

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Patent nr. 124266

Int. Cl. C 08 g 22/44 Kl. 39b⁵-22/44

Patentsøknad nr. 170.205 Inngitt 20.10.1967
Løpedag -
Søknaden alment tilgjengelig fra 1.7.1968
Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 27.3.1972
Patent meddelt 6.7.1972
Prioritet begjært fra: 22.10.1966 Storbritannia,
nr. 47454/66

Scholten Research N.V.,
P.O.B. 1, Foxhol, Groningen, Nederland.

Oppfinnere: Willem Dijkhuizen, Van Heemskerckstraat 65,
Harmannus Kliphuis, Rembrandtlaan 13 og
Jan Lolkema, Burgmeester Bartelstraat 11,
alle: Hoogezand, Nederland.

Fullmektig: Siv.ing. Erling Quande.

Fremgangsmåte ved fremstilling av polyurethanskum,
samt materiale for utførelse av fremgangsmåten.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for
fremstilling av forbedrede polyurethanskum, samt et materiale som
skal anvendes ved fremgangsmåten.

Det er allerede kjent å fremstille oppskummede poly-
urethaner ved omsetning av organiske polyisocyanater med organiske
forbindelser som har minst to reaktive hydrogenatomer med evne til
å reagere med isocyanatgrupper, i nærvær av blåsemidler (gassgene-
rerende midler), såsom lavtkokende organiske væsker eller vann, og
i nærvær av katalysatorer som fremmer urethandannelsen. Denne om-
setning utføres vanligvis i nærvær av overflateaktive midler, som
spiller en meget vesentlig rolle for dannelsen av stabile skum med
en fin og jevn cellestruktur. Disse midler regulerer blant annet

124266

2

formen og størrelsen av skummet celler og de betegnes derfor ofte også som cellemodifiserende midler. Produkter som har fått stor anvendelse som cellemodifiserende midler ved fremstilling av oppskummede polyurethaner, er de organosilicon-overflateaktive midler såsom polysiloxaner og spesielt siloxan-oxyalkylen-blokk-sampolymerisatene.

Det har nu vist seg at oppskummede cellulære polyurethan-produkter med meget ønskelige fysikalske egenskaper kan fremstilles ved reaksjon mellom minst ett organisk polyisocyanat og minst en organisk forbindelse med 2 eller flere hydrogenatomer som kan reagere med isocyanatgrupper i nærvær av minst en katalysator for reaksjonen, minst ett blåsemiddel, og ett eller flere cellemodifiseringsmidler.

Oppfinnelsen fremgangsmåte og materiale framgår av kravene. Fremgangsmåten er karakterisert ved at det som cellemodifiseringsmiddel, eller som minst ett av cellemodifiseringsmidlene, anvendes et höymolekylært emulgeringsmiddel med ester- eller ethergrupper, og som inneholder oleofile grupper hver med minst 8 C-atomer og minst ett radikal av en flerverdig alkohol og/eller en flerbasiske syre, idet emulgeringsmidlet har en midlere molekylvekt i området 1000 - 10.000, et hydroxyltall i området 15 - 150, og et syretall i området 0 - 50, og hvor nevnte oleofile grupper foreligger som:

minst to oleofile grupper, hver med 21 eller flere C-atomer, eller tre oleofile grupper, hver med 17 eller flere C-atomer, eller fire oleofile grupper, hver med 14 eller flere C-atomer, eller fem oleofile grupper, hver med 12 eller flere C-atomer, eller åtte oleofile grupper, hver med 8 eller flere C-atomer,

idet emulgeringsmidlet er oppløselig eller dispergerbart i mineralolje og hovedsakelig uoppløselig i vann, er istand til å danne varme-stabile emulsjoner av vann-i-olje-typen, og har slike emulgerings-egenskaper at når 20 ml av en 0,5 %-ig oppløsning av emulgeringsmidlet i en mineralolje av viskositet 1 - 5^o Engler ved 20^oC underkastes den senere omtalte dampemulsjonstest, blir tiden for utskillelse av 5 ml av en av emulsjonens faser ved en temperatur mellom 93^o og 95^oC rundt 20 minutter.

Materialet er karakterisert ved de cellemodifiseringsmidler som er angitt ovenfor. De ovennevnte organiske forbindelser kan fremstilles ved polykondensering, polymerisering eller polyaddisjonsreaksjoner, enten alene eller flere sammen, av forbindelser som er istand til

å innføre i reaksjonsproduktene radikalene av de ovennevnte komponenter.

Blant de forbindelser som er istand til å tilveiebringe radikalene av en oleofil forbindelse inneholdende minst 8 carbonatomer, og som egner seg som utgangsmateriale for fremstilling av de celledifiserende midler som benyttes i henhold til oppfinnelsen, er høyere fettsyrer slike som forekommer i naturlige oljer og fett, f.eks. laurinsyre som tilveiebringer en oleofil gruppe med 11 carbonatomer, palmitinsyre som tilveiebringer en oleofil gruppe med 15 carbonatomer, stearinsyre, oljesyre, linolsyre og linolinsyre som hver tilveiebringer en oleofil gruppe med 17 carbonatomer, høyere hydroxyfettsyrer, med f.eks. ricinusoljesyre som tilveiebringer en oleofil gruppe med 17 carbonatomer, og indre estere av høyere hydroxyfettsyrer, polymeriserte poly-umettede fettsyrer, f.eks. dilinolsyre som tilveiebringer 2 oleofile grupper med 17 carbonatomer, harpikssyre eller abitinsyre som tilveiebringer en oleofil gruppe med 19 carbonatomer, syntetiske høyere alifatiske syrer slike som versatinsyrer som tilveiebringer oleofile grupper med 9 - 11 carbonatomer, partielle eller fullstendige estere av en høyere fettsyre og en flerverdig alkohol slike som f.eks. mono-, di- og triglycerider eller blandinger av disse, naturlige oljer og fett av den ikke-tørkende, semi-tørkende og tørkende type, høyere fettalkoholer avledet fra fettsyrer slik som laurylalkohol som tilveiebringer en oleofil gruppe med 12 carbonatomer, oleylalkohol, elaidylalkohol, stearylalkohol og risinolyalkohol, som hver tilveiebringer en oleofil gruppe med 18 carbonatomer, abietylalkohol som tilveiebringer en oleofil gruppe med 20 carbonatomer, oxoalkoholer, epoxyalkaner inneholdende minst 8 carbonatomer slik som epoxyoctadecan som tilveiebringer en oleofil gruppe med 18 carbonatomer, Palmeolje inneholder omkring 2 % syrer som tilveiebringer oleofile grupper med 13 carbonatomer, omkring 36 % syrer som tilveiebringer oleofile grupper med 15 carbonatomer og omkring 62 % syrer som tilveiebringer oleofile grupper med 17 carbonatomer; soyaolje inneholder omkring 7 % syrer som tilveiebringer oleofile grupper med 15 carbonatomer og omtrent 93 % syrer som tilveiebringer oleofile grupper med 17 carbonatomer; linolje inneholder omkring 6 % syrer som tilveiebringer oleofile grupper med 15 carbonatomer og omkring 94 % syrer som tilveiebringer oleofile grupper med 17 carbonatomer. Blant forbindelser som er istand til å bringe inn radikalene av en flerverdig alkohol eller en flerverdig

syre, er flerverdige alkoholer såsom glycerol, sorbitol, mannitol, sorbitan, glycol, erythritol, 2,3-butandiol, polyglyceroler, polyglycoler og glycidol; polymethylol-forbindelser såsom f.eks. dimethylolurea, trimethylolmelamin; polyepoxyder, f.eks. butadiendioxyd, diglycidylether, vinylcyclohexendioxyd, glycidylpolyethere av flerverdige alkoholer og glycidylpolyethere av flerverdige fenoler, polyhalogenhydriner såsom glyceroldiklorhydrin og epihalogenhydriner, såsom epiklorhydrin; flerbasiske carboxylsyreer såsom alifatiske og aromatiske dicarboxylsyreer og anhydrider derav, f. eks. maleinsyre, maleinsyreanhydrid, fumarsyre, sebacinsyre, malinsyre og fthalsyreanhydrid, organiske polyisocyanater såsom alifatiske og aromatiske diisocyanater, f.eks. tolylendiisocyanat og fosforyklorid. Fumarsyre, adipinsyre, maleinsyreanhydrid, fosforyklorid og tolylendiisocyanat er foretrukne forbindelser for innføring av flerbasiske syreradikaler.

Arten av og det relative mengdeforhold mellom utgangsmaterialene og reaksjonsbetingelsene velges således at der fås et reaksjonsprodukt som er oppløselig eller dispergerbart i mineralolje men hovedsakelig uoppløselig i vann, samt dessuten er istand til ved den nedenfor beskrevne "dampemulsjonstest" å gi en emulsjon av 20 ml vann i 20 ml av en oppløsning av 0,5 % styrke av reaksjonsproduktet i mineralolje, fra hvilken emulsjon ikke mer enn 5 ml av én av fasene utskilles ved 93 - 95° C i løpet av 20 minutter under nevnte test. For å kunne bestemme hvorvidt arten av og det relative mengdeforhold mellom utgangsmaterialene samt reaksjonsbetingelsene er blitt riktig valgt i henhold til oppfinnelsen, utføres tester med små porsjoner av reaksjonsmassen, hvorved man samtidig får opplysninger om utviklingen av reaksjonsmassens emulgeringskapasitet såvel som om dens optimale verdi. Reaksjonsproduktets emulgeringskapasitet bestemmes ved den såkalte "dampemulsjonstest", som er beskrevet i detalj under nr. D 157-36 i A.S.T.M. Standards (1946), Del III-A, side 174. Denne test muliggjør bestemmelse av den tid det tar før en viss mengde olje eller vann utskilles fra vann-i-olje-emulsjon. Den utføres på følgende måte:

20 ml av oljen som skal testes, anbringes i et glassrør av dybde 20 cm, diameter ca. 2,3 cm og en veggtykkelse fra 0,8 til 1,4 mm, og som er gradert i ml fra 0 til 50 ml eller fra 10 til 50 ml. Testrøret inneholdende oljen, som opprinnelig har romtemperatur, anbringes i et vannbad av temperatur i området fra 19 til 26° C ved testens begynnelse. Det ledes deretter damp inn i oljen

i røret med en slik hastighet at oljens temperatur holdes i området fra 88 til 91° C, og tilførselen av damp fortsettes inntil det totale væskevolum i røret (olje og kondensert vann) er $40 \pm 3 \text{ cm}^3$. Dampbehandlingen bør ta fra 4 til 6,5 minutter og avsluttes straks det ovennevnte væskevolum er nådd. Straks etter avslutningen av dampbehandlingen overføres røret til et vannbad som holdes ved 93 - 95° C, rørets innhold undersøkes med jevne mellomrom, og volumet av de utskilte olje- og vannskikt avleses til nærmeste hele ml.

