

**NORGE**



**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**Utlegningsskrift nr. 127816**

Int. Cl. C 08 g 22/04 Kl. 39b<sup>5</sup>-22/04  
C 08 g 51/60 39b<sup>5</sup>-51/60

Patentsøknad nr. 3444/70 Inngitt 9.9.1970

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 10.3.1971

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 20.8.1973

Prioritet begjært fra: 9.9.1969 Forbundsrepublik-  
ken Tyskland, nr. P 19 45 475

---

Bayer Aktiengesellschaft,  
509 Leverkusen, Forbundsrepublikken Tyskland.

Oppfinnere: Roland Nast, Jakob-Böhme-Str. 2, Köln-Buchheim,  
Manfred Dahm, Am Falkenberg 29, Bergisch-Neukirchen,  
Kurt Ley, Dahlemer Str. 5, Leverkusen og Rüdiger  
Schubart, Simarplatz 11, Köln-Ehrenfeld, Forbunds-  
republikken Tyskland.

Fullmektig: Bryns Patentkontor A/S

Fremgangsmåte til fremstilling av polyuretanskum-  
stoffer i nærvær av kjernemisfarvningshindrende midler.

Skumstoffer med forskjellige fysikalske egenskaper er i lengre tid blitt fremstilt i teknisk målestokk ved hjelp av isocyanatpolyaddisjonsprosessen fra forbindelser med flere aktive hydrogenatomer, særlig fra hydroksyl- og/eller karboksylgruppeholdige forbindelser og polyisocyanater, eventuelt under med-anvendelse av vann, aktivatorer, emulgatorer, skumstabilisatorer og andre tilsetningsstoffer (R. Vieweg, A. Höchtlen, Kunststoff-Handbuch, bind VII, Polyurethane, Hanser, München 1966). Ved hjelp av denne fremgangsmåte er det mulig å fremstille ved passende valg av komponenter såvel elastiske som også stive skumstoffer, henholdsvis alle mellom disse grupper liggende varianter.

127816

Skumstoffer på polyisocyanatbasis blir fortrinnsvis fremstilt ved sammenblanding av flytende komponenter, idet man enten blander sammen utgangsmaterialer som skal omsettes med hverandre, eller det fremstilles først av en polyhydroksylforbindelse, såsom av polyalkylenglykolëtere eller hydroksylgruppeholdige polyestere, med et overskudd av polyisocyanat, et NCO-gruppe-holdig foraddukt, som deretter i et annet arbeidstrinn overføres med vann i et skumstoff.

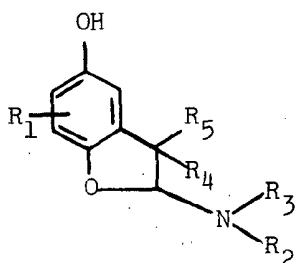
Under forskummingen, særlig når det dreier seg om skumstoffer med lave romvekter eller når man anvender en forholdsvis stor isocyanatmengde, opptrer uønskede avfarvningsfenomener i skumblokken, idet man særlig i midten av skumstoffblokken, der hvor temperaturen stiger mest på grunn av reaksjonsvarmen, konstaterer en gul til brun farve. Denne farveforandring økes ofte gjennom de substanser som anvendes i den skummede masse. Til disse forbindelser hører tertiære aminer som anvendes som katalysatorer, eller aminogruppeholdige polyestere samt forskjellige metallforbindelser som kan være tilstede som forurensninger, f.eks. forbindelser av jern, kobber, nikkel eller kobolt. Også halogenforbindelser som ofte medanvendes som drivstoffer kan ha en viss innflytelse på opptreden av disse farveforandringer, samt også andre tilleggsstoffer som eventuelt anvendes som flammebeskyttende midler, såsom f.eks. tris- $\beta$ -kloretylfosfat.

Det er tidligere forsøkt å hindre den uønskede farveforandring av kjernen ved tilsetning av nitro- henholdsvis nitrosogruppeholdige forbindelser, 2,6-di-tert.butyl-p-kresol, eller ved tilsetning av fenotiazin i henhold til tysk utlegningsskrift nr. 1.282.973.

