabilisaattorit, esimerkiksi siloksaani-

oksialkyleenikopolymeerit, ketjunpidennysaineet, esimerkiksi alhaisen molekyyllipainon diolit, diamiinit ja di-imiinit, silloitusaineet, esimerkiksi trietanoliamiini, palamista hidastavat aineet, orgaaniset ja epäorgaaniset täyteaineet, pigmentit ja sisäiset irroitusaineet. Esi-
5 polymeereistä voidaan valmistaa muovattuja tai valettuja vaahtoja käyttäen jatkuvia tai epäjatkuvia valmistusmenetelmiä.

Edullisessa menetelmässä vaahtojen valmistamiseksi tämän keksinnön mukaisista esipolymeereistä 100 paino-
10 osan polyisosyanaattikomponenttia, joka sisältää tämän keksinnön mukaisia esipolymeerejä, annetaan reagoida 1 - 10 paino-osan isosyanaattireaktiivista komponenttia kanssa, jossa isosyanaattireaktiivinen aine koostuu vähintään 95 paino-%:sesti vedestä.
15

Useissa tapauksissa vesi on ainoa isosyanaatti-reaktiivisessä komponentissa läsnä oleva isosyanaatti-reaktiivinen aine. Sen lisäksi, että se sisältää vettä, voi isosyanaattireaktiivinen komponentti kuitenkin sisäl-
20 tää myös alle 5 paino-% yhtä tai useampaa muuta isosyanaattireaktiivista yhdistettä.

Tämän keksinnön mukainen menetelmä voidaan suorittaa muovattujen tai valettujen vaahtojen valmistamiseksi sekoittamalla vaahton muodostavan reaktioseoksen komponentit jatkuvatoimisesti tai epäjatkuvasti millä tahansa
25 tavanomaisella tavalla.

Tätä keksintöä kuvaavat mutta eivät rajoita seuraavat esimerkit, joissa kaikki osat ja osuudet ovat paino-osia ja -osuuksia, ellei muuta ole ilmoitettu.

30 Seuraava materiaalisanasto on lisätty mukaan reaktiokomponenttien tunnistamiseksi, joita ei muutoin ole eritelty esimerkeissä.

Sanasto

1. Polyoli A: Propyleenioksidi/etyleeni (painosuhte noin 86/14) polyeetteritrioli, jonka OH-arvo on 32.
2. Polyoli B: Propyleenioksidi/etyleenioksidipolyeetteritrioli, jonka OH-arvo on 36, ja joka sisältää osittain satunnaisesti jakautuneita ja osittain lohkoittain jakautuneita etyleenioksidiyksiköitä, propyleenioksidin kokonaispainosuhteen etyleenioksidiin ollessa noin 85/15.
3. Polyoli C: Polymeeripolyoli, joka sisältää noin 16 paino-% etyleenioksidia etyleenioksidi-propyleenioksidijäämistä, ja jonka OH-arvo on 28, kaupallisesti saatavilla BP/DOW:ilta nimellä Polyurax U2603.
4. Polyoli D: Propyleenioksidi/etyleenioksidi (painosuhte 87/13), polyeetteritrioli, jonka OH-arvo on 36.
5. Polyoli E: Propyleenioksidi/etyleenioksidi (painosuhte noin 80/20) polyeetteridioli, jonka OH-arvo on 28.
6. Polyoli F: Propyleenioksidi/etyleenioksidi (painosuhte noin 88/12) polyeetteritrioli, jonka OH-arvo on 24.
7. Polyoli G: Propyleenioksidi/etyleenioksidipolyeetteritrioli, jonka OH-arvo on 28, ja jossa on satunnainen propyleenioksidi-etyleenioksidijakautuma painosuhteessa noin 87/13.
8. Polyoli H: Propyleenioksidi/etyleenioksidipolyeetteritrioli, jonka OH-arvo on 35, ja jossa on satunnainen propyleenioksidi/etyleenioksidijakautuma painosuhteessa noin 76/24.
9. Polyoli I: Propyleenioksidi/etyleenioksidi (painosuhte noin 78:22) polyeetteritrioli, jonka OH-arvo on 43.
10. Isosyanaatti ML:
Suprasec ML, ja MDI-koostumus, jota on saatavilla ICI:ltä, sisältää noin 20 % 2,4'-MDI-isomeeriä.

11. Isosyanaatti W:

Suprasec ML:n reaktiotuote isofofonidiamiinin kanssa, sisältää noin 10 % ureapartikkeleita, ja sen NCO-arvo on 26,9 %.

