



PUBLIKATIENUMMER : 1002762A7

INDIENINGSNUMMER : 8900067

MINISTERIE VAN ECONOMISCHE ZAKEN

Internat. klassif.: C08G C08J

Datum van verlening : 28 Mei 1991

De Minister van Economische Zaken,

Gelet op de wet van 28 Maart 1984 op de uitvindingsoctrooien inzonderheid artikel 22;

Gelet op het Koninklijk Besluit van 2 December 1986, betreffende het aanvragen, verlenen en in stand houden van uitvindingsoctrooien, inzonderheid artikel 28;

Gelet op het proces-verbaal opgesteld door de Dienst voor Industriële Eigendom op 20 Januari 1989 te 15u20

BESLUIT :

ARTIKEL 1.- Er wordt toegekend aan : RECTICEL
De Broquevillelaan 12, SINT-PIETERS-WOLUWE(BELGIE)

vertegenwoordigd door : VOSSWINKEL Philippe, BUREAU GEVERS N.V.,
Livornostraat 7 - B-1050 BRUSSEL.

een uitvindingsoctrooi voor de duur van 6 jaar, onder voorbehoud van de betaling van de jaartaksen voor : WERKWIJZE VOOR HET BEREIDEN EN TOEPASSEN VAN VERSPUITBAAR LICHTSTABIEL POLYURETHAAN.

UITVINDER(S) : Jourquin Lucien, Coopallaan 156-1, 9230 Wetteren (BE); Du Prez Eddie, Molenberg 28, 9660 Brakel (BE)

ARTIKEL 2.- Dit octrooi is toegekend zonder voorafgaand onderzoek van zijn octrooieerbaarheid, zonder waarborg voor zijn waarde of van juistheid van de beschrijving der uitvindingen en op eigen risico van de aanvrager(s).

Brussel, 28 Mei 1991
BIJ SPECIALE MACHTIGING :

WUYTS L.
Directeur

**"Werkwijze voor het bereiden en toepassen
van verspuitbaar lichtstabiel polyurethaan".**

Werkwijze voor het bereiden van, via
een pistool, verspuitbaar lichtstabiel polyurethaan met een beginviscositeit
5 bij gebruikstemperatuur van 200 tot 1200 cps, met een draadvormingstijd
("FT") groter dan 4 seconden en een ontvormingstijd ("DT") kleiner dan
10 minuten, waarbij men een isocyanaat met minimum twee NCO
groepen, die niet rechtstreeks op een aromatische groep staan, in reactie
brengt met een ten opzichte van de NCO groepen actieve waterstof
10 bevattende verbinding, in aanwezigheid van een ketenverlenger en/of
verknopingsmiddel en eventueel een blaasmiddel.

Hierbij is het belangrijk te noteren dat
ketenverlengers en verknopingsmiddelen ook ten opzichte van NCO
groepen actieve waterstof bevattende verbindingen vormen, waarvan
15 echter het equivalent gewicht (EW) relatief laag is.

De uitvinding heeft hoofdzakelijk tot
doel een werkwijze voor te stellen die toelaat een voor het verspuiten
zeer geschikt licht stabiel polyurethaan te verkrijgen waarmee in één
enkele doorgang of spuitbewerking op een oppervlak van een open vorm
20 een voldoende dikke en homogene laag polyurethaan aangebracht kan
worden, dat relatief viskeus is en snel geleert om het aflopen van het
materiaal op het vormoppervlak onder invloed van de gravitatiekracht te
vermijden en dat toch voldoende laag viskeus is in de initiële toestand
om een homogene vloeï op het vormoppervlak te verkrijgen, alsook om
25 het verstoppfen van het spuitpistool te vermijden. Meer bepaald is het
van belang dat tijdens het spuiten geen te vlugge gelificatie optreedt
opdat een homogene dikte zou verkregen worden door het in elkaar

vloeien van het gespoten reactiemengsel, enigszins op een analoge manier als dit het geval voor een verf is. Verder mag de initiële viscositeitsopbouw niet te hoog zijn o.m. om aanladen aan de uitgang van de spuitkop te vermijden, hetgeen het spuitpatroon zou wijzigen.

5 Tenslotte, ten einde een voldoende rentabiliteit qua productiecyclustijd te waarborgen, dient de gelificatie ("curing") van het reagerend mengsel en dus de ontvormingstijd zo kort mogelijk te zijn.

Tot dit doel gebruikt men in de werkwijze volgens de uitvinding een actieve waterstof bevattende verbinding waarin de functionele groepen voor ten minste 50 % bestaan uit een actieve CH_2OH -, NH - en/of NH_2 groep, waarvan de functionaliteit varieert van 2 tot 8 en waarvan het equivalentgewicht gelegen is tussen 100 en 3500, samen met 2 tot 30 delen per 100 delen van genoemde verbinding van een ketenverlenger en/of een

10

15 verknopingsmiddel dat enkel functionele OH-groepen bevat, waarvan minstens 50 % primaire OH-groepen zijn, waarvan het equivalentgewicht lager is dan 100 en waarvan de functionaliteit varieert van 2 tot 6, en met een katalysesysteem dat minstens een organische lood-, bismuth en/of tin(IV)verbinding en minstens een amine-initieermiddel, met een

20 functionaliteit van 2 tot 6, een equivalentgewicht kleiner of gelijk aan 200 en minimum één alifatische NH_2 of NH groep, bevat.

In een bijzondere uitvoeringsvorm van de uitvinding maakt men gebruik van een katalysesysteem dat minstens een amine-initieermiddel bevat samen met een lood-, tin- of

25 bismuthverbinding en (a) een zeoliet-katalysator gevormd uit een alkalisch aluminiumsilicaat met natrium en/of kalium ionen, en/of (b) een alkalische katalysator met een pH hoger dan 10 bestaande uit diazobicyclo-alkenen of zouten hiervan met zwakke organische zuren of uit kalium-, natrium of lithiumzouten van zwakke organische zuren.

30 De uitvinding heeft eveneens betrekking op een werkwijze voor het verspuiten van het volgens boven beschreven werkwijze bereid licht stabiel polyurethaanschuim.

Deze werkwijze wordt gekenmerkt door het feit dat men gebruik maakt van een twee-componenten systeem,

35 waarin de ene component het isocyaanaat en al de ten opzichte van dit

isocyanaat gedurende een voldoende tijd stabiele en met dit laatste verenigbare additieven bevat en de andere component de ten opzichte van NCO groepen actieve waterstof bevattende verbinding, meer bepaald polyolen, ketenverlengers en verknopingsmiddelen met ten opzichte van
5 deze verbinding gedurende een voldoende tijd stabiele en met deze laatste verenigbare additieven bevat.

Andere bijzonderheden en voordelen van de uitvinding zullen blijken uit de hierna volgende beschrijving van een reeks specifieke polyurethaanformulaties welke verkregen worden door
10 het toepassen van de bereidingswijze volgens de uitvinding alsook van enkele specifieke uitvoeringsvormen van de werkwijze volgens dewelke het aldus bereide polyurethaan verspoten wordt.

Algemeen heeft de uitvinding betrekking op een meervoudig componenten polyurethaansysteem dat verspoten kan worden met een multicomponent-spuitskop op een open vorm of andere
15 oppervlakken voor het vormen van inherent lichtstabiele, flexibele, half flexibele of hard microcellulaire of niet-cellulaire filmen of lagen met een densiteit van 500 tot 1200 kg/m³.

Deze multicomponenten omvatten
20 volgende bestanddelen :

- a) een isocyanaat waarvan de NCO-groepen niet rechtstreeks op een aromatische groep staan, zoals alifatische of alicyclische polyisocyanaten of derivaten daarvan ;
- b) ten opzichte van de NCO-groepen actieve waterstof bevattende
25 verbindingen, meer bepaald zogenaamde "basis-polyolen", met ten opzichte van NCO-groepen reactieve groepen die hoofdzakelijk bestaan uit CH₂OH en/of NH en/of NH₂ of mengsels daarvan, met een functionaliteit tussen 2 en 8 en met een equivalentgewicht tussen 100 en 3500 (door "basis-polyolen" wordt in de context van deze beschrijving
30 arbitrair alle hier gedefinieerde verbindingen verstaan) ;
- c) 2 tot 300 delen per 100 delen van de "basis-polyolen", van een ketenverlenger ("chain-extender") en/of verknopingsmiddel ("cross-linker"), afhankelijk van de gewenste hardheid van de folies, met enkel functionele OH-groepen waarvan minstens 50 % primaire OH-groepen zijn, waarvan het equivalent gewicht lager is dan 100 en waarvan de

functionaliteit varieert van 2 tot 6 ;

d) een synergetisch katalysesysteem dat minstens één van elk van de volgende twee reeksen bestanddelen bevat :

1. een organische lood-, bismuth- of tinverbinding of
5 mengsels daarvan ;
2. één of meer aminehoudende initiatoren, (functionaliteit
2), welke in feite eveneens dienst doen als ketenverlenger en/of
verknopingsmiddel en welke al dan niet gecombineerd zijn met een
alkalische katalysator of zeoliet-katalysator, zoals hierna verder zal
10 gedefinieerd worden ;
- e) 0 tot 0,4 % water dat aanwezig is in de actieve waterstofbevattende
componenten ;
- f) eventueel laag kokende vloeistoffen welke als fysisch blaasmiddel
15 dienst doen en waarvan de hoeveelheid begrepen is tussen 0 en 0,04 mol
ten opzichte van 100 gram van de actieve waterstofbevattende
verbindingen (b) en (c), waarbij het kookpunt van deze vloeistoffen bij
voorkeur begrepen is tussen 20 en 70°C.