I forbindelse med fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen består oljen, som skal testes ved "dampemulsjonstesten", av en oppløsning av 0,5 vekt% styrke av reaksjonsproduktet i mineralolje av viskositet 1 - 5° Engler ved 20° C. Den mineralolje som fortrinnsvis anvendes, er en olje av viskositet 3 - 4° Engler ved 20° C, som har et høyt innhold av aromatiske hydrocarboner. En egnet olje av denne type er produktet solgt under handelsnavnet "Shell carnea 15" (viskositet 3,8° Engler). En annen olje som kan anvendes for foreliggende formål, er oljen som er kjent under handelsnavnet "Shell Risella 17" (viskositet 4,3° Engler).

Reaksjonsproduktet har de fordrede emulgeringsegenskaper dersom tiden for utskillelse av 5 ml av én av emulsjonens faser ved en temperatur fra 93 til 95° C er minst 20 minutter. I henhold til en foretrukken utførelsesform av den foreliggende oppfinnelse benyttes der reaksjonsprodukter som er oppløselige eller dispergerbare i mineralolje men hovedsakelig uoppløselige i vann, og som ved dampemulsjonstesten gir emulsjoner av betydelig større stabilitet, idet tiden for utskillelse av 5 ml av én av emulsjonens faser er minst 1 time. Det har vist seg at slike reaksjonsprodukter er meget aktive cellemodifiserende midler, som gir yderst fine, ensartede og stabile polyurethanskum som utmerker seg ved en hovedsakelig kuleformet celledstruktur.

De høymolekylære organiske forbindelser som anvendes som cellemodifiseringsmidler i henhold til oppfinnelsen, kan fremstilles ved hjelp av forskjellige kjente fremgangsmåter. I henhold til én fremgangsmåte fremstilles disse forbindelser ved at man oppvarmer sammen en blanding av forbindelser som er istand til ved reaksjon å danne et reaksjonsprodukt som inneholder radikalene av en flerverdig alkohol, av en høyere fettsyre og av en flerbasisk syre, idet arten av og de relative mengdeforhold mellom forbindelsene og

oppvarmingsbetingelsene velges således at reaksjonsproduktet fra forestringen får de ovenfor omtalte emulgeringsegenskaper. Emulgeringsmidler av denne type er beskrevet i britisk patentskrift nr. 647 133, og de kan fremstilles etter de der beskrevne fremgangsmåter.

Ved disse fremgangsmåter er de foretrukne utgangsmaterialer triglycerider såsom de som forekommer i naturlige oljer og fett, og flerbasiske carboxylsyrer eller deres anhydrider, f.eks. maleinsyre, maleinsyreanhydrid, fumarsyre eller adipinsyre. En blanding av de nevnte komponenter oppvarmes, vanligvis til en temperatur mellom 200° og 250° C, i et tilstrekkelig langt tidsrom til at det ved forestringen erholdte reaksjonsprodukt får de ovenfor angitte emulgeringsegenskaper. Som angitt i britisk patentskrift nr. 647 133 kan emulgeringsegenskapene av det ved forestringen erholdte produkt forbedres i betydelig grad dersom man etter at oppvarming av den flerbasiske organiske syre eller anhydridet derav med triglyceridet har pågått i noen tid, tilsetter en flerverdig alkohol, f.eks. glycerol, og oppvarmingen deretter fortsettes. Istedenfor et triglycerid kan der anvendes en partiell glycerol-ester av en høyere fettsyre eller av en blanding av høyere fettsyrer, f.eks. et monoglycerid avledet fra naturlige oljer og fett, og istedenfor en flerbasiske carboxylsyre eller et anhydrid derav kan man anvende andre flerbasiske syrer eller forbindelser som er istand til å bringe inn i reaksjonsproduktet fra forestringen radikalene av slike flerverdige syrer, f.eks. fosforoxyklorid, eller tolylendiisocyanat. Dersom en tørrende olje av linfrøolje-typen anvendes som triglyceridet og en ethylen- α - β -dicarboxylsyre eller anhydridet derav anvendes som den flerbasiske carboxylsyre, kan reaksjonen mellom triglyceridet og den dibasiske carboxylsyre eller anhydridet, om ønskes, også utføres i nærvær av et materiale som danner organiske radikaler, såsom f.eks. benzoylperoxyd.

Forestringsprodukter som er nyttige som cellemodifiserende midler i henhold til oppfinnelsen, kan også fremstilles ved at man går ut fra disse flerverdige alkoholer som inneholder minst tre hydroxylgrupper, fortrinnsvis av ulineær struktur, og forestrer disse flerverdige alkoholer med en høyere fettsyre eller et materiale som er istand til å bringe inn radikalene av en høyere fettsyre. Flerverdige alkoholer av denne art, som egner seg som utgangsmaterialer, kan fremstilles f.eks. ved polykondensering av glycerol.

Forestringsproduktene som fremstilles på den ovenfor beskrevne måte, kan fortsatt inneholde et antall frie syregrupper, svarende til et syretall fra 0 til 50. Dersom det av praktiske grunner ikke ønskes å ha frie syregrupper tilstede, kan disse helt eller delvis nøytraliseres med materialer som oppviser alkalisk reaksjon, f.eks. diethanolamin.

I henhold til en annen fremgangsmåte kan de høymolekylære organiske forbindelser, som er oppløselige eller dispergerbare i mineralolje, men hovedsakelig uoppløselige i vann, og som kan anvendes som cellemodifiserende midler i henhold til oppfinnelsen, fremstilles ved at man oppvarmer sammen (a) en komponent valgt fra gruppen bestående av polyepoxyder, polyhalogenhydriner og epihalogenhydriner og (b) en oleofil komponent med minst 8 carbonatomer valgt fra gruppen bestående av alifatiske alkoholer, alicycliske alkoholer, alifatiske epoxyder og alicycliske epoxyder, idet arten av og de relative mengder av komponentene (a) og (b) og oppvarmingsbetingelsene velges således at forestringsproduktet som erholdes, er oppløselig eller dispergerbart i mineralolje men hovedsakelig uoppløselig i vann og har fått emulgeringsegenskaper som fordret og angitt for de cellemodifiserende midler som anvendes i henhold til oppfinnelsen. Emulgeringsmidler av denne type kan fremstilles etter de fremgangsmåter som beskrives i britisk patentskrift nr. 887 442. I henhold til disse fremgangsmåter oppnås optimale resultater når en oleofil forbindelse, nemlig en alkohol eller et epoxyd, med 12 eller flere carbonatomer anvendes som utgangsmateriale. Som følge av den kjennsgjøring at de cellemodifiserende midler av denne type bare inneholder etherbindinger, er de yderst resistente overfor hydrolyse, selv i alkalisk miljø og ved forhøyede temperaturer. For mange anvendelser er den hydrolytiske stabilitet av disse cellemodifiserende midler en meget nyttig og vesentlig egenskap.

Emulgeringsmidler som er nyttige som cellemodifiserende midler ved fremstilling av oppskummede polyurethaner i henhold til oppfinnelsen, kan også fremstilles ved ytterligere en fremgangsmåte som innebærer forlenget oppvarming og polymerisasjon, med eller uten forutgående eller samtidig oxydasjon, av fettoljer inneholdende linolsyre eller linolensyre, f.eks. linfrøolje, soyabønneolje, bomullsfrøolje, sesamolje og jordnøttolje. Oppvarmingen av fettoljen, som vanligvis utføres ved en temperatur av ca. 250° C, bør fortsettes helt til polymerisasjons- eller oxydasjonsproduktet

fortsatt er oppløselig i mineralolje men hovedsakelig er uoppløselig i vann og har fått emulgeringsegenskaper som tilfredsstiller den ovenfor beskrevne "dampemulsjonstest". Denne type emulgeringsmidler kan fremstilles blant annet ved hjelp av de fremgangsmåter som er beskrevet i britisk patentskrift nr. 187 298.

De organiske forbindelser som anvendes som cellemodifiserende midler i henhold til oppfinnelsen, har en midlere molvekt i området fra 1000 til 10.000 og et hydroxyltall i området fra 15 til 150 samt utmerker seg ved en forgrenet eller noe tverrbundet struktur hvor de oleofile/hydrofile egenskaper og forgreningsgraden eller tverrbindingsgraden er således avpasset at de organiske forbindelser har de ønskede fysikalske egenskaper, dvs. slik at de er oppløselige eller dispergerbare i mineralolje men hovedsakelig uoppløselige i vann samt tilfredsstiller den ovenfor omtalte "dampemulsjonstest".