Bortsett fra at tilsetningen av nitro- og/eller nitrosoforbindelser er fysiologisk ikke helt ufarlig, har det vist seg at disse forbindelser, og også fenotiazin, forandrer farven av skumstoffer under deres bruk på uønsket måte til gult henholdsvis til rosa farve. Det har videre vist seg at 2,6-di-tert.-butyl-p-kresol bare har en meget begrenset virkning.

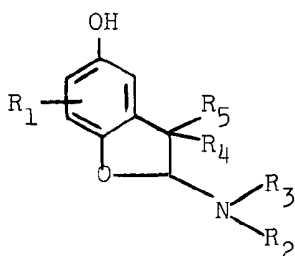
Det er nå funnet at det er mulig å hindre de uønskede farveforandringer hvis man ved fremstillingen av skumstoffer fra polyisocyanater og aktive hydrogenatomer-holdige organiske forbindelser samt de ved polyuretan-skumstoffdannelsen vanlige tilsetningsstoffer, gjennomfører reaksjonen i nærvær av 5-hydroksy-kumaranderivater med den generelle formel

127816



hvor  $R_1$  til  $R_5$  har den i det følgende angitte betydning.

Oppfinnelsen vedrører altså en fremgangsmåte til fremstilling av polyuretanskumstoffer ved omsetning av polyisocyanater med organiske forbindelser som inneholder minst to aktive hydrogenatomer i nærvær av drivmidler, katalysatorer, kjernemisfargingshindrende midler, samt eventuelt fyllstoffer, farvestoffer eller mykningsmidler samt emulgatorer, skumstabilisatorer og celleregulatorer, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at man som kjernemisfargingshindrende midler anvender 5-hydroksy-kumaraner med den generelle formel



hvor  $R_1$  befinner seg i heterocyklusens 6- eller 7-stilling, og betyr hydrogen, en alkylrest, en cykloalkylrest eller en aralkylrest med inntil 9 karbonatomer,  $R_2$  og  $R_3$  er like eller forskjellige og betyr alkylgrupper med inntil 6 karbonatomer som eventuelt kan danne tilsammen en fem-, seks- eller syvleddet ring som i tillegg til nitrogenatomet kan inneholde et oksygen- eller ytterligere nitrogenatom,  $R_4$  og  $R_5$  er like eller forskjellige og betyr alkylgrupper med inntil 6 karbonatomer som tilsammen kan danne en eventuelt med alkylgrupper substituert karbocyklisk 6-leddet ring som eventuelt kan oppvise en karbon-karbon-dobbeltbinding.

5-hydroksy-kumaraner anvendes hensiktsmessig i en mengde av 0,001 - 5 vekt%, fortrinnsvis av 0,02 - 3,0 vekt%, beregnet på reaksjonsblandingen.

Ved oppskummingen kan forbindelsene som anvendes ifølge oppfinnelsen inkorporeres i en reaksjonsdeltager, f.eks. i en polyol eller det organiske polyisocyanat, eller de kan i form av en høykon-

## 127816

sentrert oppløsning i et passende oppløsningsmiddel separat tilsettes til reaksjonsblandingen. Av bearbeidelsestekniske årsaker er det særlig fordelaktig å inkorporere forbindelsene direkte i polyolen eller i polyisocyanatet etter at de er fremstilt.

Virkningen av 5-hydroksy-kumaraner kan ennå økes på synergisk måte gjennom en kombinasjon med organiske estere av fosforsyrning, såsom f.eks. trifenyldifosfitt, tributylfosfitt, trisdipropylenglykol-fosfitt og tris- $\beta$ -kloretyldifosfitt, med fosfiner såsom f.eks. trifenyldifosfin, og sulfider såsom f.eks. bis-( $\beta$ -karbalkoksyetyl)sulfider. Dessuten viste det seg at blandinger av 5-hydroksy-kumaraner med estere av fosforsyrning, fosfiner eller sulfider kan hindre ønskede farveforandringer i polyolene, særlig i polyestrene, slike farveforandringer opptrer av og til i polyoler når 5-hydroksy-kumaraner anvendes alene. Disse estere av fosforsyrning, fosfiner eller sulfider anvendes i en mengde av 0,01 - 5 vekt%, beregnet på reaksjonsblandingen, i tillegg til 5-hydroksy-kumaraner.