De verknopingsmiddelen, ook nog
"cross-linkers" genoemd, vertonen een functionaliteit groter dan 2,
20 terwijl de ketenverlengers, ook nog "chain-extenders" genoemd, een
functionaliteit van 2 vertonen. In beide gevallen betreffen het relatief
korte moleculen.

De hiervoor toepasbare isocyanaten
kunnen van zeer uiteenlopende aard zijn.

25 Aldus kan men, volgens een eerste
mogelijkheid van de uitvinding, gebruik maken van een isocyanaat dat
hoofdzakelijk bestaat uit IPDI monomeer en/of mengsels van IPDI
monomeer met IPDI derivaten, zoals trimeren, meer bepaald
isocyanuraten of biuret, prepolymeren en/of carbodiimide/urethidion
30 derivaten en dit in zodanige verhoudingen dat een NCO-waarde in
gewichtspcent van 15 tot 37,8 verkregen wordt.

In een tweede mogelijkheid bestaat het
isocyanaat uit TMXDI of derivaten (uitgezonderd isocyanattrimeren),
prepolymeren en/of carbodiimide/urethidion derivaten en in zodanige
35 verhoudingen dat een NCO-waarde in gewichtspcent verkregen wordt

van 15 tot 34,4.

Volgens een derde mogelijkheid is het isocyanaat gevormd uit HDI al dan niet in combinatie met derivaten, zoals trimeren, prepolymeren en/of carbodiimide/urethidion derivaten, zoals in de eerste mogelijkheid, er voor zorgend dat in ieder geval de NCO-waarde uiteindelijk begrepen is tussen 15 en 50.

In een vierde mogelijkheid wordt het isocyanaat gevormd uit H6XDI en eventueel uit analoge combinaties zoals dit het geval is in de eerste hierboven beschreven uitvoeringsvorm waarin de NCO waarde begrepen is tussen 15 en 43.

Een vijfde mogelijkheid bestaat erin gebruik te maken van H12MDI, eventueel in combinatie met derivaten of bestaande uit prepolymeren en/of carbodiimide /urethidion derivaten, waarbij de NCO waarde begrepen is tussen 15 en 31,8.

Algemeen, kunnen ook andere alifatische of alicyclische isocyanaten of derivaten hiervan worden gebruikt mits aan de volgende voorwaarden simultaan voldaan wordt :

- 1) functionaliteit van basis monomeer = 2
- 2) NCO-groepen niet rechtstreeks op aromatische kern.

De voorkeur wordt gegeven aan de types of mengsels die in de hierna volgende tabel 1 gedefinieerd worden.

Tabel 1

	prepolymeer(*) (+ monomeer)	isocyanuraat (+ monomeer)	biureet (+ monomeer)	% NCO voorkeur (van eind- mengsel)
IPDI	X	X	X	20 - 30
TMXDI	X	-	X	15 - 30
HDI	X	X	X	20 - 35
H6XDI	X	X	X	20 - 35
H12MDI	X	X	X	15 - 25

(*) voorkeur prepolymeer met polyetherpolyolen en ketenverlengers en/of verknopingsmiddelen met enkel OH groepen (functionaliteit : 2 à 6 - hydroxylgetal : 15-1800 - sec. en/of prim. OH groepen).

5 Bij deze verschillende isocyanaten is de NCO index, die de stoechiometrische verhouding van de NCO groepen ten opzichte van de waterstofactieve componenten voorstelt, in het algemeen begrepen tussen 80 en 130 en bij voorkeur tussen 85 en 110.

10 De actieve waterstof bevattende verbindingen die vooral in aanmerking komen om met het isocyanaat in reactie gebracht te worden tot het vormen van polyurethaan bestaan bij voorkeur uit "basis-polyolen" en meer bepaald polyoxyalkyleenverbindingen (polyetherpolyolen), die dus gevormd worden door polyadditie van
15 OH, NH en/of NH_2 groepen, welke een functionaliteit van 2 tot 8 vertonen.

Meer bepaald vertonen deze verbindingen eindgroepen die bestaan uit OH-groepen, waarvan minstens 50 % primaire OH-groepen zijn, uit secundaire NH-groepen en/of uit primaire
20 NH_2 -groepen.

In de hierna volgende tabel 2 wordt een overzicht gegeven van de voor het toepassen van de uitvinding meest geschikte polyetherpolyolen.

Tabel 2

TYPE	OH (*)	sec NH en/of prim. NH ₂	voorkeur funct.	voorkeur equiv.gew. = MG funct.	voorkeurs- starters
1	X	-	2 - 6	100-2500	polyalcoholen met f 2-6 en IOH > 800
2 (**)	(X)	X	2 - 3	100-2000	

(*) 50 % prim OH (liefst > 70 % prim OH)

10 (**) Type 2 ook gekend als "JEFFAMINES" (TEXACO)

(X) : eventueel

15 Andere types actieve waterstof bevattende verbindingen zijn de polyesterpolyolen die estercondensatieprodukten vormen van dicarboxylzuren met laag moleculaire polyalkoholen met een functionaliteit van 2 tot 4, waarbij de voorkeur uitgaat naar polyesterpolyolen met een eindhydroxylgetal van 30 tot 200 (100 % primaire OH-groepen) en een functionaliteit van 2 tot 3.

20 Een andere groep geschikte verbindingen met actieve waterstof bevattende groepen zijn de polycaprolactonesters met eindstandige primaire OH-groepen met een voorkeur voor deze met een eindhydroxylgetal van 30 tot 400 en een functionaliteit van 2 tot 4.

25 Nog een zeer geschikte verbinding met actieve waterstof bevattende groepen zijn de polytetramethyleenetherglycolen (PTMG), welke polytetrahydrofuraan zijn met 100 % primaire OH-eindgroepen, met een functionaliteit van 2 en een hydroxylgetal van 35 tot 200.

Tenslotte kan deze actieve waterstof bevattende verbinding bestaan uit polyolen met een functionaliteit van 2 en 3 en een hydroxylgetal van 25 tot 200, welke verder gemodificeerd zijn met gepolymeriseerde organische vulstoffen, zoals met styrene/acrylonitrile geënte polyolen, "PHD" polyolen en "PIPA" polyolen, waarbij het gehalte aan vulstoffen varieert tussen 3 en 50 gew. % (zie Belgische octrooiaanvraag nr 08701053). De polyolen van dit type welke de voorkeur genieten zijn deze met een hydroxylgetal van 25 tot 35, een functionaliteit van 2 tot 3 en een vulstofgehalte van 5 tot 20 %.

De gebruikte ketenverlengers en/of verknopingsmiddelen kunnen als een bijzondere groep beschouwd worden van de actieve waterstof bevattende verbindingen en bevatten enkel functionele OH-groepen. Bovendien hebben deze een equivalentgewicht van de orde van 30 à 300 en bij voorkeur lager dan 100. In de hierna gegeven tabel 3 wordt de concentratie van de ketenverlengers en/of verknopingsmiddelen in functie van het equivalentgewicht van het gebruikte polyol als actieve waterstof bevattende verbinding weergegeven welke toelaat optimale resultaten te verkrijgen. De hoeveelheden worden in deze tabel uitgedrukt in gewichtsdelens per 100 delen "basispolyol" (b).

Tabel 3

Equivalent gewicht basispolyolen	Conc. (gewichtsdelen)	
	algemeen	voorkeur
< 500	2 - 30	4 - 25
> 500	2 - 300	4 - 150

Typische voorkeursverbindingen van verknopingsmiddelen en ketenverlengers met enkel actieve OH-groepen en functionaliteit van 2 tot 4, een hydroxylgetal hoger dan 250 en een concentratie aan primaire OH-groepen hoger dan 50 % zijn de volgende : ethyleenglycol, propaandiol, butaandiol, pentaandiol, hexaandiol, glycerine, trimethylpropaan, triëthanolamine, trimethylolethaan, pentaerythrol, bisphenol A en cyclohexaandimethanol, alsook eventuele additieprodukten hiervan kleiner of gelijk aan 5 mol ethyleenoxyde en/of propyleenoxyde per mol ketenverlenger/verknopingsmiddel.

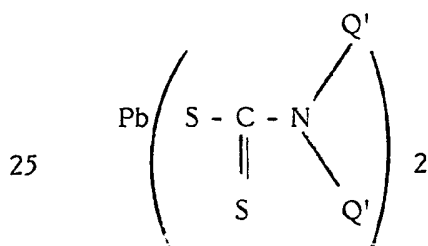
De aard van de hiervoor vermelde katalysatoren worden hierna verder enigszins toegelicht en nader omschreven.