De cellemodifiserende midler kan fortsatt inneholde reaktive hydrogenatomer som er istand til å reagere med isocyanatgrupper, f.eks. i form av frie hydroxylgrupper eller carboxylgrupper. Om ønskelig eller om nødvendig for å oppnå optimale resultater for visse formål, f.eks. ved fremstilling av fleksible skum, kan disse frie hydroxyl- eller syregrupper eller andre aktive hydrogenbærende grupper, dersom sådanne er tilstede, blokkeres ved hjelp av alkyl- eller arylradikaler som ikke inneholder aktive hydrogenatomer, f.eks. ved foretring eller forestring. Man må imidlertid i disse tilfeller passe på at en riktig avbalansering av de oleofile og hydrofile egenskaper av de cellemodifiserende midler bibeholdes. Da den ovennevnte etterbehandling normalt fører til en minskning av de hydrofile egenskaper, må denne minskning korrigeres for, hvilket kan gjøres ved at man på forhånd øker de hydrofile egenskaper av den høymolekylære organiske forbindelse, f.eks. ved innføring av polyoxyalkylenkjeder.

I mange tilfeller kan produktene som fåes i henhold til noen av de ovenfor beskrevne metoder, anvendes uten forutgående rensing. I enkelte tilfeller er det imidlertid ønskelig eller nødvendig å underkaste produktene en rensingsbehandling.

De cellemodifiserende midler som anvendes i henhold til oppfinnelsen, har meget verdifulle egenskaper, og de byr på vesentlige og uventede fordeler ved fremstilling av polyurethanskum. Den foreliggende oppfinnelse omfatter i sin videste fortolkning anvend-

else av disse cellemodifiserende midler i alle typer av polyurethansystemer, såsom ved fremstilling av stive, halvstive, halv-fleksible og fleksible polyurethanskum av polyether- eller polyester-typen, som kan være oppskummet ved hjelp av halogenhydrocarboner, vann eller begge deler. De nye cellemodifiserende midler anvendes fortrinnsvis ved fremstilling av stive polyurethanskum og mer spesielt ved fremstilling av stive polyurethanskum av polyethertypen. Oppfinnelsen omfatter videre anvendelse av de nye cellemodifiserende midler ved fremgangsmåter for fremstilling av oppskummede polyurethanmaterialer kjent som ett-trinns-metoden, kvasiforpolymer-metoden eller forpolymer-metoden under anvendelse av stykker av materialet som skal oppskummes, ved støpning eller ved sprøyting, hvilke alle er velkjente i faget. Ved fremstilling av halvstive, halvfleksible og fleksible polyurethanskum er det imidlertid å anbefale å anvende de cellemodifiserende midler ifølge oppfinnelsen sammen med overflateaktive midler som fremmer celleåpningsreaksjonen, såsom spesielle typer organosilicon-overflateaktive midler, paraffinolje, dimethylformamid og dimethylsulfoxyd.

De cellemodifiserende midler som anvendes i henhold til oppfinnelsen fremmer en stabil produksjon av ensartet, fincellet skum under meget varierte betingelser med hensyn til skumningstid, skumhøyde etc. Ved fremstilling av stive skum gir de skum med en stor andel av lukkede celler med lave K-faktorer og med god dimensjonsstabilitet og minimal skrumpling. En av de mest karakteristiske og uventede fordeler ved disse cellemodifiserende midler er den at de gir celler av en mer tilnærmet kuleform enn man hittil har oppnådd for urethanskum, slik at skummets egenskaper blir nesten like i vertikalretningen og horisontalretningen. Dette bekreftes ved måling av styrken ved trykkpåkjenninger og vanndampgjennomtrengeligheten parallelt med og loddrett på oppsningsretningen, idet forholdet mellom disse verdier er lavere enn det som oppnås med det beste hittil kjente cellemodifiserende middel. Dessuten er den ensartethet som oppnås ved høyt oppsedde plateskum bedre enn den som oppnås ved bruk av organosilicon-overflateaktive midler, idet tettheten og styrken ved trykkpåkjenninger på toppen av sylindere og i bunnen av sylindere er mer like når de cellemodifiserende midler ifølge oppfinnelsen anvendes. Disse gunstige egenskaper av de cellemodifiserende midler er meget vesentlige for skum som dannes på selve anvendelsesstedet og for plateskum av lav tetthet, såsom de som benyttes i sandwich-paneler og for mange andre formål. Dessuten er de nye cellemodifiserende midler mer økonom-

iske enn de organo-silicon-overflateaktive midler som anvendes for tiden.

Mengdene av høymolekylær organisk forbindelse som benyttes som cellemodifiserende middel i materialene for fremstilling av polyurethanskum, varierer vanligvis fra 0,1 til 5 %, beregnet på totalvekten av materialet som skal oppskummes. Fortrinnsvis anvendes der en mengde cellemodifiserende middel fra 0,15 til 1,5 %.

De cellemodifiserende midler i henhold til oppfinnelsen kan anvendes enten alene eller sammen med kjente cellemodifiserende midler som egner seg for fremstilling av stabile oppskummede polyurethanprodukter, f.eks. polysiloxaner og siloxan-oxyalkylen-blokk-sampolymerisater.

De øvrige utgangsmaterialer som anvendes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, dvs. de organiske polyisocyanater, de organiske forbindelser med minst to reaktive hydrogenatomer med evne til å reagere med isocyanatgrupper, gassgenererende midler og katalysatorer, kan være de som i litteraturen er angitt å være egnede for fremstilling av cellulært polyurethan.

Det organiske polyisocyanat kan f.eks. være et alifatisk eller aromatisk diisocyanat, såsom tolylen-diisocyanat, difenylmethan-diisocyanat eller polymethylen-polyfenylisocyanat.

De flerfunksjonelle organiske forbindelser som inneholder aktivt hydrogen, kan f.eks. være polyetherpolyoler, polyesterpolyoler, polyaminpolyoler, polyesteramidpolyoler eller polycarboxylsyrepolyoler. Egnede polyoler for fremstilling av stive skum er de som er minst trifunksjonelle og som har et hydroxyltall på minst 400, mens der for fremstilling av halvstive, halvfleksible eller fleksible skum foretrekkes polyoler som er høyst trefunksjonelle, og som har et hydroxyltall lavere enn 400.

Det gassgenererende middel kan være vann eller et flyktig halogenert hydrocarbon. Disse kan anvendes hver for seg eller sammen.

Egnede katalysatorer innbefatter tertiære aminer såsom triethylendiamin og tetrametyl-1,3-butandiamin og metallorganiske forbindelser såsom organotinforbindelser, organoblyforbindelser og organovismutforbindelser. Blandinger av katalysatorer er ofte særlig fordelaktige.

Andre hjelpemidler innbefatter fortykningsmidler, f.eks.

ethylcellulose, pigmenter, farvestoffer, brannsikrende midler, f.eks. tri-(β -klorethyl)-fosfat eller antimonforbindelser, eller blandinger derav, og antioxydasjonsmidler såsom tert-butylcatechol.

Fordelene og nytten som oppnåes ved hjelp av den foreliggende oppfinnelse, vil tre enda klarere frem av de følgende eksempler. I disse eksempler beskrives fremstillingen av en rekke höymolekylære emulgeringsmidler og deres anvendelse som cellemodifiserende midler ved fremstilling av en rekke oppskummede polyurethaner.

Hydroxyltallene og syretallene som det refereres til i eksemplene, ble bestemt ved hjelp av de metoder som er beskrevet av Brauer og Horowitz i Analytical Chemistry of Polymers Vol. XII, Part III, s. 82 - 86 (Interscience Publishers).

Den midlere molvekt av emulgeringsmidlene ble bestemt ved hjelp av et Mechrolab Vapor Pressure Osmometer, under anvendelse av carbontetraklorid som oppløsningsmiddel.

Emulgeringskapasiteten av de höymolekylære reaksjonsprodukter som anvendes som cellemodifiserende midler i henhold til oppfinnelsen, ble testet på 0,5 vekt %'s oppløsninger i mineralolje

av viskositet 1 - 5^o Engler ved 20^o C. Som ovenfor angitt ble den såkalte "dampemulsjonstest" utført i overensstemmelse med A.S.T.M. nr. D 157-36.

Skummets tetthet ble bestemt ved veiling av terningformede prøver av størrelse 10 cm x 10 cm x 10 cm og uttrykt i g/liter. Styrken ved trykkpåkjenninger ble bestemt ved hjelp av metoden beskrevet i A.S.T.M. nr. D 1621-64. En Instron-testmaskin med utstyr for kompressjonstesting ble anvendt, og trykkfastheten er gitt i kg/cm² for 10 % formavvikelse.

Innholdet av åpne celler ble bestemt ved hjelp av en testmetode som er beskrevet av Doherty, Hurd and Laster i Chemistry and Industry 1962, s. 1340.

De nedenstående eksempler vil ytterligere illustrere oppfinnelsen. Alle deler og prosentvise mengder er på vektbasis.

Eksempel 1

En blanding av 700 deler teknisk palmeoljemonoglycerid og 70 deler adipinsyre oppvarmes i carbondioxydatmosfære ved 230^o C i 40 minutter.

Deretter tilsettes 126 deler fumarsyre, og oppvarmingen fortsettes i 50 minutter ved 220^o C. Når en glasstav dyppes ned i en prøve og tas ut, viser reaksjonsmassen tegn til å trekkes ut i tråder. Hele blandingen kjøles til 160^o C og oppvarmes ved denne temperatur i ytterligere 40 minutter. Det erholdte høyviskøse forestringsprodukt er oppløselig i mineralolje men uoppløselig i vann og har en midlere molvekt på 1988, et hydroxyltall på 78 og et syretall på 28. Det inneholder pr. molekyll mer enn 5 palmitin-(C-15) stearin-(C₁₇) og/eller olje (C₁₇) syregrupper. Når 20 ml av en 0,5 % oppløsning av reaksjonsproduktet i mineralolje av viskositet 3,8 E ved 20^o C (Shell Carnea 15") underkastes "dampemulsjonstesten", utskilles bare 0,25 ml olje og intet vann (0 ml) etter 60 minutter ved 93 - 95^o C.