5 12. Isosyanaatti X:

Polymeerinen MDI-koostumus, joka sisältää noin 83 % di-isosyanaatteja, joista noin 9,5 % on 2,4'-isomeeriä.

10 13. Isosyanaatti Z: Polymeerinen MDI-koostumus, joka sisältää noin 83 % di-isosyanaatteja, joista noin 18 % on 2,4'-isomeeriä.

13'. Isosyanaatti Y: Polymeerinen MDI-koostumus, joka sisältää noin 90 % di-isosyanaatteja, joista noin 19 % on 2,4'-isomeeriä.

15 14. Katalyytti Niax Al:

Tertiäärinen amiinikatalyytti, jota on saatavilla Union Carbide Corp:lta.

15 15. Katalyytti Dabco 33LV:

20 Tertiäärinen amiinikatalyytti, jota on saatavilla Air Productsilta.

Esimerkit 1 - 5Isosyanaattiesipolymeerikoostumusten valmistus

Polyisosyanaatti I on isosyanaattiesipolymeeri-koostumus, jonka NCO-pitoisuus on 9,2 %, viskositeetti 38 Pas 25°C:ssa ja joka on valmistettu antamalla 675 osan polyoli A:ta reagoida 325 osan isosyanaatti Z:aa kanssa 80°C:ssa.

30 Polyisosyanaatti II on isosyanaattiesipolymeeri-koostumus, jonka NCO-pitoisuus on 7,8 %, viskositeetti 74 Pas 25°C:ssa, ja joka on valmistettu antamalla 704 osan polyoli B:tä reagoida 296 osan isosyanaatti Y:tä kanssa 80°C:ssa.

35 Polyisosyanaatti III on isosyanaattiesipolymeeri-koostumus, jonka NCO-pitoisuus on 8,7 %, viskositeetti 66 Pas 25°C:ssa, ja joka on valmistettu antamalla 675 osan polyoli D:tä reagoida 325 osan isosyanaatti X:ää kanssa 80°C:ssa.

Polyisosyanaatti IV on isosyanaattiesipolymeeri-
koostumus, jonka NCO-pitoisuus on 8,8 %, viskositeetti
133 Pas 25°C:ssa, ja joka on valmistettu ensin antamalla
680 osan polyoli C:tä reagoida 220 osan isosyanaatti
5 ML:ää 80°C:ssa, ja sitten sekoittamalla 100 osaan puhdasta
MDI:tä.

Polyisosyanaatti V on isosyanaattiesipolymeeri-
koostumus, jonka NCO-pitoisuus on 11,3 %, viskositeetti
97 Pas 25°C:ssa, ja joka on valmistettu ensin antamalla
10 254 osan isosyanaatti W:tä reagoida 546 osan polyoli A:ta
kanssa 80°C:ssa, ja sitten sekoittamalla 200 osaan puhdas-
ta MDI:tä.

Esimerkit 6 - 10

Joustavat vaahtonäytteet 1 - 4 valmistettiin
15 sekoittamalla polyisosyanaatteja I - IV katalyytti-H₂O-
seokseen, kuten taulukossa 1 on ilmoitettu, mistä saatiin
hyvälaatuista joustavaa vaahtoa.

Joustava vaahtonäyte 5 valmistettiin syöttämällä
MDI-polyisosyanaattia V, katalyyttiä ja H₂O:ta monikompo-
20 nenttiseen matalapainesekoituslaittimeen taulukossa 1 il-
moitettuin osuuksina. Saatiin aikaan hyvälaatuista jous-
tavaa vaahtoa.

Taulukossa 1A ilmoitetut määrät ovat paino-osina.
Taulukko 1B esittää saatujen näytteiden vaahto-ominaisuu-
25 det.

Taulukko 1A

5	nro	1	2	3	4	5
	Polyiso- syanaatti I	156				
	II		180			
10	III			100		
	IV				159	
	V					100
15	H ₂ O	5	5	3,8	5	4
	Niax A-1	0,25	0,25	0,20	0,25	0,20
20	Dabco 33LV			0,40		

Taulukko 2

5	Esipoly- meerikoostu- mus	11	12	13	14	15	16
	Iso- syanaatti	ML	ML	ML	ML	ML	ML
	paino-%	24,7	23,7	24,4	25,9	25,6	26,6
10	Polyoli	E	F	G	B	H	I
	paino-%	75,3	76,3	75,6	74,1	74,4	73,4
15	NCO-arvo (%)	6,6	6,6	6,5	6,6	6,6	6,6
	Viskosi- teetti (PS/25°C)	40	55	83	74	73	121