(1) "Pb cat"

Het geldt hier loodverbindingen die op zichzelf reeds bekend zijn als katalysatoren voor de bereiding van polyurethaan met een integrale huid. Dergelijke katalysatoren werden onder meer beschreven in de Nederlandse octrooiaanvraag 77.02676.

Aldus past men als organoloodverbindingen meestal een verbinding uit één van de volgende groepen toe :

- a) organolood(II) zouten van carbonzuren, die ten minste één carboxylgroep bevatten,
- b) looddithiocarbamaten met formule :

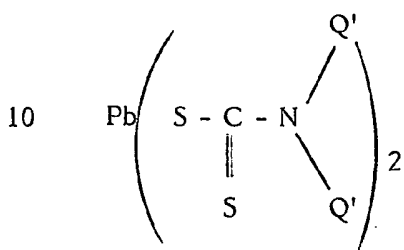


waarin Q' en Q'' gelijk of verschillend zijn en een alkylgroep met 1 - 20 koolstofatomen voorstellen,

- c) organolood(IV)verbindingen met de formule PbQ_4 , waarin Q'' een alkylgroep met 1 - 6 koolstofatomen voorstelt en
- d) lood(II)acetylacetaat.

Meer in het bijzonder is vastgesteld dat onder deze organoloodverbindingen de volgende verbindingen zeer doelmatig zijn :

- 5 a) organolood(II)zouten van carbonzuren zoals loodacetaat, adipaat, citraat, 2-ethylhexoaat, lauraat, linoleaat, naftenaat, octanoaat, oleaat, oxalaat, palmitaat, resinaat, ricinoleaat, salicylaat, stearaat, tallaat en tartraat,
- b) een dithiocarbamaat met de formule :



waarin Q' en Q'' methyl, ethyl, butyl of amyl voorstellen en

- 15 c) de verbindingen met de formule PbQ_4''' , waarin Q''' methyl of ethyl voorstelt.

Een uitgesproken voorkeur gaat naar de Pb(II) carboxylaten, die loodzouten zijn van organische monocarbonzuren.

- Een typisch carbonzuur is een al dan niet vertakt alifatisch monocarbonzuur met als formule R-COOH , waarin
- 20 R een alkyl is met 7 tot 12 koolstofatomen, zoals lood-2-ethylhexoaat. Een ander carbonzuur is nafteenzuur dat loodnaftenaat vormt.

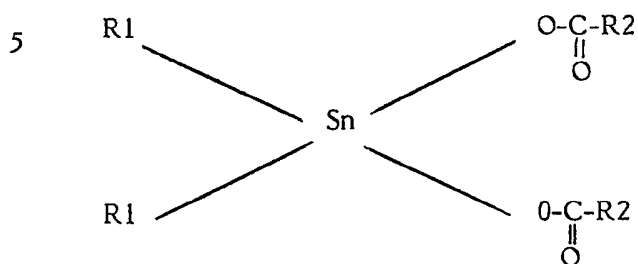
(2) "Bi cat"

- Ook hier wordt gebruik gemaakt van op zichzelf bekende organische bismuthverbindingen voor het bereiden van polyurethaan met integrale
- 25 huid zoals ondermeer beschreven werden in de Nederlandse octrooiaanvraag 80.01362.

- Hierbij gaat de voorkeur vooral uit naar driewaardige bismuthverbindingen die tot dezelfde categorie behoren als de hierboven beschreven organoloodverbindingen, zoals Bi-2-ethylhexoaat
- 30 en Bi-naftenaat.

(3) "Sn cat"a. Sn(IV) carboxylaten

Het betreft hier verbindingen die beantwoorden aan de volgende algemene formule :



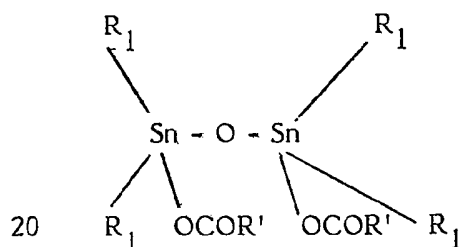
10 waarin R₁ een (C1-C4) alkylradikaal is en R₂ een (C1-C12) alkylradikaal of een nafteenzuurrest vormt, waarbij de alkylradikalen lineair of vertakt zijn.

Hierbij gaat een voorkeur uit naar de verbindingen waarin R₁ een methylgroep is en R₂ een (C7-C11) alkylradikaal of een nafteenzuurrest is of nog waarin R₁ een butylgroep en R₂ een (C1-C4) alkylradikaal is.

15

b. Dialkyldistannoxaan dicarboxylaten

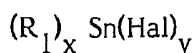
Het betreft hier verbindingen met volgende algemene formule :



waarin R₁ een (C1-C4) alkylradikaal en R' een (C1-C12) al dan niet vertakt alkylradikaal is.

c. Alkyltinhalogeniden

Het betreft hier verbindingen met volgende algemene formule :

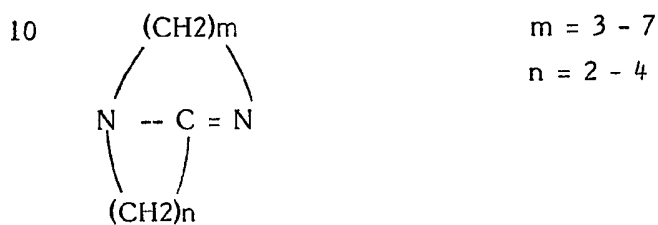


waarin R een (C1-C4) alkylradikaal is, "Hal" een halogeen is met voorkeur voor chloor of broom, $x + y = 4$ en x of y variëren van 1 tot 3.

5 (4) "Alkali cat"

Het betreft hier sterk alkalische katalysatoren met een pH groter dan 10 welke tot één of meerdere van volgende klassen behoren :

a) diazobicyclo-alkenen, en zouten hiervan met zwakke organische zuren ($pK_A > 4$) met algemene formule :



15 Een typische voorkeur gaat uit naar 1,8-diazabicyclo (5,4,0) undecen-7 alsook naar het octoaat- of phenolaatzout van deze verbinding.

b) K, Na of Li zouten van zwakke organische zuren ($pK_A > 4$).

Een typische voorkeur gaat uit naar het octoaat-, fenolaat- en oleaatzouten van K of Na.

20 (5) "Amine-initieermiddelen of initiatoren"

Dergelijke op zichzelf bekende initieermiddelen die toepasbaar zijn in de werkwijze volgens deze uitvinding zijn ondermeer beschreven in de Nederlandse octrooiaanvragen 77.02676 en in 80.01362, met dien verstande dat een minimale functionaliteit van 2 vereist is.

Hierbij gaat ondermeer de aandacht uit naar alifatische of alicyclische alkanolamines of polyamines, waarbij aminogroepen niet rechtstreeks op een aromatische ring staan.

30 Het aantal NH en/of NH₂ groepen bedraagt minimaal 2 indien geen OH groepen aanwezig zijn en minimaal 1 indien wel OH groepen aanwezig zijn.

Het totaal aantal reactieve groepen, welke gevormd zijn door NH, NH₂ of OH varieert meestal tussen 2 en 5.

Typische voorkeursverbindingen, met name alifatische verbindingen met een functionaliteit van 2 tot 4, zijn de volgende :

- 5 monoethanolamine - diethanolamine - diisopropanolamine - ethyleendiamine
- isophorondiamine - N, N' dimethyl(diethyl)-ethyleendiamine
2-amino-2 methyl (of ethyl) - 1-propanol,
2-amino-1-butanol,
10 3-amino-1, 2 propaandiol,
2-amino-2 methyl(ethyl)-1,3 propaandiol.
"Jeffamines" (Texaco) (propyleenoxydeadditieprodukten met overwegend eindstandige primaire NH₂ of secundaire NH groepen - functionaliteit 2 à 3).
15 Additieprodukten van propyleenoxyde en/of ethyleenoxyde op ethyleendiamine initiator (2 à 8 mol/mol ethyleendiamine).

(6) "Zeolieten cat"

- Het betreft hier alkalische aluminium silicaten met Na en/of K ionen, waarin de diameter van de microholten
20 bij voorkeur tussen 2 en 10 Angström en typisch tussen 3 en 4 Angström gelegen is en welke volgende algemene formule vertonen :
(MO)_a-(Al₂O₃)_b-(SiO₂)_c-(H₂O)_d, waarin M kalium en/of natrium voorstelt, waarbij eventueel naast natrium en/of kalium eveneens calcium ionen aanwezig kunnen zijn.

- 25 Deze silicaten kunnen als fijne poeders of als pasta's in vloeibare dispersiemedië gemengd worden met de andere reactieprodukten voor het vormen van polyurethaan.

- Belangrijk is te noteren dat deze zeolieten daarbij een extra mogelijke functie hebben, met name het in
30 situ deshydrateren van de actieve waterstof bevattende verbindingen, meestal dus de polyolverbindingen, bijvoorbeeld wanneer een maximale dichtheid van de gevormde polyurethaanfilm, zonder cellulaire structuur, gewenst wordt.