Forestringsproduktet som herved fåes, benyttes som et cellemodifiserende middel i det følgende utgangsmateriale for fremstilling av et stivt polyurethanskum etter den direkte fremstilte metode:

<u>Bestanddel</u>	<u>Vektdeler</u>
Polyol på stivelsesbasis ¹⁾	500,0
Cellemodifiseringsmiddel	10,0
Tetramethylbutandiamin	3,4
Dibutyltinndilaurat	0,5
Triklorfluormethan	180,0
Difenylmethan-4,4'-diisocyanat ²⁾	594,0

- 1) Et propylenoxyd-addukt fra stivelse med et hydroxyltall på 476 og solgt under handelsnavnet "Fox-o-Pol S480" av W.A. Scholten's Chemische Fabrieken N.V.
- 2) "Desmodur 44V", fra Farbenfabriken Bayer A.G.; ekvivalentvekt 1,33.

Komponentene omrøres kraftig sammen i 20 sek. og helles over i en åpen form. Reaksjonsblandingen ekspanderer og størkner under dannelsen av et ensartet, finporet stivt polyurethanskum med mer enn 90 % lukkede celler. Skumningstiden og hevningstiden er henholdsvis 43 og 115 sek. Skumhøyden er 68 cm. Det nedre og øvre skumskikt og sideskiktene skjæres vekk, og der skjæres ut 5 fortløpende, over hverandre liggende terninger med sidekanter 10 cm. For disse prøver måles tettheten og trykkfastheten parallelt med hevingen:

	<u>Tetthet, g/l</u>	<u>Trykkfasthet, kg/cm²</u>
Øvre prøve	31,7	1,50
	32,9	1,95
	33,0	1,85
	33,9	2,70
Nedre prøve	34,7	2,95

For å sammenligne disse resultater med de resultater som er oppnådd med det hittil beste cellemodifiserende middel, nemlig et organo-silicon-blokkampolymerisat som av produsenten Union Carbide Corporation betegnes "L 5320", ble det fremstilt et annet skum under anvendelse av samme sammensetning:

124266

14

<u>Bestanddel</u>	<u>Vektdeler</u>
"Fox-o-PoI S480"	500,0
"Silicone L 5320"	10,0
Tetramethylbutandiamin	2,0
Dibutyltinndilaurat	0,5
Triklorfluormethan	175,0
"Desmodur 44 V"	594,0

Det erholdte skum hadde en skumningstid på 43 sek. og en hevingstid på 120 sek. Skumhøyden var 67 cm. Da tilsvarende terningsprøver ble tatt av kjernen, oppviste disse de følgende tettheter og trykkfastheter parallelt med hevningsretningen:

	<u>Tetthet, g/l</u>	<u>Trykkfasthet, kg/cm²</u>
Øvre prøve	31,8	0,90
	33,1	2,00
	33,5	2,35
	34,8	3,95
Nedre prøve	35,8	4,10

Disse data viser at det nye cellemodifiserende middel gir mindre variasjon i tetthet og trykkfasthet i vertikalretningen og at det derfor gir et mer homogent skum enn det beste hittil anvendte silicon-blokksampolymerisat.

Eksempel 2

Polyglycerol fremstilles ved oppvarming av 2000 deler 98 %-ig glycerol og 40 deler natriumacetat i 14 timer under et redusert trykk fra 5 til 6 cm Hg, idet temperaturen økes fra 180° til 250° C. Destillat-tapet i dette tidsrom er 516 vektdeler. 700 deler av polyglycerolen, 5 deler magnesiumstearat og 1025 deler oljesyre oppvarmes i en carbondioxydatmosfære i 2 timer ved en temperatur av 230° C. Det erholdte lavviskøse forestringsprodukt er oppløselig i mineralolje men hovedsakelig uoppløselig i vann og har en midlere molvekt på 1243, et hydroxyltall på 99 og et syretall på 42. Reaksjonsproduktet inneholder mer enn tre oljesyregrupper (C₁₇) pr. molekyl og er istand til å gi varmestabile emulsjoner av vann-i-olje-typen. Når 20 ml av en 0,5 %-ig oppløsning av reaksjonsproduktet i mineralolje av viskositet 3,8° E ved 20° C (Shell "Carnea 15") underkastes "dampemulsjonstesten" utskilles bare 0,25 ml olje og intet vann fra emulsjonen i løpet av 60 min. ved 93 - 95° C.

Det således erholdte forestringsprodukt anvendes som et cellemodifiserende middel i den følgende blanding for fremstilling av et stivt polyurethanskum:

<u>Bestanddel</u>	<u>Vektdeler</u>
Glycerol-polyol 1)	266,0
Cellemodifiseringsmiddel	5,0
Tetrametylbutandiamin	1,8
Dibutyltinndilaurat	0,6
Triklorfluormethan	80,0
Difenylmethan-4,4'-diisocyanat 2)	280,0

1) "Pluracol G.P. 430" markedsført av Wyandotte Chemicals Corporation; hydroxyttall 420

2) "Desmodur 44 V"

Den kraftig omrørte blanding helles over i en åpen form for fremstilling av et sterkt eset stivt skum. Skumningstiden og hevningstiden er henholdsvis 30 og 100 sek.

Det erholdes et ensartet skum med mer enn 90 % lukkede, kuleformede celler. Prøver tas fra den nedre og øvre del av skumstykket, og tettheten og trykkfastheten bestemmes:

<u>Tetthet</u>	<u>Trykkfasthet parallelt med hevingsretningen</u>
Øvre prøve 36,4 g/l	2,45 kg/cm ²
Nedre prøve 36,5 g/l	2,40 kg/cm ²

Av disse data fremgår det at produktet oppviser en utmerket ensartethet med hensyn til tetthet og trykkfasthet.

Eksempel 3

900 deler palmoljemonoglycerid og 90 deler adipinsyre oppvarmes under omrøring i nitrogenatmosfære i 40 min. ved en temperatur av 220° C. Etter at reaksjonsblandingen er kjølt til 180° C tilsettes 162 deler fumarsyre, hvorefter oppvarmingen fortsettes i 195 min. ved 215 - 220° C. Det således erholdte høyviskøse reaksjonsprodukt er meget oppløselig i mineralolje men fullstendig uoppløselig i vann og har en midlere molvekt på 3759, et hydroxyttall på 125 og et syretall på 30. Det inneholder mer enn 3 C₁₅-grupper avledet fra palmitinsyre, og mer enn 5 C₁₇-grupper avledet fra olje- og/eller stearinsyre. Når 20 ml av en 0,5 %'s oppløsning av reaksjonsproduktet i mineralolje av viskositet 3,8°E

ved 20° C (Shell "Carnea 15") underkastes "dampemulsjonstesten", utskilles ingen olje og intet vann etter 20 minutter ved 93 - 95°C og bare 0,25 ml olje men intet vann etter 60 minutter ved 93 - 95° C.

Det ovenfor beskrevne reaksjonsprodukt benyttes som cellemodifiserende middel og sammenlignes med organo-silicon-blokkampolymerisatet "L 5320" i den følgende blanding for direkte fremstilling av stivt skum:

<u>Besatnddel</u>	<u>Vektdeler</u>
Atomatisk polyol ¹⁾	275,5
Cellemodifiseringsmiddel	5,0
Tetrametylbutandiamin	2,1
Dibutyltinndilaurat	0,25
Triklorfluormethan	85,0
Polymethylen-polyfenylisocyanat ²⁾	280,0

1) "Niax T 221", markedsført av Union Carbide Corporation, hydroxyltall 400.

2) "PAPI", solgt av Carwin Company, Isocyanat-ekvivalent 133,5.

Bestanddelene blandes grundig og helles over i en åpen form, hvor de ekspanderer til et stivt polyurethanskum. Når det viskøse produkt ifølge eksempel 3 anvendes som cellemodifiseringsmiddel, er skumningstiden 42 sekunder og hevningstiden 190 sekunder. Det oppnås et ensartet skum bestående av fine, lukkede celler og en kjernetetthet på 33,5 g/l. Trykkfastheten parallelt med og loddrett på hevningsretningen er henholdsvis 2,25 og 1,50 kg/cm².

Når "L 5320" benyttes som cellemodifiserende middel, er skumningstiden og hevningstiden henholdsvis 37 og 128 sekunder. Cellene er fine og skummet er ensartet, med en kjernetetthet på 34,0 g/l. Trykkfastheten parallelt med og loddrett på skumhevningretningen er henholdsvis 3,50 og 1,35 kg/cm². Av disse data kan man trekke den slutning at det cellemodifiserende middel ifølge eksempel 3 danner et skum med mer kuleformede celler enn siliconet, idet trykkfastheten parallelt med og loddrett på oppskumningsretningen er mer like for produktet som anvendes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. Dette bekreftes av vanndampgjennomtrengelighetsdataene som oppnås ved testing av vertikale og horisontale skiver av diameter 5 cm og høyde 1,5 cm. Med cellemodifiseringsmidlet ifølge eksempel 3 er vanndampgjennomtrengeligheten etter 240 timer

parallelt med og loddrett på oppskumningsretningen henholdsvis 391 mg og 329 mg, hvilket gir et forhold p, 1,2. Med silicon-cellemodifiseringsmidlet er verdiene henholdsvis 410 og 191 mg, hvilket gir et forhold på 2,1. Av disse data kan man trekke den slutning at det nye cellemodifiserende middel gir celler med lavere orthotropisitet enn det kjente silicon-overflateaktive middel.