De ifølge oppfinnelsen anvendte 5-hydroksy-kumaraner kan fremstilles ved omsetning av benzokinoner med enaminer. Fremstillingen av forbindelsene er beskrevet i tysk patent nr. 1.163.837.

De for fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen egnede 5-hydroksy-kumaraner er særlig forbindelser som svarer til den ovenfor angitte generelle formel i hvilke  $R_2$  til  $R_5$  har den ovenfor angitte betydning og  $R_1$  betyr en metyl-, etyl-, isopropyl-, tert.butyl-, tert.amyl-, tert.oktyl-, isononyl-, syklopentyl-, sykloheksyl-, 1-metylcyklopentyl-, 2-fenyl-etyl- eller en 2-metyl-2-fenyl-etylgruppe. Særlig foretrukket er følgende forbindelser.

2-dimetylamino-3,3-dimetyl-5-hydroksy-kumaran

2-dietylamino-3,3-dimetyl-5-hydroksy-kumaran

2-pyrrolidino-3,3-dimetyl-5-hydroksy-kumaran

2-piperidino-3,3-dimetyl-5-hydroksy-kumaran

2-morfolino-3,3-dimetyl-5-hydroksy-kumaran

2-pyrrolidino-3,3-dimetyl-6-tert.butyl-5-hydroksy-kumaran

2-morfolino-3,3-dimetyl-6-tert.butyl-5-hydroksy-kumaran

2-pyrrolidino-2,2-dimetyl-6-metyl-5-hydroksy-kumaran

2-pyrrolidino-3,3(spiro-cykloheksen-(3)-yl)-5-hydroksy-kumaran

2-morfolino-3,3(spiro-cykloheksyl)-5-hydroksy-kumaran

2-piperidino-3,3(spiro-cykloheksen-(3)-yl)-5-hydroksy-kumaran

2-morfolino-3,3(spiro-3 henh. -4-metyl-cykloheksen-(3)-yl)-5-hydroksy-kumaran.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan anvendes hvilke som helst polyisocyanater, såsom f.eks. heksametylendiisocyanat, xylylendiisocyanater, fenylendiisocyanater, toluylendiisocyanater, klorfenylendiisocyanater, difenylemetan-4,4'-diisocyanat, naftylen-1,5-diisocyanat, trifenylmetan-4,4'; 4"-triisocyanat, xylylen- $\alpha,\alpha'$ -diisotiocyanat. Dessuten kan man bruke dimere og trimere av isocyanater og diisocyanater, biuretpolyisocyanater, semikarbazid, urinstoff-, allofanat- eller acylerte biuretpolyisocyanater, samt frie NCO-gruppeholdige addukter av polyisocyanater med alkoholer, såsom trimetylolpropan, glyserol, heksantriol-1,2,6 eller glykol, eller med lavmolekylære polyestere, såsom ricinusolje, ennvidere omsetningsprodukter av de ovenfor nevnte isocyanater med acetaler ifølge tysk patent nr. 1.072.385, samt de i tyske patenter nr. 1.022.789 og nr. 1.027.394 nevnte isocyanater, idet man også kan bruke hvilke som helst blandinger. Særlig foretrekkes 2,4- og 2,6-toluylendiisocyanat, samt blandinger av disse isomere, og de ved anilin-formaldehyd-kondensasjon og etterfølgende fosfenering fremstilte polyfenyl-polymetylenpolyisocyanater.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan brukes hvilke som helst organiske forbindelser som har minst to aktive hydrogenatomer. Fortrinnsvis brukes polyhydroksypolyetere samt polyhydroksypolyestere.