Zeer geschikte katalysesystemen, welke volgens de uitvinding toepasbaar zijn en die specifiek de reacties van alifatische en alicyclische NCO-groepen met actieve waterstofverbindingen, zoals OH, NH en NH_2 groepen, promoveren zijn weergegeven in de hierna volgende tabel 4.

Tabel 4

Combin. ref.	"Pbcat" (1)	"Bi cat" (2)	"amine initiator" (5)	"Sn cat" (3)	"Zeoliet cat" (6)	"Alkali cat" (4)
10	C1	X	-	X	-	-
	C2	X	-	X	-	-
	C3	X	-	X	X	-
	C4	X	-	X	-	X
	C5 - C8	X	-	X	(X)	(X)
15	C9	-	X	X	-	-
	C10	-	X	X	-	-
	C11	-	X	-	X	-
	C12	-	X	-	-	X
20	C13-C16	-	X	(X)	(X)	(X)
	C17	-	-	X	X	-
	C18	-	-	X	-	X
25	C19	-	-	X	X	X

(X) : duidt aan dat minstens twee van de drie katalysatoren aanwezig zijn.
[types (3), (4) en (6)].

Een uitgesproken voorkeur wordt gegeven aan volgende katalysecombinaties : C4, C5, C6, C7, C8, C11, C12, C13, C14, C15 en C16.

- Verder heeft men vastgesteld dat
- 5 volgende concentraties van de katalysatoren in gewichtsdelen t.o.v. "basis-polyol" als actieve waterstof bevattende verbinding, zeer goede resultaten geven :
- Pb katalysator : 0 à 2 %, met een voorkeur kleiner dan 0,5 % voor het verkrijgen van een metaalglanseffect en H_2S effect (verdonkeren door
 - 10 contact met H_2S door vorming van PbS) ;
 - Bi katalysator : 0 tot 2 %, met een voorkeur kleiner dan 1,5 %, voor de technologische verwerkbaarheid en hittestabiliteit van de eindprodukten ;
 - Sn katalysator : 0 tot 4, met een voorkeur kleiner dan of gelijk aan 2 ;
 - "Alkali katalysator" : 0 tot 2, met een voorkeur kleiner dan 1, onder
 - 15 andere voor de technologische verwerkbaarheid en fysische eigenschappen van de eindprodukten, meer bepaald de mechanische sterkte ;
 - "Zeoliet katalysator" : 0 à 5 en bij voorkeur 0 à 3 ;
 - "Amine initiators" : 1 tot 30 en bij voorkeur 2 tot 10.

Hierbij dient opgemerkt te worden dat

20 de globale concentratie aan katalysatoren en amine initiatoren afhangt van het type katalysatorcombinatie, de aard van de gebruikte isocyanaten en actieve waterstof bevattende verbinding, de temperatuur van het reactiemengsel, de vormtemperatuur enz... Deze concentratie is echter, voor een welbepaalde situatie, meestal hoger dan voor een "RIM injection

25 moulding" of "casting" techniek, dit teneinde optimale uitharding ("curing") en een beperkt vloeien of aflopen ("run off") van gespoten dunne films van het reactiemengsel te waarborgen.

Het eventueel gebruikte blaasmiddel kan zowel van chemische als van fysische aard zijn.

30 Als blaasmiddel van chemische aard wordt de voorkeur gegeven aan een hoeveelheid water tussen 0 en 0,4 gewichtsprocent ten opzichte van de totale hoeveelheid gebruikte grondstof, met uitzondering van de polyisocyanaten, d.i. ten opzichte van genoemde actieve waterstof bevattende verbinding, verknopingsmiddel, ketenverlenger en initieermiddel, waarbij een voorkeur gaat naar een

hoeveelheid kleiner dan 0,1 gewichtsprocent.

De hoeveelheid gebruikte fysisch blaasmiddel met een kookpunt van 20 à 70°C. is in het algemeen begrepen tussen 0 en 0,4 mol ten opzichte van 100 gram van de totale hoeveelheid waterstof bevattende verbinding, waarbij de voorkeur uitgaat naar de totale afwezigheid van een fysisch blaasmiddel. Indien dit echter wel gebruikt wordt dan gaat de voorkeur uit naar solventen met een kookpunt tussen 20 à 70°C. De meest typische verbindingen zijn trichlorofluoromethaan en methyleenchloride. Deze fysische blaasmiddelen worden bij voorkeur toegevoegd aan de isocyaanaat bevattende component.

Teneinde de kleurbestendigheid van het verspoten polyurethaan te verzekeren omvat het reactiemengsel bij voorkeur antioxidantia en UV absorbers, waarbij volgende synergetische combinatie de voorkeur geniet :

- a) primaire gesubstitueerde fenol antioxydanten met een concentratie die meestal begrepen is tussen 0,1 en 1 gewichtsprocent ten opzichte van de totale hoeveelheid polyurethaan polymeer ;
- b) gesubstitueerde ("hindered") alicyclische amine ("HALS") met een concentratie die in het algemeen begrepen is tussen 0,1 en 1 gewichtsprocent van de totale hoeveelheid polyurethaan polymeer ;
- c) secundaire antioxydantia (peroxyde ontbindingsprodukten) welke bestaan uit organische fosfieten of thioesters met een concentratie die meestal begrepen is tussen 0 en 5 gewichtsprocent van de totale hoeveelheid polyurethaan polymeer ;
- d) UV absorbers welke bij voorkeur van het type benzotriazolen zijn met in het algemeen een concentratie tussen 0,1 en 1 gewichtsprocent van de totale hoeveelheid polyurethaan polymeer.

Als kleurpigmenten wordt bij voorkeur gebruik gemaakt van lichtstabiele anorganische en/of organische vaste pigmenten die onder vorm van een dispersie in vloeibaar medium, zoals in polyol, toegevoegd worden.

De concentratie van het vaste pigment is meestal begrepen tussen 1 en 10 gewichtsprocent ten opzichte van de totale hoeveelheid polyurethaan polymeer met een voorkeur tussen 2 en 5 gewichtsprocent.

In sommige gevallen is het van belang aan het reactiemengsel een ontvormingsmiddel ("internal release agent") toe te voegen, waarbij een voorkeur gegeven wordt voor het type polydimethylsiloxaan-polyether copolymeren met een concentratie kleiner dan 20 gewichtsprocent polyether ten opzichte van de totale molecule en kleiner dan 50 gewichtsprocent ethyleenoxyde ten opzichte van de totale hoeveelheid ethyleenoxyde en propyleenoxyde in de polyetherketting.

5
10
In het algemeen bedraagt de concentratie van het ontvormingsmiddel tussen 0 en 3 gewichtsprocent ten opzichte van de totale hoeveelheid polyurethaan polymeer, met een voorkeur voor 0,5 à 2 gewichtsprocent.

15
Een ander bestanddeel dat meestal aan het reactiemengsel toegevoegd wordt is een neutraal fysisch tixotropisch verdikkingsmiddel dat bij voorkeur bestaat uit uitgedampt (fumed) gecoaguleerde silicone dioxyde waarvan de concentratie in het algemeen begrepen is tussen 0 en 3 gewichtsprocent van de totale hoeveelheid polyurethaan polymeer, met een voorkeur voor 0,5 à 2 gewichtsprocent.

20
25
Voor het verspuiten van het lichtstabiel polyurethaanschuim met de hierboven beschreven formulaties maakt men bij voorkeur gebruik van een twee-componenten systeem, waarin de ene component het isocyanaat en al de ten opzichte van dit isocyanaat gedurende een voldoende tijd stabiele en met dit laatste verenigbare additieven bevat en de andere component de ten opzichte van NCO groepen actieve waterstof bevattende verbinding, meer bepaald polyolen en de ketenverlengers, verknopingsmiddelen en initiatoren, met ten opzichte van deze verschillende verbindingen gedurende een voldoende tijd stabiele en met deze laatste verenigbare additieven bevat.

30
Aldus bevat de eerstgenoemde component, naast het isocyanaat, bijvoorbeeld zekere antioxydentia, UV absorbers, katalysatoren, ontvormingsmiddelen, plastificeermiddelen, vlamvertragers, fysische blaasmiddelen, vulstoffen, tixotropische verdikkingsmiddelen en dergelijke. De tweede component bevat bij voorkeur, naast de actieve waterstof bevattende verbinding, zoals polyol, ketenverlengers en/of verknopingsmiddelen, water, pigmenten en zekere katalysatoren, antioxydentia, UV absorbers, water, ontvormers, plastificeermiddelen,

vlamvertragers, vulstoffen, tixotropische verdikkingsmiddelen enz...

Deze componenten worden bij voorkeur verwarmd vo'ór het spuiten tot op een temperatuur niet hoger dan 120° en meestal tussen 30 en 70°C, dit teneinde de reactiviteit van het reactiemengsel dat verspoten wordt op het vormoppervlak te versnellen.

De viscositeit van het reactiemengsel dat op een vormoppervlak gespoten wordt is een zeer belangrijke parameter.