Patenttivaatimukset

1. Nestemäinen isosyanaattipitoinen esipolymeeri-
koostumus, t u n n e t t u siitä, että sen keskimääräinen
5 isosyanaattifunktionaalisuus on suurempi kuin 2 ja sen NCO-
pitoisuus on 2 - 15 paino-%, ja se on valmistettavissa
saattamalla polyoli, jonka keskimääräinen nimellishydrok-
syylifunktionaalisuus on 2 - 6 ja keskimääräinen hydrok-
syyliequivivalenttipaino on 500 - 5000, stökiometrisen yli-
10 määrän kanssa difenyylimetaanidi-isosyanaattikoostumusta,
joka sisältää vähintään 2 paino-% 2,4'-difenyylimetaanidi-
isosyanaattia ja jonka keskimääräinen isosyanaattifunktio-
naalisuus on 2 - 2,3.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen esipolymeerikoos-
tumus, t u n n e t t u siitä, että NCO-pitoisuus on 2 - 12
15 paino-%.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen esipolymeer-
rikoostumus, t u n n e t t u siitä, että polyolin keski-
määräinen nimellishydroksyylifunktionaalisuus on 2 - 4.

20 4. Patenttivaatimusten 1 - 3 mukainen esipolymeeri-
koostumus, t u n n e t t u siitä, että polyolin keskimää-
räinen nimellishydroksyylifunktionaalisuus on 2 - 3.

5. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukai-
nen esipolymeerikoostumus, t u n n e t t u siitä, että po-
25 lyoli on polyeetteripolyoli.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen esipolymeerikoos-
tumus, t u n n e t t u siitä, että polyolin oksietyleeni-
pitoisuus on 5 - 30 %, laskettuna oksialkyleeniyksiköiden
kokonaispainosta.

30 7. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukai-
nen esipolymeerikoostumus, t u n n e t t u siitä, että sen
keskimääräinen isosyanaattifunktionaalisuus on 2,05 - 2,4
ja sen NCO-pitoisuus on 5 - 12 paino-%, polyoli on polyok-
sialkyleenipolyoli, jonka oksietyleenipitoisuus on 5 - 30
35 %, laskettuna oksialkyleeniyksiköiden kokonaispainosta, di-

fenyyylimetaanidi-isosyanaattia sisältävän koostumuksen kokonaisdifenyyylimetaanidi-isosyanaattipitoisuus on vähintään 60 paino-%, difenyyylimetaanidi-isosyanaattia sisältävän koostumuksen 2,4'-difenyyylimetaanidi-isosyanaatti-isomeeripitoisuus on vähintään 5 % ja difenyyli-metaanidi-isosyanaattia sisältävän koostumuksen keskimääräinen isosyanaattifunktionaalisuus on 2,1 - 2,3.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen esipolymeerikoostumus, t u n n e t t u siitä, että sen keskimääräinen isosyanaattifunktionaalisuus on suurempi kuin 2 ja sen NCO-pitoisuus on 2 - 15 paino-%, ja se on valmistettavissa saattamalla reagoimaan keskenään

(i) polyolikomponentti, joka sisältää vähintään yhtä polyoksialkyleenipolyolia, jossa on oksietyleeniyksiköitä, jolloin polyolikomponentin keskimääräinen nimellishydroksyylifunktionaalisuus on 2 - 6, keskimääräinen hydroksyyliequivivalenttipaino on 500 - 5000 ja keskimääräinen oksietyleenipitoisuus on 10 - 25 %, laskettuna oksialkyleeniyksiköiden kokonaispainosta, ja

(ii) polyolikomponenttiin nähden stökiometrinen ylimäärä difenyyylimetaanidi-isosyanaattikoostumusta, joka sisältää vähintään 2 paino-% 2,4'-difenyyylimetaanidi-isosyanaattia, laskettuna di-isosyanaattikomponenttien painosta, ja jonka keskimääräinen isosyanaattifunktionaalisuus on 2 - 2,3.

9. Polyisosyanaattikoostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää jonkin patenttivaatimuksen 1 - 8 mukaista isosyanaattipitoista esipolymeerikoostumusta.

10. Menetelmä polyuretaanivaahdon valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että jonkin patenttivaatimuksen 1 - 8 mukainen esipolymeerikoostumus tai patenttivaatimuksen 9 mukainen polyisosyanaattikoostumus saatetaan reagoimaan veden kanssa.