Egnede polyhydroksypolyetere er særlig etere i molekylvektområdet 250,- 5000. Fremstillingen av disse forbindelser skjer fortrinnsvis ved omsetning av alkylenoksyder, henholdsvis alkylenoksydblandinger med egnede startmolekyler. Fortrinnsvis brukte alkylenoksyder er etylenoksyd, propylenoksyd, 1,2-butylenoksyd, 2,3-butylenoksyd og 1,4-butylenoksyd. Egnede startmolekyler er hvilke som helst, minst to aktive hydrogenatomer inneholdende, fortrinnsvis lavmolekylære forbindelser, såsom f.eks. vann, etylenglykol, 1,2-, 1,3-propandiol, glyserol, trimetylolpropan, 1,2,6-heksantriol, pentaeryltritrol, sorbitol, rørsukker, polyhydroksybenzener, polyhydroksynaftalener, polyhydroksyantracener, poly-(hydroksyaryl)-alkaner osv. Man kan også bruke addukter av alkylenoksyder med hydroksylgrupper inneholdende fenolharpikser, såsom novolaker og lignende forbindelser. Som for omsetning med alkylenoksyder egnede startmolekyler kan videre nevnes primære di- og polyaminer, såsom f.eks. etylendiamin, 1,3-propylendiamin, 1,4-butyldiamin, diaminobenzener, triaminobenzener samt sekundære di- og polyaminer såsom N,N'-dimetyletylendiamin, N,N'-dimetylpropylendiamin, N,N'-dimetyldiaminobenzener, N,N',N"-trimetyltriamino-

127816

benzener, og lignende forbindelser. Polyhydroksypolyetere kan også brukes i blanding med de monomere organiske startmolekyler.

Polyhydroksypolyestere som egner seg for fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er særlig slike som har en hydroksylekvivalentvekt på 100 til 3000, idet med hydroksylekvivalentvekt skal forstås den mengde av polyester i gram som inneholder en mol hydroksylgrupper. Fremstillingen av polyhydroksypolyestre skjer ved omsetning av polykarboksylsyrer henholdsvis deres anhydrider med flerverdige hydroksylforbindelser. Egnede polykarboksylsyrer er f.eks. oksalsyre, ravsyre, glutarsyre, adipinsyre, pimelinsyre, maleinsyre, fumarsyre, ftalsyre, tereftalsyre og dimeriserte fettsyrer. Egnede polyhydroksylforbindelser er f.eks. etylenglykol, dietylenglykol, trietylenglykol, polyetylenglykoler, propylenglykoler, dipropylenglykoler, polypropylenglykoler, butandiol-1,4, butan-(2)-diol-1,4, glyserol, trimetylolpropan, pentaerytritrol, ricinusolje, hydrokinon, 4,4'-dihydroksydifenylmetan og 4,4'-dihydroksydifenylpropan. Ved fremstillingen av polyhydroksypolyestre bringes fortrinnsvis til reaksjon dikarboksylsyrer med toverdige hydroksylforbindelser. Tri- eller polykarboksylsyrer samt høyereverdige polyhydroksylforbindelser kan likeledes tilsettes ved fremstillingen av polyhydroksypolyestrer.

Den for skumstoff-fremstilling ifølge oppfinnelsen eventuelt medanvendte mengde av tertiære aminer varierer vanligvis mellom ca. 0,001 og 10 vekt%, beregnet på mengden av polyolen og er avhengig av molekylvekten og av strukturen av polyol-komponenten, aminet og isocyanatet. De tertiære aminer kan herved inneholde eventuelt aktive hydrogenatomer.

Typiske, med isocyanatgrupper praktisk ikke reaksjonsdyktige tertiære aminer er blant annet trietylamin, tributylamin, N-metylmorfolin, N-etylmorfolin, N-kokomorfoliner, N,N,N"-tetrametyl-etylendiamin, 1,4-diaza-bicyklo-(2,2,2)-oktan, N-metyl-N'-dimetyl-amino-etyl-piperazin, bis- $\sqrt{2}$ -(N,N-dimetyl-amino)-etyl-eter, N,N-dimetylbenzylamin, bis-(N,N-dietyl-aminoetyl-adipat, N,N-dietyl<sup>4</sup>-benzylamin, pentametyl-dietylentriamin, N,N-dimetylcykloheksylamin, N,N,N',N'-tetrametyl-1,3-butandiamin, N,N-dimetyl- $\beta$ -fenyletylamin, 1,2-dimetylimidazol, 2-metylimidazol, samt silaaminer med karbon-silisium-bindinger som f.eks. er beskrevet i tysk patent nr. 1.229.290. Som eksemplær kan nevnes 2,2,4-trimetyl-2-silamorfolin, 1,3-dietylaminometyl-tetrametyl-disiloksan. Typiske tertiære aminer som inneholder aktive hydrogenatomer som er reaksjonsdyktige med isocyanatgrupper er

f.eks. trietanolamin, triisopropanolamin, N-metyl-dietanolamin, N-etyl-dietanolamin, dimetyl-etanolamin, samt deres omsetningsprodukter med alkylenoksyder, såsom propylenoksyd og/eller etylenoksyd.