Volgens de uitvinding, wordt ernaar gestreefd de temperatuur van het reactiemengsel bij het verspuiten zodanig aan te passen dat de viscositeit niet hoger is dan 1200 cps en bij voorkeur niet hoger is dan 700 cps, dit om een zo homogeen mogelijke vloeï van het reactiemengsel te verkrijgen, en niet lager dan 200 cps, bij voorkeur niet lager dan 500 cps, om het aflopen ("run-off") te vermijden.

Voor het spuiten van het reactiemengsel wordt bij voorkeur gebruik gemaakt van een spuitpistool dat werkt met of zonder lucht.

Meestal wordt gebruik gemaakt van het zogenoemde "airless twee-componenten systeem zonder oplosmiddel".

Het vormoppervlak, waartegen het reactiemengsel dient gespoten te worden voor het vormen van een polyurethaanfilm, kan zeer uiteenlopende geometrische vormen vertonen. De verschillende plaatsen van dit oppervlak dienen wel bereikbaar te zijn voor de bewegende spuitkop.

Verder kan dit oppervlak gelijk welke textuur en aard vertonen en kan dit zowel van metaal, plastic, rubber, leder, hout zijn, al dan niet voorzien met een film van een uitwendig ontvormingsmiddel (vormlosmiddel), zoals gebruikelijk in de polyurethaan giet- en vormprocédés.

Teneinde het harden ("curing") van het reactiemengsel in de hand te werken op het ogenblik dat het op het vormoppervlak gespoten wordt, wordt dit laatste bij voorkeur verwarmd tot een temperatuur tussen 30 en 100° en meer specifiek tussen 50 en 80°C.

De samenstelling van het reactiemengsel en de voorwaarden waaronder dit gespoten wordt, worden bij voorkeur zodanig gekozen dat de door het spuiten van het reactiemengsel gevormde films of lagen op het vormoppervlak van dit laatste verwijderd
5 kunnen worden na minder dan 10 minuten na het spuiten en bij voorkeur zelfs na minder dan 3 minuten en dit zodanig dat geen overdreven aflopen ("run-off") van het reactiemengsel op dit oppervlak geschiedt.

De meest typische techniek voor het vervaardigen van afgewerkte stukken door het toepassen van de
10 werkwijze volgens de uitvinding bestaat erin in een afzonderlijke stap, in een separate vorm, een zogenoemd achterschuimen ("back-foaming") uit te voeren met een cellulair soepel tot semi-hard klassiek polyurethaanschuim, zoals gebruikelijk voor het achterschuimen van plasticfoliën.

In een zeer specifieke uitvoeringsvorm van de uitvinding wordt, na het spuiten van een polyurethaanfilm op een
15 nagenoeg hol vormoppervlak, alvorens deze te ontvormen, via een afzonderlijk injectie in dezelfde vormholte een traditioneel polyurethaanschuim (MDI of TDI basis) ingespoten met een typische vormgeschuimde densiteit van 50 tot 600 kg/m³ en een typische vrijgeschuimde densiteit van 30 à
20 200 kg/m³.

Bij voorkeur streeft men er naar een filmdikte te verkrijgen tussen 0,3 en 3 mm in één enkele doorgang van de spuitkop, waarbij echter dikkere lagen verkregen kunnen worden door een
25 aantal verschillende lagen van het reactiemengsel boven elkaar te spuiten door achtereenvolgende doorgangen van de spuitkop.

De dichtheid van de verkregen polyurethaanfilm, welke bij voorkeur microcellulair is, wordt op een voordelige manier aangepast tussen en 500 en 1200 kg/m³ door het regelen van de
30 hoeveelheid blaasmiddel, dat bestaat uit water en/of laag kokende oplosmiddelen, alsook van de in de grondstoffen gedispergeerde lucht.

Voor sommige toepassingen is het belangrijk een nagenoeg totaal poriënvrije laag polyurethaan te vormen. Dit geschiedt, volgens de uitvinding, door de isocyaan- bevattende component te ontgassen en de actieve waterstof bevattende component te
35 ontgassen en te deshydrateren.

De hardheid van de op het vormoppervlak gevormde polyurethaanfilm kan aangepast worden door de keuze van het type en hoeveelheid van het toegepaste isocyaanaat, polyol, ketenverlenger en/of verknopingsmiddel. Een voorkeur wordt gegeven aan een hardheid tussen shore A 20 en shore D 80.

Tenslotte kunnen versterkingen of bewapingen, zoals een glasvezelmat, ingebed worden in bepaalde delen of in de volledige op het vormoppervlak gevormde film of laag polyurethaan. dit kan geschieden vóór of tijdens het spuiten van het reactiemengsel.

Hierna wordt een overzicht gegeven van de in deze beschrijving en conclusies gebruikte afkortingen en codes.

1. ISOCYANATEN

II = IPDI = isophorone diisocyaanaat (HÜLS Chemie)

= 3-isocyanatomethyl - 3,5,5-

trimethylcyclohexyl-isocyaanaat (37,8 gewichtsprocent NCO)

I2 = TMXDI = meta- of para-tetramethyl xyleen diisocyaanaat

(Am. CYANAMID) (34,4 gewichtsprocent NCO).

I3 = HDI = 1,6 hexamethyleen diisocyaanaat (50 gewichtsprocent NCO)

I4 = H6XDI = gehydrogeneerd XDI (43 gewichtsprocent NCO)

(TAKEDA CHEM. IND.)

I5 = H12MDI = gehydrogeneerd MDI

= DESMODUR W (MOBAY/BAYER)

= dicyclohexylmethaan diisocyaanaat (31,8 gewichtsprocent NCO)

Ix - Iy = mengsel van isocyanuraat trimeren en isocyaanaat monomeren op basis van een isocyaanaat Ix(I1,I2...) met een eind NCO gehalte = y (gewichtsprocent vrije NCO groepen ten opzichte van het totale isocyaanaatmengsel).

Ix-Py/z = mengsel van isocyaanaat quasiprepolymeer (met vrij monomeer) op basis van een isocyaanaat Ix(I1, I2,...) met een eind NCO gehalte = y %
Daarbij is de prepolymeer gebaseerd op het polyol type Z(1,2,3...)

z = 1 : dipropyleenglycol

z = 2 : trimethylolpropan

z = 3 : glycerine/propyleen oxyde additieprodukt MG600

z = 4 : polypropyleen glycol MG400 (moleculair
gewicht : MG)

5 Ix - Ty := mengsel van biureet-trimeer (met isocyaan monomeer) op
basis van een isocyaan Ix(I1, I2,...) met een eind NCO gehalte = y %

2. Actieve waterstof bevattende verbindingen :

- P1 = additieprodukt van glycerine, propyleenoxyde en ethyleenoxyde met
een hydroxylgetal van 35, 80 % primaire OH-groepen, een moleculair
gewicht van 4800 en een equivalent gewicht van 1600.
- 10 P2 = additieprodukt van glycerine, propyleenoxyde en ethyleenoxyde met
een hydroxylgetal van 28, een gehalte aan primaire OH-groepen van 85
%, een moleculair gewicht van 6000 en een equivalent gewicht van 2000.
- P3 = additieprodukt van diethyleenglycol met propyleenoxyde en
ethyleenoxyde met een hydroxylgetal van 28, een gehalte aan primaire
15 OH-groepen van 90 %, een moleculair gewicht van 4000 en een
equivalent gewicht van 2000.
- P4 = additieprodukt van pentaerytrol met propyleenoxyde en
ethyleenoxyde met een hydroxylgetal van 28, een gehalte aan primaire
OH-groepen van 80 %, een moleculair gewicht van 8000 en een
20 equivalent gewicht van 2000.
- P5 = polytetramethyleen-oxyde glycol (PTMG) met een hydroxylgetal van
56, een gehalte aan primaire OH-groepen van 100 %, een moleculair
gewicht van 3000 en een equivalent gewicht van 1500.
- P6 = een additieprodukt van sobitol met propyleenoxyde en
25 ethyleenoxyde, met een hydroxylgetal van 400, een gehalte aan primaire
OH-groepen van 55 %, een moleculair gewicht van 840 en een equivalent
gewicht van 140.
- P7 = additieprodukt van glycerine en propyleenoxyde en eind
NH2-groepen met een moleculair gewicht van 5000 (Jeffamine T5000
30 -TEXACO).
- P8 = polycaprolacton ester met een hydroxylgetal van 56 , een
moleculairgewicht van 2000 en een equivalent gewicht van 1000.

P9 = polycondensaat ester tussen diethyleen glycol en adipinezuur met een hydroxylgetal van 56, een moleculair gewicht van 2000 en een equivalent gewicht van 1000.

5 3. Ketenverlengers, verknopingsmiddelen en amine initieermiddelen.

MEG = mono-ethyleen glycol

DEG = diethyleen glycol

BD = 1,4 butaan diol

TMP = trimethylolpropan (of eventueel vloeibaar additieprodukt van

10 TMP met 1 mol ethyleenoxyde

TEOA = triethanolamine

DEOA = diethanolamine

MEOA = monoethanolamine

15 CD400 = Jeffamine CD400 (TEXACO) = additieprodukt van een diol
initiator, met propyleenoxyde en eind secundaire NH-groepen, met een
moleculair gewicht van 400 en een equivalent gewicht van 200.