11. Menetelmä polyuretaanivaahdon valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että 100 paino-osaa jonkin patent-

tivaatimuksen 1 - 8 mukaista esipolymeerikoostumusta tai patenttivaatimuksen 9 mukaista polyisosyanaattikoostumusta saatetaan reagoimaan 1 - 10 paino-osan kanssa isosyanaattireaktiivista komponenttia, jossa isosyanaattireaktiivinen
5 aine muodostuu vähintään 95 %:isesti vedestä.

Patentkrav

1. Vätskeformig isocyanathaltig förpolymerkomposition, kännetecknad av att den har en genomsnittlig isocyanatfunktionalitet större än 2 och en NCO-halt av 2 - 15 vikt-%, och den kan framställas genom att omsätta en polyol med en genomsnittlig nominell hydroxylfunktionalitet av 2 - 6 och en genomsnittlig hydroxylekvivalentvikt av 500 - 5000 med ett stökiometriskt överskott av en difenylmetandiisocyanatkomposition, som innehåller minst 2 vikt-% 2,4'-difenylmetandiisocyanat och som har en genomsnittlig isocyanatfunktionalitet av 2 - 2,3.
2. Förpolymerkomposition enligt patentkrav 1, kännetecknad av att NCO-halten är 2 - 12 vikt-%.
3. Förpolymerkomposition enligt patentkrav 1 eller 2, kännetecknad av att polyolens genomsnittliga nominella hydroxylfunktionalitet är 2 - 4.
4. Förpolymerkomposition enligt patentkraven 1 - 3, kännetecknad av att polyolens genomsnittliga nominella hydroxylfunktionalitet är 2 - 3.
5. Förpolymerkomposition enligt något av föregående patentkrav, kännetecknad av att polyolen är en polyeterpolyol.
6. Förpolymerkomposition enligt patentkrav 5, kännetecknad av att polyolen har en oxietylenhalt av 5 - 30 %, beräknat på totalvikten av oxietylenhetererna.
7. Förpolymerkomposition enligt något av föregående patentkrav, kännetecknad av att den har en genomsnittlig isocyanatfunktionalitet av 2,05 - 2,4 och en NCO-halt av 5 - 12 vikt-%, polyolen är en polyoxialkylenpolyol med en oxietylenhalt av 5 - 30 %, beräknat på totalvikten av oxialkylenhetererna, totalhalten difenylmetandiisocyanat i kompositionen innehållande difenylmetandiisocyanat är minst 60 vikt-%, 2,4'-difenylmetandi-

isocyanat-isomerhalten i kompositionen innehållande difenylmetandiisocyanat är minst 2 % och den genomsnittliga isocyanatfunktionaliteten hos kompositionen innehållande difenylmetandiisocyanat är 2,1 - 2,3.

5 8. Förpolymerkomposition enligt patentkrav 1, kännetecknad av att den har en genomsnittlig isocyanatfunktionalitet större än 2 och en NCO-halt av 2 - 15 vikt-%, och den kan framställas genom att med varandra omsätta

10 (i) en polyolkomponent innehållande minst en polyoxialkylenpolyol, som har oxietylenenheter, varvid polyolkomponenten har en genomsnittlig nominell hydroxylfunktionalitet av 2 - 6, en genomsnittlig hydroxylekvivalentvikt av 500 - 5000 och en genomsnittlig oxietylenhalt
15 av 10 - 25 %, beräknat på totalvikten av oxietylenenheterna, och

 (ii) i förhållande till polyolkomponenten ett stökiometriskt överskott av en difenylmetandiisocyanatkomposition, som innehåller minst 2 vikt-% 2,4'-difenyln
20 metandiisocyanat, beräknat på vikten diisocyanatkomponenter, och som har en genomsnittlig isocyanatfunktionalitet av 2 - 2,3.

 9. Polyisocyanatkomposition, kännetecknad av att den innehåller en isocyanathaltig förpolymerkomposition enligt något av patentkraven 1 - 8.
25

 10. Förfarande för framställning av ett polyuretanskum, kännetecknat av att en förpolymerkomposition enligt något av patentkraven 1 - 8 eller en polyisocyanatkomposition enligt patentkrav 9 omsätts med vatten.

30 11. Förfarande för framställning av ett polyuretanskum, kännetecknat av, att 100 viktdelar av en förpolymerkomposition enligt något av patentkraven 1 - 8 eller en polyisocyanatkomposition enligt patentkrav 9 omsätts med 1 - 10 viktdelar av en isocyanatreaktiv komponent, där det isocyanatreaktiva ämnet utgörs till minst
35 95 % av vatten.