Eksempel 4

Dette eksempel viser anvendelsen av cellemodifiseringsmidlet beskrevet i eksempel 3 i en blanding for fremstillint av et flammeforsinkende polyurethanskum. Følgende blanding anvendes:

<u>Bestanddel</u>	<u>Vektdeler</u>
Fosforhold polyol 1)	260,5
Cellemodifiseringsmiddel	5,0
Tetrametylbutandiamin	3,75
Dibutyltinndilaurat	0,25
Tri-klorfluormethan	82,5
Polymethylen-polyfenylisocyanat 2)	280,0

1) "Fox-o-Pol P440", en fosforhold polyol erholdt fra stivelse; hydroxyltall 431; fosforinnhold 3,3 %; markedsført av W.A. Scholten's Chemische Fabrieken N.V.

2) "PAPI".

Denne blanding gir et stivt skum med flammeforsinkende egenskaper. Skumningstiden og hevningstiden er henholdsvis 50 og 190 sekunder. Skummet har ganske fin cellestruktur. Kjernetettheten er 34,9 g/l, og den lineære skrumpning er 0,5 %. Forholdet mellom vanddampgjennomtrengeligheten parallelt med oppskumningshastigheten og loddrett på denne er 1,4, mens et cellemodifiseringsmiddel på siliconbasis gir et forhold på 2,0 i den samme blanding.

Eksempel 5

I henhold til eksempel 2 i britisk patentskrift nr. 647 133 fremstilles et emulgeringsmiddel ved oppvarming av 750 deler jordnøttolje og 113 deler maleinsyreanhydrid i 2 timer ved 200° C, idet det hele utføres i en carbondioxydstrøm for å forhindre oksydasjon. Temperaturen økes deretter langsomt til 230° C, hvilken temperatur opprettholdes i 2 timer. Temperaturen senkes deretter til 180° C, det tilsettes 32 deler glycerol, og temperaturen økes

124266

18

igjen til 230°C , hvor den holdes i ytterligere 4 timer. Ved kjøling erholdes et viskøst reaksjonsprodukt, som er meget oppløselig i mineralolje men uoppløselig i vann, og som har en midlere molvekt på 1610, et hydroxyttall på 32 og et syretall på 10. Det inneholder pr. molekyl mer enn fire oleofile grupper som overveiende inneholder 17 carbonatomer. Når 20 ml av en 0,5 %-ig oppløsning av dette reaksjonsprodukt i mineralolje av $4,3^{\circ}\text{E}$ viskositet ved 20°C (Shell "Risella 17") underkastes "dampemulsjonstesten", utskiller emulsjonen bare 0,75 ml olje og intet vann etter 20 minutter ved $93 - 95^{\circ}\text{C}$ og 1,0 ml olje og intet vann etter 60 minutter ved $93 - 95^{\circ}\text{C}$.

Det ovenfor beskrevne reaksjonsprodukt anvendes som et cellemodifiserende middel ved fremstilling av et direkte-fremstilt, stivt polyurethanskum av polyethertypen:

<u>Bestanddel</u>	<u>Vektdeler</u>
Polyol på stivelsesbasis 1)	46,3
Cellemodifiseringsmiddel	1,0
Tetrametylbutandiamin	0,15
DiButyltinndilaurat	0,05
Triklorfluormethan	17,0
Difenylmethan-4,4'-diisocyanat 2)	54,2

1) "Fox-o-Pol S 480"

2) "Desmodur 44 V"

Skumningstiden og hevningstiden for denne blanding er henholdsvis 41 og 175 sekunder. Det erholdes et utmerket, stivt polyurethanskum med mer enn 90 % lukkede celler. Tettheten er $32,5\text{ g/l}$ og den lineære skrumping er 1 %. Når materialet studeres under et stereomikroskop, ses det tydelig at skummets celler hovedsakelig er kuleformede.

Eksempel 6

175 deler av et teknisk palmoljemonoglycerid oppløses i 350 deler toluen. Etter tilsetning av 30 deler magnesiumoxyd tilsettes gradvis 51 deler fosforoxyklorid.

Deretter oppvarmes blandingen i 1 time ved 95°C . Etter at det faste residuum er fjernet ved filtrering avdestilleres toluenet i vakuum ved 100°C i et filmdestillasjonsapparat. Det erholdte forestringsprodukt er oppløselig i mineralolje men uoppløse-

lig i mineralolje men uoppløselig i vann og har en midlere molvekt på 1929, et hydroxyltall på 17 og et syretall på 8. Det inneholder 2 C_{15} -grupper avledet fra palmitinsyre, og 3 C_{17} -grupper avledet fra olje- og/eller stearinsyre.

Når 20 ml av en 0,5 %-ig oppløsning av reaksjonsproduktet i mineralolje av viskositet $3,8^{\circ}$ E ved 20° C (Shell "Carnea 15") underkastes "dampemulsjonstesten", utskilles ingen olje og intet vann etter 20 minutter ved $93 - 95^{\circ}$ C mens 1,0 ml olje men intet vann utskilles etter 60 minutter ved $93 - 95^{\circ}$ C.

Det fremstilles et stivt polyurethanskum ut fra den følgende blanding, under anvendelse av det ovenfor beskrevne cellemodifiseringsmiddel.

<u>Bestanddel</u>	<u>Vektdeler</u>
Polyol på stivelsesbasis ¹⁾	46,3
Cellemodifiseringsmiddel	1,0
Tetramethylbutandiamin	0,15
Dibutyltinndilaurat	0,05
Triklorfluormethan	17,0
Difenylmethan-4,4'-diisocyanat ²⁾	54,2

1) "Fox-o-Pol S480"

2) "Desmodur 44 V"

Skumningstiden og hevningstiden er henholdsvis 39 og 145 sekunder. En prøve som tas fra kjernen, har en fin, åpen cellestruktur av mer eller mindre utpreget kuleform. Tettheten er 32,0 g/l, og den lineære skrumpling er 0,75 %.

Eksempel 7

Over et tidsrom av 2 timer tilsettes 60 deler tolylendiisocyanat gradvis til 150 deler glycerolmonooleat ("Myverol 18-71", fra Distillation Products Industries Division of Eastman Kodak Company), som oppvarmes til en temperatur av 75° C. Oppvarmingen fortsettes i 1 time etter endt tilsetning. Det erholdte reaksjonsprodukt er et viskøst produkt som er meget oppløselig i mineralolje men uoppløselig i vann, og som har en midlere molvekt på 5513, et hydroxyltall på 51 og et syretall på 11. Omtrent 11 C_{17} -grupper avledet fra oljesyre, er tilstede pr. molekyl. En 0,5 %-ig oppløsning av reaksjonsproduktet i mineralolje av viskositet $4,3^{\circ}$ E ved 20° C (Shell "Risella 17") underkastes "dampemulsjonstesten". Den erholdte emulsjon utskiller 1,5 ml olje og 4,5 ml vann i løpet

124266

20

av 20 minutter ved en temperatur av 93 til 95° C.

Det således fremstilte reaksjonsprodukt anvendes som cellemodifiserende middel i den følgende blanding for fremstilling av et stivt polyurethanskum under anvendelse av direkte-metoden.

<u>Bestanddel</u>	<u>Vektdeler</u>
Polyol på stivelsesbasis ¹⁾	46,3
Cellemodifiseringsmiddel	1,0
Tetramethylbutandiamin	0,18
Dibutyltinndilaurat	0,05
Triklorfluormethan	17,0
Difenylmethan-4,4'-diisocyanat ²⁾	54,2

1) "Fox-o-Pol S480"

2) "Caradate 30", markedsført av Shell Chemical Company; isocyanat-ekvivalent 132.

Skumningstiden er 30 sekunder og hevningstiden 105 sekunder. Blandingen gir et stivt skum med ytterst fine runde celler. Innholdet av lukkede celler er større enn 90 %. Tettheten av en prøve tatt fra kjernen er 31,0 g/l, og den lineære skrumpning er 1,0 %.

Eksempel 8

Polyglycerol fremstilles ved oppvarming av 2000 deler 98 %-ig glycerol og 40 deler natriumacetat i 19 timer ved en temperatur fra 180 - 245° C under et trykk fra 2 - 6 cm Hg. 210 deler av denne polyglycerol oppvarmes med 1 del magnesiumstearat og 308 deler stearinsyre i 2 timer ved 230° C i carbondioxydatmosfære, hvorved det erholdes et polyglycerolstearat. 130 deler av dette polyglycerolstearat oppvarmes til 100° C, og der tilsettes 15 deler fumarsyre over et tidsrom av 30 minutter. Deretter oppvarmes blandingen i carbondioxydatmosfære i 75 minutter ved en temperatur av 200° C. Det erholdte forestringsprodukt er oppløselig i mineralolje men i det vesentlige uoppløselig i vann og har en midlere molvekt på 2494, et hydroxyltall på 145 og et syretall på 23. Om-trent fem C₁₇-grupper avledet fra stearinsyre er tilstede pr. molekyl. Når 20 ml av en 0,5 %-ig oppløsning av reaksjonsproduktet i mineralolje av viskositet 3,8° E ved 20° C (Shell "Carnea 15") underkastes "dampemulsjonstesten", erholdes en varmestabil emulsjon av vann-i-olje-typen, fra hvilken emulsjon det utskilles 0,5 ml

olje men intet vann i løpet av 60 minutter ved en temperatur av 93 - 95° C.