EDA = ethyleen diamine

Quadrol = additieprodukt van ethyleen diamine en 4 mol PO

IPDA = isophorondiamine

20 AEPD = 2 amino-2 ethyl-1,3 propaan diol

AMP = 2 amino-2 methyl-1 propanol

4. Katalysatoren (uitgezonderd amine initieermiddelen).

25 a) Loodhoudende katalysatoren (LC)

LC1 = lood-2-ethylhexoaat

LC2 = lood-naftenaat

b) Bismuth houdende katalysatoren (BC)

BC1 = bismuth-(III)-2-ethylhexoaat

30 BC2 = bismuth-(III)-naphtenaat

c) Tin houdende katalysatoren (TC)

TC1 = dimethyltindineodecanaat

TC2 = dibutyltindiacetaat

TC3 = tetrabutyltindistanoxaan dilaaraat

TC4 = dibutyltindichloride

d) Alkali katalysatoren (AC)

5 AC1 = 1,8 diazabicyclo (5,4,0) undecene-7 phenolaat

AC2 = idem AC1, maar octoatzout)

AC3 = kalium octoaat

AC4 = natrium phenolaat

e) Zeoliet katalysatoren (ZC)

10 ZC1 = natrium aluminium silicaat - 3 Angström (poeder)

ZC2 = kalium aluminium silicaat - 4 Angström (50 % poeder, verdeeld als een pasta in ricinusolie).

5. Verschillende additieven

a) Antioxydantia/UV absorbers (AO/UV)

15 Mengsel van antioxydantia en UV absorbers bestaande in gewichtsprocent uit volgende bestanddelen :

- 40 % trisphenylphosphiet

- 20 % 2(2hydroxy-3,5 di tert. amyl-phenyl)

2 H benzotriazol

20 - 20 % pentaerythrityl - tetrakis

[3-(3,5-di tert.butyl-4-hydroxyphenol)-propionaat

- 20 % di-sebacaat ester van 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine

b) Tixotropisch agens

A200 = Aerosil 200 (DEGUSSA - Duitsland)

25 Gecoaguleerd, verdampt ("fumed") silicoondioxyde met een actief oppervlak van 200 m²/gram en een korrelgrootte van ongeveer 12 micron.

c) Kleurpigment (geconcentreerde dispersie in een P1 type actieve waterstof bevattende verbinding).

30 Mengsel (in verhouding 1/1/1) van :

- titaniumdioxyde (wit)

- koper phtalocyanine (blauw)

- di-azo condensaat (rood)

De gegeven concentraties in de formulaties verwijzen naar de vaste pigmenten.

5 d) Intern ontvormingsmiddel (IRA)

Dit ontvormingsmiddel is op basis van een silicon, meer bepaald van het type polydimethylsiloxaan-polyether copolymeer met 90 % siloxaan en 10 % polyethergroepen in gewichtsprocent, waarbij de polyetherketen 20 % ethyleenoxyde en 80 % propyleenoxyde eenheden bevat, waarbij de
10 eindstandige groepen OH-groepen zijn.

6) Kinetische proces parameters

a) FT : draadvormingstijd "fibre time" (uitgedrukt in seconden) ; duidt de
aanvang van de gelering aan, t.t.z. het ogenblik waarop een draad
getrokken kan worden van het reactiemengsel bijvoorbeeld met een
15 glasstaaf. Dit vormt een maat voor de "pot-life".

b) TFT : "tac free time" (uitgedrukt in seconden) is de tijd waarop de
oppervlaktehuid nagenoeg droog wordt, t.t.z. niet meer kleverig.

c) DT : "demoulding time" (uitgedrukt in seconden) is de ontvormingstijd
welke het tijdstip aangeeft waarop de gevormde film zonder problemen,
20 d.i. kleven, vervormen, enz... van het vormoppervlak verwijderd kan
worden.

d) run off : is een maat voor de neiging van het op een vormoppervlak
gespoten reactiemengsel om af te vloeien (bij te lage viscositeitsopbouw)
van een hoger niveau van het vormoppervlak tot een lager niveau.

25 De visuele kodes hiervan zijn als volgt :

code 0 : geen "run off" (= ideale situatie)

code 1 : neiging tot "run off" (nog steeds voldoening gevend)

code 2 : lichte "run off" (toelaatbare grens)

code 3 en hoger : meer uitgesproken "run off" (niet aanvaardbaar)

30 resulteert in te hoge diktevariaties van de gespoten film.

7. Eigenschappen van de gespoten films :

D : schijnbare dichtheid (gr/cm^3)

ER : verlenging bij breuk (%) - ASTM D412

RR : treksterkte tot breuk (MPa) - ASTM D412

5 TR : scheurweerstand in N/cm - ASTM D624

Shore A (D) : oppervlaktehardheid - ASTM D2240

WOM : "weatherometertest" (versnelde licht/warmte verouderingstest)
in volgende testvoorwaarden (ATLAS ES25 apparatuur):

- xenon stralingsbron

10 - zwarte paneel temperatuur 88°C

- cyclus 3,8 : 1 uur licht/ 1 uur donker (geen directe waterverstuiving)

- testduur : 1000 uren.

In al de onderzochte gevallen werd nagenoeg geen ontkleuring ($\Delta E < 1,5$)
of glansvariatie vastgesteld (glansbehoud > 70 % t.o.v. de originele
15 glansgraad vóór de WOM test).

Inwendige codes betreffende de visuele degradatie van het onderzochte
filmoppervlak van polyurethaan (scheurvorming, broosheid) :

code 0 : volledig voldoening gevend

code 1 : neiging tot scheurvorming (slechts onder microscoop zichtbaar)

20 code 2 : kleine scheurtjes

code 3 en hoger : matige tot grote scheuren (niet aanvaardbaar)

De melding "OK" voor het visueel
uitzicht betekent dat geen zichtbare gebreken betreffende de
microporeuse structuur van de huid, overdreven gasbellen, kleurstreepvorming
25 of glansverschillen in het oppervlak van de gespoten film waargenomen
werden.

In de hiernavolgende tabel 5 worden
enkele specifieke voorbeelden gegeven van concrete uitvoeringsvormen
van de werkwijze volgens de uitvinding.

30 In deze tabellen worden dus de hierboven
gedefinieerde afkortingen en codes gebruikt.

Verder zijn de technologische werkings-
voorwaarden in deze voorbeelden de volgende :

- hoge druk twee componenten spuiteenheid (met spuitpistool)
 - temperatuur van de grondstoffen : 60°C
 - temperatuur van het metalen vormoppervlak : 60°C
 - totaal debiet van de componenten : 20 gr/sec.
 - dikte van de gespoten film : ongeveer 2 mm.
- 5

08900067

Tabel 5

Voorbeeld nr.	1	2	3	4	5
act. H bev. verb. (basis polyol)	P1 : 100	P2 : 100	P3 : 100	P7 : 100	P9 : 100
isocyaanaat	I1 - P28/1	I1 - T30	I1 - T27	I1 - P26/4	I1 - P27/3
NCO index	105	95	100	95	90
catalyse systeem (zonder amine initiatoren)	LC1 : 0,5 AC4 : 0,8	LC2 : 0,4 AC1 : 1 TC3 : 0,5	BC1 : 0,5 ZC1 : 1	LC1 : 0,4	BC2 : 0,5 TC1 : 0,5
ketenver./verkn. (+ initiatoren)	DEG : 8 AMP : 5	MEG : 5 CD400 : 6	TMP : 3 quadrol : 2 DEOA : 4	MEG : 7 AEFD : 2	BD : 6 IPDA : 6
<u>Diverse</u>					
- AO/UV	2				
- water	0,05	0,05	0,08	0,06	0,07
- tixotropisch add.	2	1,5	1,5	1	1
- kleurpigment	5				
- IRA	2				
<u>PROCESS PARAM.</u>					
- FT (sec)	8	6	12	7	10
- TFT (sec)	30	25	55	30	35
- DT (sec)	120	90	150	60	120
- run off (code)	1	0/1	1	0	0/1
visueel	OK				
<u>Eigenschappen PU</u>					
- D	0,92	0,95	0,88	0,90	0,94
- ER	205	180	215	200	250
- RR	4	6	8	7	9
- TR	290	350	330	370	410
- Shore A(D)	64A	52A	57A	54A	70A
- WOM test 1000h (code)	0/1	1	1/2	0/1	1

Tabel 5

Voorbeeld nr.	6	7	8	9	10
act. H bev. verb. (basis polyol)	P4 : 100	P8 : 100	P5 : 100	P1 : 100	P1 : 100
isocyaanaat	I2 - P26/2	I3 - B30	I3 - T30	I4 - P32/3	I5 - P22/4
NCO index	100				
catalyse systeem (zonder amine initiatoren)	LC1 : 0,4 AC1 : 1,3 TC1 : 0,3	BC1 : 1	LC1 : 0,3 ZC2 : 0,9	BC1 : 0,5 TC4 : 0,3	LC2 : 0,5 AC3 : 1,5
ketenver./verkn. (+ initiatoren)	MEG : 4 TMP : 4 DEOA : 6	DEG : 5 TEOA : 2 AMP : 6	DEG : 5 TEOA : 2 AMP : 6	BD : 8 DEOA : 8	BD : 10 AEPD : 5
<u>Diverse</u>					
- AO/UV	4	3	3	2	2
- water	0,09	0,05	0,03	0,04	0,04
- tixotropisch add.	1,5	1,8	1,6	1,4	1,2
- kleurpigment	5				
- IRA	2				
PROCESS PARAM.					
- FT (sec)	10	9	9	8	12
- TFT (sec)	40	35	30	35	35
- DT (sec)	90	120	90	120	120
- run off (code)	0/1	0/1	0/1	0/1	120
visueel	OK				1
Eigenschappen PU					
- D	0,83	0,91	1,05	0,96	0,95
- ER	210	170	180	190	250
- RR	7	4	4	5	6
- TR	400	240	250	310	370
- Shore A(D)	61A	70A	63A	65A	58A
- WOM test	1	1	1	0/1	1
1000h (code)					

08900067

- 29 -

TABEL 5

	Voorbeeld nr.	11	12	13	14	15
5	act. H bev. verb. (basis polyol)	PI : 100	P7 : 100	PI : 100	PI : 100	P6 : 100
	isocyaanaat	II - T28	II - P28/1	I2 - P26/2	II - T30	II - T30
	NCO index	105	105	110	105	105
10	catalyse systeem (zonder amine initiatoren)	TC1 : 2 AC1 : 0,5	TC3 : 1 ZC2 : 0,5	LK1 : 0,5 TC1 : 1	TC2 : 1,0 AC2 : 0,5	TC2 : 1,2 AC3 : 0,7
	ketenver./verkn. (+ initiatoren)	MEG : 10 AEPD : 8	BD : 25 CD400 : 6	TMP : 15 DEOA : 6	TMP : 60 quadrol : 20 EPDA : 4	MEG : 6 TEOA : 3 DEOA : 4
15	<u>Diverse</u>					
	- AO/UV	2 ----->				
	- water	0,04	0,02	0,10	0,30	0,25
	- tioxotropisch add.	1,0	0,9	0,9	0,9	0,9
	- kleurpigment	5 ----->				
	- IRA	3 ----->				
		0	0	0	4	0
20	<u>PROCESS PARAM.</u>					
	- FT (sec)	10	8	8	6	8
	- TFT (sec)	35	25	30	25	30
	- DT (sec)	90	60	75	60	75
	- run off (code)	1	0	0/1	0	0/1
	visueel	OK ----->				
25	<u>Eigenschappen PU</u>					
	- D	0,91	1,02	0,85	0,60	0,77
	- ER	185	240	210	10	12
	- RR	12	15	14	23	31
	- TR	410	530	605	NA	NA
	- Shore A(D)	80A	82A	45D	78D	80D
30	- WOM test 1000h (code)	0/1	0/1	1	0/1	0

08900007

5 Uit de hierna volgende voorbeelden 16 tot 20 in tabel 6 kan afgeleid worden dat indien één of meer katalysatoren of initiatoren weggelaten worden of de concentratie ervan sterk verminderd wordt, de reactiviteit te snel verminderd wordt waardoor een te kritische "run off" van het reactiemengsel en een te lage "curing" van de gespoten film ontstaat.

10 In de voorbeelden 16 tot 20 van tabel 6 worden dezelfde formulaties als in voorbeeld 1 overgenomen, echter met de in de tabel opgenomen vermindering van de hoeveelheid katalysatoren en initiatoren.

Tabel 6

Voor- beeld nr.	concentratie (pph)			FT (sec)	TFT (sec)	DT (sec)	RUN OFF (CODE)	visueel uitzicht
	LC1	AC4	AMP					
1	0,5	0,8	5	8	30	120	1	OK
16	0,5	0	5	30	120	360	1 - 2	OK
17	0,25	0,4	5	25	120	300	2	OK
18	0,25	0,4	2,5	35	180	420	3	limiet OK
19	0	1,5	5	120	600	+/- 1h	>> 3	ontoelaatbaar
20	0,5	0,8	0	180	600	+/- 1h	>> 3	ontoelaatbaar

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het bereiden van, via een pistool, verspuitbaar lichtstabiel polyurethaan met een beginviscositeit bij gebruikstemperatuur van 200 tot 1200 cps, met een draadvormingstijd ("FT") groter dan 4 seconden en een ontvormingstijd ("DT") kleiner dan 10 minuten, waarbij men een isocyanaat met minimum twee NCO groepen, die niet rechtstreeks op een aromatische groep staan, in reactie brengt met een ten opzichte van de NCO groepen actieve waterstof bevattende verbinding, in aanwezigheid van een ketenverlenger en/of verknopingsmiddel en eventueel een blaasmiddel, met het kenmerk dat men een actieve waterstof bevattende verbinding gebruikt, waarin de functionele groepen voor ten minste 50 % bestaan uit een actieve CH_2OH -, NH - en/of NH_2 groep, waarvan de functionaliteit varieert van 2 tot 8 en waarvan het equivalentgewicht gelegen is tussen 100 en 3500, samen met 2 tot 300 delen per 100 delen van genoemde verbinding van een ketenverlenger en/of een verknopingsmiddel dat enkel functionele OH-groepen bevat, waarvan minstens 50 % primaire OH-groepen zijn, waarvan het equivalentgewicht lager is dan 100 en waarvan de functionaliteit varieert van 2 tot 6, en met een katalysesysteem dat minstens een organische lood-, bismuth en/of tin(IV)verbinding en minstens een amine-initieermiddel, met een functionaliteit van 2 tot 6, een equivalentgewicht kleiner of gelijk aan 200 en minimum één alifatische NH_2 of NH groep, bevat.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk dat men maximum 0,4 % water en maximum 0,04 mol van een fysisch blaasmiddel, met een kookpunt van 20 tot 70°C, toevoegt, ten opzichte van 100 gram van genoemde actieve waterstof bevattende verbinding, verknopingsmiddel, ketenverlenger en initieermiddel.

3. Werkwijze volgens één van de conclusies 1 of 2, met het kenmerk dat men gebruik maakt van een isocyanaat dat hoofdzakelijk bestaat uit IPDI monomeer en/of een mengsel van IPDI monomeer en IPDI derivaten, zoals trimeren, meer bepaald isocyanuraat of biuret, prepolymeren, en/of carbodiimide/urethidion

derivaten, in zulkdanige verhoudingen welke toelaten een NCO waarde in gewichtsprocent te verkrijgen van 15 tot 37,8.

5 4. Werkwijze volgens één van de conclusies 1 tot 3, met het kenmerk dat men gebruik maakt van een isocyanaat dat hoofdzakelijk bestaat uit TMXDI monomeer, (met meta- en/of para-isomeer), prepolymeren en/of carbodiimide/urethidion derivaten, in zulkdanige verhoudingen welke toelaten een NCO waarde in gewichtsprocent te verkrijgen van 15 tot 34,4.

10 5. Werkwijze volgens één van de conclusies 1 tot 4, met het kenmerk dat men gebruik maakt van een isocyanaat dat hoofdzakelijk bestaat uit HDI monomeer met eventueel HDI derivaten, zoals trimeren, meer bepaald isocyanuraat of biuret, prepolymeren en/of carbodiimide/urethidion derivaten, in zulkdanige verhoudingen welke toelaten een NCO waarde in gewichtsprocent te
15 verkrijgen van 15 tot 50.

20 6. Werkwijze volgens één van de conclusies 1 tot 5, met het kenmerk dat men gebruik maakt van een isocyanaat dat hoofdzakelijk bestaat uit H6XDI monomeer met eventueel H6XDI derivaten, zoals trimeren, meer bepaald isocyanuraat of biuret, prepolymeren en/of carbodiimide/urethidion derivaten, in zulkdanige verhoudingen welke toelaten een NCO waarde in gewichtsprocent te verkrijgen van 15 tot 43.

25 7. Werkwijze volgens één van de conclusies 1 tot 6, met het kenmerk dat men gebruik maakt van een isocyanaat dat hoofdzakelijk bestaat uit H12MDI monomeer met eventueel H12MDI derivaten, zoals trimeren, meer bepaald isocyanuraat of biuret, prepolymeren en/of carbodiimide/urethidion derivaten, in zulkdanige verhoudingen welke toelaten een NCO waarde in gewichtsprocent te verkrijgen van 15 tot 31,8.

30 8. Werkwijze volgens één van de conclusies 3 tot 7, met het kenmerk dat men gebruik maakt van prepolymeren op basis van polyetherpolyolen, ketenverlengers en/of verknopingsmiddelen met enkel OH als functionele groepen (primaire en/of secundaire), met een functionaliteit van 2 tot 6 en met een
35 hydroxylgetal van 15 tot 1800.

9. Werkwijze volgens één van de conclusies 1 tot 8, met het kenmerk dat men gebruik maakt van een actieve waterstof bevattende verbinding die hoofdzakelijk bestaat uit polyetheralcoholen welke gevormd zijn uit de polyadditie van propyleen-
5 en/of ethyleenoxyde op laagmoleculaire initiators.