Det ovenfor beskrevne reaksjonsprodukt anvendes som celle-modifiserende middel ved fremstilling av et direkte-fremstilt, med fluorcarbon oppdrevet, stivt polyurethanskum av polyethertypen:

<u>Bestanddel</u>	<u>Vektdeler</u>
Methylglucosid-polyol ¹⁾	50,0
Cellemodifiseringsmidlet	1,0
Tetramethylbutandiamin	0,35
Dibutyltinndilaurat	0,05
Triklorfluormethan	18,0
Polymethylen-polyfenylisocyanat ²⁾	59,7

1) En laboratorieprøve fremstilt fra methylglucosid og propylenoxyd med hydroxyltall 471

2) "PAPI"

Blandingen har en skumningstid på 45 sekunder og en hevingstid på 180 sekunder. Det stive skum har fine, runde, lukkede celler. Kjernetettheten er 32 g/l, og den lineære skrumpning er 0,25 %.

Eksempel 9

91 deler sorbitol, 2,5 deler magnesiumstearat og 282 deler oljesyre oppvarmes i 1,5 timer i carbondioxydatmosfære ved en temperatur av 230° C. Det tilsettes deretter 46,5 deler fumarsyre, og blandingen oppvarmes i 165 minutter ved en temperatur av 220° C under carbondioxydatmosfære. Det således erholdte forestringsprodukt er trevlet og er meget oppløselig i mineralolje men uoppløselig i vann. Reaksjonsproduktet har en midlere molvekt på 1970, et hydroxyltall på 25 og et syretall mindre enn 1 og gir varmeresistente emulsjoner av vann-i-olje-typen. Det inneholder mer enn fem C₁₇-grupper avledet fra oljesyre. Når 20 ml av en 0,5 %-ig oppløsning av reaksjonsproduktet i mineralolje av viskositet 3,8° E ved 20° C (Shell "Carnea 15") underkastes "dampemulsjonstesten", utskilles bare 0,25 ml olje og intet vann i løpet av 60 minutter ved 93 - 95° C.

Det fremstilles et stivt skum, idet det ovenfor beskrevne reaksjonsprodukt innblandes som cellemodifiserende middel i den følgende blanding:

<u>Bestanddel</u>	<u>Vektdeler</u>
Polyol på stivelsesbasis ¹⁾	46,3
Cellemodifiseringsmiddel	1,0
Tetrametylbutandiamin	0,25
Dibutyltinndilaurat	0,07
Triklorfluormethan	17,0
Difenylmethan-4,4'-diisocyanat ²⁾	57,5

1) "Fox-o-Pol S480"

2) "Suprasec D.N.", markedsført av Imperial Chemical Industries Ltd.; isocyanat-ekvivalent 140.

Blandingen blandes kraftig og helles over i en åpen form. Skumningstiden er 48 sekunder, og hevningstiden er 200 sekunder. Det stive polyurethanskum har en ensartet, fin cellestruktur, og innholdet av lukkede celler er større enn 90 %. Kjernetettheten er 33,0 g/l, og den lineære skrumpning er 0,5 %.

Eksempel 10

1,5 deler bortrifluoridetherat (48 %) oppløses i 260 deler erucylalkohol. Ved en temperatur av 70° C tilsettes 75 deler av en polyglycidylether av glycerol ("Epikote 812", markedsført av Shell Chemical Corporation) over et tidsrom av 20 minutter, hvorefter blandingen oppvarmes ved 70° C i 15 minutter. Deretter tilsettes en ny porsjon på 67,5 deler "Epikote 812" over et tidsrom av 20 minutter, og blandingen oppvarmes i ytterligere 15 minutter. Det erholdte forestringsprodukt er meget oppløselig i mineralolje men fullstendig uoppløselig i vann. Det har en midlere molvekt på 1105, et hydroxyttall på 83 og et syretall på 5. Det inneholder mer enn to C₁₇-grupper avledet fra erucylalkohol pr. molekul. Når 20 ml av en 0,5 %-ig oppløsning av reaksjonsproduktet i mineralolje av viskositet 3,8° E ved 20° C (Shell "Carnea 15") underkastes "dampemulsjonstesten", fåes en varmestabil emulsjon av vann-i-olje-typen, fra hvilken der ikke utskilles noen olje eller noe vann i løpet av 60 minutter ved 93 - 95° C.

Det fremstilles et stivt skum under anvendelse av den følgende for ett-trinns-fremstilling egnede blanding, hvor det ovenfor beskrevne forestringsprodukt anvendes som cellemodifiserende middel:

<u>Bestanddel</u>	<u>Vektdeler</u>
Sorbitol-polyol ¹⁾	45,4
Cellemodifiseringsmiddel	1,0
Tetramethylbutandiamin	0,17
Dibutyltinndilaurat	0,04
Triklorfluormethan	17,0
Difenylmethan-4,4'-diisocyanat ²⁾	54,2

1) "Atpol 2410", en polyetherpolyol erholdt fra sorbitol, med et hydroxyltall på 490, markedsført av Atlas Chemical Industries.

2) "Desmodur 44 V".

Skumningstiden og hevningstiden for denne blanding er henholdsvis 40 og 125 sekunder. Skummet har en ensartet fin cellestruktur med over 90 % lukkede kuleformede celler. Kjernetettheten er 31,5 g/l, og den lineære skrumpning er 0,25 %.

Eksempel 11

100 deler dimer syre ("Empol 1022", fremstilt av Unilever-Emery N.V.) og 16 deler 98 %-ig glycerol oppvarmes i 25 minutter ved en temperatur av 220° C. En rørestav som dyppes ned i og tas ut fra den avkjølte blanding, trekker ut tråder. Det erholdte forestringsprodukt er dispergerbart i mineralolje men uoppløselig i vann og har en midlere molvekt på 4295, et hydroxyltall på 139 og et syretall på 1. Det inneholder mer enn 12 C₁₇-grupper avledet fra dilinolsyre. Når 20 ml av en 0,5 %-ig oppløsning av forestringsproduktet i mineralolje av viskositet 3,8° E ved 20° C (Shell "Carnea 15") underkastes "dampemulsjonstesten", erholdes en varme-resistent emulsjon av vann-i-olje-typen, fra hvilken emulsjon 1,0 ml olje men intet vann utskilles ved en temperatur fra 93 til 95° C i løpet av 20 minutter.

Det ovenfor beskrevne forestringsprodukt anvendes som cellemodifiserende middel i den følgende blanding:

<u>Bestanddel</u>	<u>Vektdeler</u>
Polyol på stivelsesbasis ¹⁾	46,3
Cellemodifiseringsmiddel	1,0
Tetrametylbutandiamin	0,25
Dibutyltinndilaurat	0,06
Triklorfluormethan	17,0
Polymethylen-polyfenylisocyanat ²⁾	54,2

1) "Fox-o-Pol S480"

2) "PAPI".

Skumningstiden og hevningstiden er henholdsvis 42 og 190 sekunder. En prøve av det stive skum tatt fra kjernen oppviser jevn kuleformet cellestruktur. Tettheten er 30,5 g/l, og den lineære skrumpning er 1,0 %.

Eksempel 12

En blanding av 275 deler linfrøolje og 4 deler benzoylperoxyd oppvarmes til 100° C. Deretter tilsettes 15 deler maleinsyreanhydrid, og temperaturen økes over et tidsrom av 1 time til 200° C. Deretter tillates blandingen å reagere ved denne temperatur i 3 timer. Etter tilsetning av 13 deler calciumacetat oppvarmes blandingen i 1 time ved en temperatur av 250° C. Det viskøse reaksjonsprodukt er oppløselig i mineralolje men uoppløselig i vann. Det inneholder mer enn 3 C₁₇-grupper hovedsakelig avledet fra linolsyre. I form av en 0,5 %-ig oppløsning i mineralolje av viskositet 3,8° E ved 20° C (Shell "Carnea 15") underkastes det "dampemulsjonstesten". Etter 20 minutter utskiller den således erholdte emulsjon 1 ml olje og intet vann ved 93 - 95° C. Produktets hydroxyltall er 54, syretallet 20 og den midlere molvekt 1194. Produktet inneholder pr. molekyl omtrent 4 linfrøoljefettsyregrupper.

Den høymolekylære organiske forbindelse som er beskrevet ovenfor, anvendes som cellemodifiserende middel i den følgende, for anvendelse ved ett-trinnsmetoden egnede skumblanding:

<u>Bestanddel</u>	<u>Vektdeler</u>
Sorbitol-polyol 1)	45,4
Cellemodifiseringsmiddel	1,0
Tetrametylbutandiamin	0,30
Dibutyltinndilaurat	0,10
Triklorfluormethan	17,0
Difenylmethan-4,4'-diisocyanat 2)	57,5

1) "Atpol 2410"

2) "Suprasec DN".

Denne blanding danner et stivt skum som er oppbygget av fine, lukkede celler. Skumningstiden og hevningstiden er henholdsvis 20 og 95 sekunder. Kjernetettheten er 29,0 g/l, og den lineære skrumpling er 0,5 %.

Eksempel 13

500 deler soyaolje oppvarmes i 7 timer ved en temperatur av 250° C, mens oppvarmet luft ledes gjennom oljen. Det erholdte polymeriserte produkt er trevlet men ikke gelatinisert. Det er oppløselig i mineralolje av viskositet 3,8° E ved 20° C (Shell "Carnea 15") og danner i 0,5 % konsentrasjon en stabil emulsjon når det underkastes "dampemulsjonstesten". Etter 20 minutter ved en temperatur fra 93 til 95° C utskiller emulsjonen 0,25 ml olje men intet vann. Polymerisasjonsproduktet har en midlere molvekt på 1888, et hydroxyltall på 35 og et syretall på 4. Det er uoppløselig i vann og inneholder pr. molekyl mer enn 6 oleofile radikaler av soyaoljefettsyrer, for den større del C₁₇.

Det ovenfor beskrevne polymerisasjonsprodukt anvendes som cellemodifiserende middel i den følgende skumblanding.

<u>Bestanddel</u>	<u>Vektdeler</u>
Sorbitol-polyol 1)	45,4
Cellemodifiseringsmiddel	1,0
Tetrametylbutandiamin	0,15
Dibutyltinndilaurat	0,05
Triklorfluormethan	17,0
Difenylmethan-4,4'-diisocyanat 2)	54,2

1) "Atpol 2410"

2) "Desmodur 44 V".

Skumningstiden for denne blanding er 35 sekunder og hevningstiden 135 sekunder. Strukturen er ensartet og ganske fin,

med lukkede celler. Den lineære skrumpning av en prøve med kjerne-tetthet 35 g/l er 0,25 %.

Eksempel 14

Polyglycerol med et hydroxyltall på 1247 fremstilles ved oppvarming av 3000 deler 98 %-ig glycerol og 60 deler natriumacetat i 11 timer ved en temperatur av 220° C og under et trykk på 8 cm Hg. 830 deler av polyglycerolen forestres med 1410 deler oljesyre ved at blandingen oppvarmes i 2 timer under carbondioxydatmosfære med 10 deler magnesiumstearat ved en temperatur av 230° C.

90 deler av polyglycerololeatet oppløses i 90 deler xylen, og der tilsettes gradvis til denne oppløsning, ved en temperatur av 60 - 70° C, en oppløsning av 15 deler tolylendiisocyanat i 15 deler xylen. Blandingen tillates å reagere ved at den oppvarmes i 30 minutter ved denne temperatur. Deretter tilsettes, i tre porsjoner, hver over et tidsrom av 5 minutter, ytterligere 10 deler xylen. Etter hver tilsetning tillates blandingen å reagere i 30 minutter, idet der oppvarmes til 60 - 70° C. Tilslutt fjernes xylenet ved vakuumdestillasjon. Det således erholdte forestringsprodukt har et hydroxyltall på 50, et syretall på 1 og en midlere molvekt på 2858. Det er oppløselig i mineralolje og uoppløselig i vann. Det inneholder mer enn 5 C₁₇-grupper avledet fra oljesyre. Reaksjonsproduktet gir varmem stabile emulsjoner av vann-i-olje-typen, og når 20 ml av en 0,5 %-ig oppløsning av reaksjonsproduktet i mineralolje av viskositet 3,8° E ved 20° C (Shell "Carnea 15") underkastes "dampemulsjonstesten", utskilles bare 0,5 ml olje og intet vann fra emulsjonen i løpet av 20 minutter og 1,0 ml olje og intet vann i løpet av 60 minutter ved 93 - 95° C.

Det ovenfor beskrevne forestringsprodukt anvendes som cellemodifiserende middel i den følgende blanding for fremstilling av et stivt polyether-polyurethanskum etter direkte-metoden, under anvendelse av et halogen-carbon og vann som blåsemidler:

<u>Bestanddel</u>	<u>Vektdeler</u>
Polyol på stivelsesbasis ¹⁾	50,0
Cellemodifiseringsmiddel	1,0
Dibutyltinndilaurat	0,05
Triethylendiamin ²⁾	0,70
Triklorfluormethan	9,0
Vann	1,0
Difenylmethan-4,4'-diisocyanat ³⁾	77,1

- 1) "Fox-o-Pol S480"
- 2) "Dabco 33 LV", markedsført av Houdry Process and Chemical Company
- 3) "Desmodur 44 V".

Skumningstiden og hevningstiden for denne blanding er henholdsvis 36 og 122 sekunder.

Det dannes et stivt skum med mer enn 90 % lukkede celler, og som har en ytterst jevn, fin og avrundet cellestruktur. Kjerne-tettheten er 31 g/l, og den lineære skrumpning er 0,75 %.

Eksempel 15

Forestringsproduktet fra eksempel 14 anvendes som celle-modifiserende middel ved fremstilling av et stivt polyurethanskum etter kvasi-forpolymermetoden.

<u>Bestanddel</u>	<u>Vektdeler</u>
Polyol på stivelsesbasis ¹⁾	50,0
Cellemodifiseringsmiddel	1,0
Tetrametylbutandiamin	0,2
Triethylendiamin ²⁾	1,0
Triklorfluormethan	20,0
Vann	0,5
Forpolymer ³⁾	78,0

- 1) "Fox-o-Pol S480"
- 2) "Dabco 33 LV", markedsført av Houdry Process and Chemical Company.
- 3) En forpolymer inneholdende 28,5 % frie NCO-grupper, fremstilt fra 1 ekv. "Fox-o-Pol S480" og 4,5 ekv. tolylendiisocyanat 80/20.

Skumningstiden og hevningstiden for denne blanding er henholdsvis 19 og 153 sekunder. Det erholdte skum har over 90 % lukkede, ytterst fine celler. Skummets tetthet er 26,5 g/l, og den lineære skrumpning er 0,25 %.

En lignende blanding, hvor vannet er utelatt, har følgende sammensetning:

124266

28

<u>Bestanddel</u>	<u>Vektdeler</u>
Polyol på stivelsesbasis ¹⁾	50,0
Cellemodifiseringsmiddel	1,0
Tetramethylbutandiamin	0,15
Triethylendiamin ²⁾	0,4
Triklorfluormethan	20,0
Forpolymer ³⁾	68,2

1) "Fox-o-Pol s480"

2) "Dabco 33 LV"

3) En forpolymer inneholdendr 28,5 % frie NCO-grupper erholdt fra 1 ekv. "Fox-o-Pol s480" og 4,5 ekv. tolylendiisocyanat 80/20.

Skumningstiden og hevningstiden for denne blanding er henholdsvis 35 og 315 sekunder. Det erholdes et stivt urethanskum med jevn, fin struktur med lukkede celler, hvilket skum har en kjernetetthet på 32,0 g/l og oppviser en lineær skrumpning på 0,25 %.

Eksempel 16

Polyglycerol med et hydroxyltall på 1084 fremstilles ved oppvarming av 2000 deler glycerol og 4 deler natriumacetat i 8 timer ved en temperatur fra 200 til 220° C og i 2,5 timer ved 220 - 230° C under et trykk på 6 cm Hg. 1000 deler av denne polyglycerol oppvarmes med 1300 deler oljesyre og 10 deler magnesiumstearat i 2 timer ved en temperatur av 230° C i carbondioxydatmosfære, hvorved der dannes polyglycerololeat.

Til 100 deler av dette polyglycerololeat oppløst i 100 deler xylen tilsettes der langsomt ved en temperatur av 60° C 15 deler tolylendiisocyanat oppløst i 15 deler xylen. Etter denne tilsetning tillates blandingen å reagere i 45 minutter ved 60° C. Deretter tilsettes 3 deler tolylendiisocyanat oppløst i 3 deler xylen, og reaksjonen tillates å fortsette i ytterligere 45 minutter ved 60° C. Tilslutt tilsettes en siste porsjon på 3 deler tolylendiisocyanat i 3 deler xylen, og det hele tillates å reagere i 45 minutter ved 60° C. Det erholdte produkt er oppløselig i mineralolje og uoppløselig i vann. Det inneholder mer enn 3 C₁₇-grupper avledet fra oljesyre. Når en 0,5 %-ig oppløsning av produktet i mineralolje av viskositet 4,3° E ved 20° C (Shell "Risella 17") underkastes "dampemulsjonstesten" utskilles 0,75 ml olje men intet vann i løpet av 20 minutter ved 93 - 95° C og 1,25 ml olje

og 0,25 ml vann i løpet av 60 minutter ved denne temperatur.

Hydroxyltallet av det oppløsningsmiddel-frie forestringsprodukt er 49, syretallet 3 og den midlere molvekt 1721.

Dette reaksjonsprodukt anvendes i den følgende blanding som cellemodifiseringsmiddel ved fremstillingen av et stivt polyurethanskum av polyestertypen:

<u>Bestanddel</u>	<u>Vektdeler</u>
Polyester-polyol ¹⁾	60,0
Cellemodifiseringsmiddel	2,0
Dibutyltinndilaurat	0,05
Triethylendiamin ²⁾	0,4
Triklorfluormethan	9,0
Vann	1,0
Difenylnmethan-4,4'-diisocyanat ³⁾	77,1

1) Polyester "RM 17", markedsført av Harburger Fettchemie Brinckman & Mergell G.m.b.H.; hydroxyltall 400

2) "Dabco 33 LV"

3) "Desmodur 44 V".

Blandingen har en skumningstid på 69 sekunder og en hevingstid på 270 sekunder.

Det erholdes et stivt skum med jevn, fincellet struktur som har en tetthet på 46,5 g/l og oppviser en lineær skrumpning på 1 %.

Eksempel 17

Forestringsproduktet som fås i henhold til eksempel 1, anvendes i et ett-trinnssystem for fremstilling av et halvstivt polyurethanskum. For å oppnå et halvstivt skum med åpne celler anvendes forestringsproduktet sammen med et celleåpnende overflateaktivt middel. Den følgende blanding anvendes:

<u>Bestanddel</u>	<u>Vektdeler</u>
Glycerin-polyol ¹⁾	100,0
Cellemodifiseringsmiddel	2,0
Celleåpnende middel ²⁾	6,0
Katalysator av stanno-typen ³⁾	0,5
Triethylamin	0,025
Vann	1,0
Tolylendiisocyanat 80/20	43,4

- 1) En blanding av like deler (Niax Polyol LG 168" (hydroxyltall 168) og "Niax Polyol LG 240" (hydroxyltall.....); disse polyoler markedsføres av Union Carbide Corporation
- 2) "Y-4499" silicon-celleåpnende overflateaktivt middel, solgt av Union Carbide Corporation
- 3) "Catalyst T9", markedsført av M & T Chemicals Inc.

Bestanddelene blandes grundig og helles over i en åpen form. Blandingens skumningstid er 28 sekunder og hevningstiden 129 sekunder.

Det erholdes et halvstivt skum med fin cellestruktur, som oppviser ubetydelig skrumpning. Skummets tetthet er 82,1 g/l.