10. Werkwijze volgens één van de conclusies 1 tot 9, met het kenmerk dat men gebruik maakt van een actieve waterstof bevattende verbinding die hoofdzakelijk bestaat uit polyesteralcoholen welke gevormd zijn uit de estercondensatieprodukten
10 van dicarboxylzuren met laagmoleculaire polyalcoholen met een functionaliteit van 2 tot 4.

11. Werkwijze volgens één van de conclusies 1 tot 10, met het kenmerk dat men gebruik maakt van een actieve waterstof bevattende verbinding die hoofdzakelijk bestaat uit
15 polycaprolactonesters met eindstandige primaire OH-groepen.

12. Werkwijze volgens één van de conclusies 1 tot 11, met het kenmerk dat men gebruik maakt van een actieve waterstof bevattende verbinding die hoofdzakelijk bestaat uit polytetramethyleen-ether-glycolen (PTMG).
20

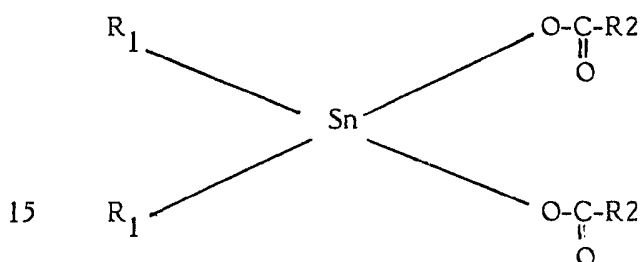
13. Werkwijze volgens één van de conclusies 1 tot 12, met het kenmerk dat men gebruik maakt van een actieve waterstof bevattende verbinding die hoofdzakelijk bestaat uit polyetherpolyolen met een functionaliteit van 2 tot 3, een hydroxylgetal van 15 tot 200 en welke eventueel gemodificeerd zijn met gepolymeriseerde
25 organische vulstoffen, zoals met styreen/acrylonitrile geënte polyolen, PHD polyolen en PIPA polyolen, waarbij het gehalte aan vulstoffen varieert van 0 tot 50 gewichtsprocent.

14. Werkwijze volgens één van de conclusies 1 tot 13, met het kenmerk dat men gebruik maakt van een actieve waterstof bevattende verbinding die hoofdzakelijk bestaat uit
30 polyolen met minstens 70 % primaire OH-groepen.

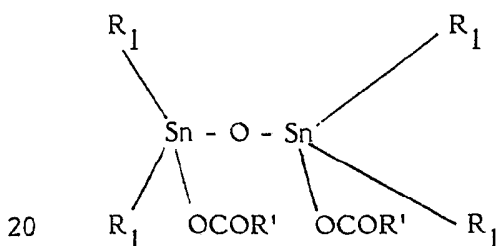
15. Werkwijze volgens één van de conclusies 1 tot 14, met het kenmerk dat men gebruik maakt van een ketenverlenger en/of verknopingsmiddel dat hoofdzakelijk bestaat uit minstens een van de volgende bestanddelen : ethyleenglycol, propaandiol,

triethanolamine, butaandiol, pentaandiol, hexaandiol, glycerine, trimethylpropaan, trimethylolethaan, pentaerythrol, bisphenol A, cyclohexaandimethanol, en ethyleenoxyde additieprodukten van deze bestanddelen met minder dan 5 mol ethyleenoxyde per mol hiervan.

- 5 16. Werkwijze volgens één van de conclusies 1 tot 15, met het kenmerk dat men gebruik maakt van een catalysecombinatie die uit minstens twee elementen bestaat zijnde genoemd initieermiddel en minstens één van volgende metaalverbindingen:
- 10 (a) organische lood- en/of bismuthkatalysatoren, meer bepaald zouten van organische zuren, zoals octoaat- en naftenaatzouten, van (b) Sn(IX) carboxylaten met algemene formule (A) :



waarin R_1 een methylgroep is, van (c) dialkyldistannoxaan dicarboxylaten met algemene formule (B) :



waarin R_1 een (C_1-C_4) alkylradikaal is en/of van (d) alkyltinhalogemiden met algemene formule $(\text{R}_1)_x\text{Sn}(\text{Hal})_y$, waarin R_1 een (C_1-C_4) alkylradikaal is en "(Hal)" een chlooratoom is.

- 25 17. Werkwijze volgens één van de conclusies 1 tot 16, met het kenmerk dat gebruik gemaakt wordt van een initieermiddel dat minstens één van volgende verbindingen bevat :

monoethanolamine - diethanolamine - diisopropanolamine - ethyleendiamine
- isophorondiamine - N, N' dimethyl(diethyl)-ethyleendiamine
2-amino-2 methyl (of ethyl) - 1-propanol,
2-amino-1-butanol,

5 3-amino-1, 2 propaandiol,

2-amino-2 methyl(ethyl)-1,3 propaandiol

"Jeffamines" (Texaco) (propyleenoxydeadditieprodukten met overwegend
eindstandige primaire NH_2 of secundaire NH groepen - functionaliteit 2
à 3).

10 18. Werkwijze volgens één van de
conclusies 1 tot 17, met het kenmerk dat men gebruik maakt van een
katalysesysteem dat minstens een amine-initieermiddel bevat samen met
een organisch lood-, tin- of bismuthverbinding en (a) een zeoliet-katalysator
gevormd uit een alkalisch aluminiumsilicaat met natrium en/of kalium
15 ionen, en/of (b) een alkalische katalysator met een pH hoger dan 10
bestaande uit diazobicyclo-alkenen of zouten hiervan met zwakke
organische zuren of uit kalium-, natrium of lithiumzouten van zwakke
organische zuren.

20 19. Werkwijze volgens één van de
conclusies 1 tot 18, met het kenmerk dat men een intern
ontvormingsmiddel aan het reactiemengsel toevoegt dat bij voorkeur
bestaat uit een polydimethylsiloxaan-polyether copolymeer met minder
dan 20 gewichtsprocent polyether ten opzichte van de totale molecule en
minder dan 50 gewichtsprocent ethyleenoxyde ten opzichte van de som
25 van ethyleen- en polyethyleenoxyde in de polyetherketting, waarbij de
concentratie van dit ontvormingsmiddel varieert tussen 0 en 5
gewichtsprocent ten opzichte van de totale hoeveelheid polyurethaanpolymeer.

30 20. Werkwijze volgens één van de
conclusies 1 tot 19, met het kenmerk dat men gebruik maakt van een
tixotropisch verdikkingsmiddel dat bij voorkeur bestaat uit uitgedampt
(fumed) gecoaaguleerd siliconedioxyde, met een concentratie tussen 0 en
3 gewichtsprocent ten opzichte van de totale hoeveelheid polyurethaan.

21. Werkwijze voor het verspuiten van
het volgens één van de vorige conclusies bereid lichtstabiël polyurethaan,
met het kenmerk dat men gebruik maakt van een twee-componenten

systeem, waarin de ene component het isocyanaat en al de ten opzichte van dit isocyanaat gedurende een voldoende tijd stabiele en met dit laatste verenigbare additieven bevat en de andere component de ten opzichte van NCO groepen actieve waterstof bevattende verbindingen, 5 meer bepaald polyolen, ketenverlengers en verknopingsmiddelen, met ten opzichte van deze verbindingen gedurende een voldoende tijd stabiele en met deze laatste verenigbare additieven bevat.

22. Werkwijze volgens conclusie 21, met het kenmerk dat de componenten vóór het verspuiten voorverwarmd 10 worden tot op een temperatuur niet hoger dan 120°C en bij voorkeur tussen 30 en 70°C.

23. Werkwijze volgens één van de conclusies 21 of 22, met het kenmerk dat men de temperatuur van het polyurethaan reactiemengsel aanpast bij het verspuiten zodanig dat de 15 viscositeit van dit laatste niet hoger is dan 1200 cps en bij voorkeur niet hoger is dan 700 cps.

24. Werkwijze volgens één van de conclusies 21 tot 23, met het kenmerk dat men het oppervlak, waarop het polyurethaan verspoten wordt, houdt op een temperatuur van 30 tot 20 100°C en bij voorkeur van 50 tot 80°C.

25. Werkwijze volgens één van de conclusies 21 tot 24, met het kenmerk dat men de densiteit van de verspoten laag polyurethaan regelt tussen 500 en 1200 kg/m³ door het aanpassen van de hoeveelheid blaasmiddel en gedispergeerde lucht in de 25 grondstoffen.

26. Werkwijze volgens één van de conclusies 21 tot 25, met het kenmerk dat men een nagenoeg poriënvrije laag polyurethaan vormt met een densiteit van 900 tot 1200 kg/m³ door minstens de component met de actieve waterstof bevattende verbinding 30 vóór het verspuiten te ontgassen en te ontwateren met een densiteit van 900 tot 1200 kg/m³.

27. Werkwijze volgens één van de conclusies 21 tot 26, met het kenmerk dat men de hardheid van de verspoten laag polyurethaan regelt tussen shore A20 en shore D80 door de keuze van het type en de hoeveelheid van het isocyanaat, de actieve

089000c7

- 37 -

waterstof bevattende verbinding, de ketenverlenger en/of het verknopingsmiddel.