Når cellemodifiseringsmidlet ifølge eksempel 1 utelates fra den ovenstående blanding, vil skummet klappe sammen. Uten celleåpneren "Y-4499" fås et skum med lukkede celler, og skrumpning inntrer.

Eksempel 18

En blanding av 1000 deler av et teknisk palmeoljemono-glycerid og 240 deler fumarsyre oppvarmes i 2 timer ved en temperatur av 220° C i nitrogenatmosfære. Den viskøse reaksjonsblanding oppvarmes deretter i 30 minutter ved 210° C og tilslutt i 10 minutter ved 220° C, hvorved der fås et høyviskøst produkt med hydroxyltall 73 og syretall 23. Reaksjonsproduktets midlere molvekt er 1939. Det inneholder pr. molekyl mer enn 3 C₁₇- og omkring 17 C₁₅-grupper avledet fra palmeoljefettsyre. Produktet er oppløselig i mineralolje men uoppløselig i vann. Når det underkastes "dampemulsjonstesten" i form av en 0,5 %-ig oppløsning i mineralolje av viskositet 4,3° E ved 20° C (Shell "Risella 17"), utskiller emulsjonen ingen olje og intet vann i løpet av 20 minutter og bare 0,25 ml olje men intet vann i løpet av 60 minutter ved en temperatur fra 93 til 95° C.

Det ovenfor beskrevne forestringsprodukt anvendes som cellemodifiserende middel ved fremstilling av fleksibelt urethan-skum under anvendelse av den følgende blanding:

<u>Bestanddel</u>	<u>Vektdeler</u>
Glycerin-polyol ¹⁾	200,0
Cellemodifiseringsmiddel	3,5
Celleåpnende middel ²⁾	0,5
Tetrametylbutandiamin	0,1
Katalysator av stanno-typen ³⁾	1,0
Vann	7,0
Tolylendiisocyanat 80/20	90,0

1) "Thanol F-3000", et propylenoxyd-addukt av glycerin, markedsført av Jefferson Chemical Company Inc.; hydroxyltall 56.

2) "L 520" overflateaktivt silicon, solgt av Union Carbide Corporation.

3) "Catalyst T9", markedsført av M & T Chemicals Inc.

Blandingens skumningstid er 15 sekunder og hevningstiden 93 sekunder. Det erholdte skum herdes ved at det oppvarmes ved 100° C i 20 minutter.

Det således erholdte fleksible skum har ensartede, temmelig fine celler av åpen struktur. Tettheten er 30,5 g/l.

Cellemodifiseringsmidlet ifølge dette eksempel kan med fordel benyttes sammen med en mindre mengde av et overflateaktivt silicon for å oppnå den ønskede celleåpning. Denne lille mengde overflateaktivt silicon er absolutt utilstrekkelig til at der dannes et skum med ensartede, små celler.

Eksempel 19

Forestringsproduktet ifølge eksempel 1 anvendes i den følgende blanding for fremstilling av et fleksibelt skum. Produktet benyttes sammen med en liten mengde av et overflateaktivt organosilicon, som tjener som celleåpnende middel.

<u>Bestanddel</u>	<u>Vektdeler</u>
Glycerin-polyol ¹⁾	200,0
Cellemodifiseringsmiddel	4,5
Celleåpnende middel ²⁾	0,75
Katalysator av stanno-typen ³⁾	0,8
N-ethylmorfolin	0,4
Triethylendiamin ⁴⁾	0,2
Triklorfluormethan	16,0
Vann	7,0
Tolylendiisocyanat 80/20	86,8

- 1) "Niax Triol LG 56", markedsført av Union Carbide Corporation; hydroxyltall 56
- 2) "L 520" overflateaktivt silicon
- 3) "Catalyst T9"
- 4) "DABCO", solgt av Houdry Process and Chemical Company

Skumningstiden og hevningstiden for denne blanding er henholdsvis 15 sekunder og 113 sekunder. Skummet herdes ved at det oppvarmes i 20 minutter ved en temperatur av 100° C. Det således erholdte fleksible skum består av fine, åpne celler og har en jevn struktur. Tettheten er 26,0 g/l.

Eksempel 20

Forestringsproduktet fra eksempel 14 anvendes som celle-modifiserende middel i den følgende blanding i en Hennecke HZ 50 lavtrykkspolyurethanoppskumningsmaskin av to-komponent-typen.

<u>Komponent A</u>	<u>Vektdeler</u>
Polyol på stivelsesbasis ¹⁾	75,0
Glycerol-polyol ²⁾	25,0
Cellemodifiseringsmiddel	2,0
Tetrametylbutandiamin	0,8
Triethylendiamin ³⁾	1,2
Vann	1,0
Triklorfluormethan	35,0

<u>Komponent B</u>	<u>Vektdeler</u>
Difenylmethan-4,4'-diisocyanat ⁴⁾	148,5
Flammeforsinkende materiale ⁵⁾	16,5

- 1) "Fox-o-Pol S 480"
- 2) "Caradol 520", markedsført av Shell Chemical Company; hydroxyltall 520
- 3) "Dabco 33 LV"
- 4) "Desmodur 44 V"
- 5) "Phosgard C 22 R", markedsført av Monsanto Chemical Company og inneholdende fosfor og klor.

Polyolen, cellemodifiseringsmidler, aminkatalysatorene, vannet og triklorfluormethanet blandes sammen til komponent A. Den andre komponent tilberedes ved at man blander isocyanatet og det flammeforsinkende middel.

De to komponenter oppskummes i Hennecke-maskinen med en hastighet av 4 kg produkt pr. minutt. Skumningstiden for denne blanding er 24 sekunder og henvisningstiden 120 sekunder.

Det erholdes et stivt urethanskum med utmerkede mekaniske egenskaper.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved fremstilling av oppskummede polyurethan-materialer ved reaksjon mellom minst ett organisk polyisocyanat og minst en organisk forbindelse med to eller flere hydrogenatomer som kan reagere med isocyanatgrupper i nærvær av minst en katalysator for reaksjonen, minst ett blåsemiddel, og ett eller flere cellemodifiseringsmidler, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som cellemodifiseringsmiddel, eller som minst ett av cellemodifiseringsmidlene, anvendes et höymolekylært emulgeringsmiddel med ester- eller ethergrupper, og som inneholder oleofile grupper hver med minst 8 C-atomer og minst ett radikal av en flerverdig alkohol og/eller en flerbasisk syre, idet emulgeringsmidlet har en midlere molekylvekt i området 1000 - 10.000, et hydroxyltall i området 15 - 150, og et syretall i området 0 - 50, og hvor nevnte oleofile grupper foreligger som:

minst to oleofile grupper, hver med 21 eller flere C-atomer, eller tre oleofile grupper, hver med 17 eller flere C-atomer, eller fire oleofile grupper, hver med 14 eller flere C-atomer, eller fem oleofile grupper, hver med 12 eller flere C-atomer, eller åtte oleofile grupper, hver med 8 eller flere C-atomer, idet emulgeringsmidlet er oppløselig eller dispergerbart i mineralolje og hovedsakelig uoppløselig i vann, og er istand til å danne varmestabile emulsjoner av vann-i-olje-typen, og har slike emulgeringsegenskaper at når 20 ml av en 0,5 %-ig oppløsning av emulgeringsmidlet i en mineralolje av viskositet 1 - 5° Engler ved 20°C underkastes den i beskrivelsen omtalte dampemulsjonstest, blir tiden for utskillelse av 5 ml av en av emulsjonens faser ved en temperatur mellom 93° og 95°C minst 20 minutter.

2. Fremgangsmåte ifölge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som emulgeringsmiddel anvendes et forestringsreaksjonsprodukt erholdt ved oppvarmning av en ester av glycerol, polyglycerol eller sorbitol og en høyere fettsyre sammen med fumarsyre,

adipinsyre, maleinsyre, maleinsyreanhydrid, fosforoxyklorid eller toluendiisocyanat.

3. Materiale for utførelse av fremgangsmåten ifølge krav 1, inneholdende minst en organisk forbindelse med to eller flere hydrogenatomer som kan reagere med isocyanatgrupper i nærvær av minst en katalysator for reaksjonen, minst ett blåsemiddel og ett eller flere cellemodifiseringsmidler, k a r a k t e r i s e r t v e d at cellemodifiseringsmidlet, eller minst ett av cellemodifiseringsmidlene er et höymolekylært emulgeringsmiddel med ester- eller ethergrupper, og som inneholder oleofile grupper hver med minst 8 C-atomer og minst ett radikal av en flerverdig alkohol og/eller en flerbasisk syre, idet emulgeringsmidlet har en midlere molekylvekt i området 1000 - 10.000, et hydroxyltall i området 15 - 150, og et syretall i området 0 - 50, og hvor nevnte oleofile grupper foreligger som:

minst to oleofile grupper, hver med 21 eller flere C-atomer, eller tre oleofile grupper, hver med 17 eller flere C-atomer, eller fire oleofile grupper, hver med 14 eller flere C-atomer, eller fem oleofile grupper, hver med 12 eller flere C-atomer, eller åtte oleofile grupper, hver med 8 eller flere C-atomer, idet emulgeringsmidlet er oppløselig eller dispergerbart i mineralolje og hovedsakelig uoppløselig i vann, og er istand til å danne varmestabile emulsjoner av vann-i-olje-typen, og har slike emulgeringsegenskaper at når 20 ml av en 0,5 %-ig oppløsning av emulgeringsmidlet i en mineralolje av viskositet 1 - 5° Engler ved 20°C underkastes den i beskrivelsen omtalte dampemulsjonstest, blir tiden for utskillelse av 5 ml av en av emulsjonens faser ved en temperatur mellom 93° og 95°C minst 20 minutter.

Anførte publikasjoner: -