Istedet for aminer kan også nitrogenholdige baser, såsom tetraalkylammoniumhydroksyder, alkalier, alkalifenolater eller -alkolater, f.eks. natriummetylat, samt også heksahydrotriaziner anvendes som katalysatorer.

Som tilleggskatalysatorer som aksellererer isocyanatpolyolreaksjonen, særlig som aksellererer polyeterpolyol-isocyanatreaksjonen kan også anvendes organiske metallforbindelser, særlig organiske tinnforbindelser.

Som tinnforbindelser skal særlig nevnes stannoacylater, såsom tinn-II-oktoat, tinn-II-etylheksoat, tinn-II-versatat, tinn-II-acetat og tinn-II-laurat eller dialkyltinnsalter av karboksylsyrer såsom f.eks. dibutyl-tinndiacetat, dibutyltinn-dilaurat, dibutyltinnmaleat eller dioktyltinndiacetat.

Som drivmidler anvendes vann eller flytende halogenholdige hydrokarboner alene eller i kombinasjon med hverandre. De flytende halogenholdige hydrokarboner er mettede, alifatiske, minst delvis halogenerte hydrokarboner som fordamper ved eller under temperaturen ved skumdannelsen. Foretrukne forbindelser er vann, og halogenhydrokarboner såsom metylenklorid, kloroform, trikorfluormetan, diklordifluormetan o.a.

Tilsetningsstoffer for regulering av porestørrelsen og cellestrukturen, eller emulgatorer kan likeledes brukes i mindre mengder, skjønt deres nærvær i mange tilfeller ikke er nødvendig. Videre kan ved skumstoff-fremstillingen være tilstede fyllstoffer, samt farvestoffer eller mykgjøringsmidler.

Fremstillingen av polyuretanskumstoffer kan skje ved hjelp av kjente en-trinns-, semiprepolymer- eller prepolymer-prosesser, ved romtemperatur eller ved høyere temperatur. Hertil bruker man fortrinnsvis innretninger av den art som f.eks. er beskrevet i fransk patent nr. 1.074.712.

De ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen fremstilte skumstoffer egner seg for alle anvendelsesområder for hvilke hittil er brukt polyuretanskumstoffer, f.eks. for fremstilling av polstrings-elementer, varmeisolasjoner, lyddemping, tekstilbelegging, innpakking og for fremstilling av strukturelementer.

Virkningen av 5-hydroksy-kumaraner består antagelig i at de hindrer reaksjoner med fri radikaler som sannsynligvis forårsaker de innvendige farveforandringer av skumstoffblokker. Da det særlig ved behandling med oksygen oppstår fri radikaler, kan man kontrollere virkningen av 5-hydroksy-kumaraner ved å bestemme tiden etter hvilken skjer opptagelse av oksygen. På dette tidspunkt er stabilisatoren oppbrukt, og lengden av denne tid er et direkte mål for virkningen av stoffet.

#### Eksempler.

##### Oksydasjon.

0,1 g av de nedenfor angitte forbindelser A - K blir oppløst i 100 g lineær polypropylenglykol med et hydroksyltall av 112, og oksygenopptagelsen blir målt ved 130°C. Man får de i tabellen angitte induksjonstider, mens den samme polyeter uten stabilisatoren ifølge oppfinnelsen har en induksjonstid av 1 minutt ved den samme temperatur. Induksjonstiden er herved den tid i hvilken substratet er beskyttet mot oksydasjonsangrep; oksygenopptagelsen finner først sted etter slutten av denne tid. Virkningen av en stabilisator mot oksydasjonsangrep er desto større jo lengre er induksjonstiden. Bestemmelsen av induksjonstiden skjer manometrisk i et Warburg-apparat.

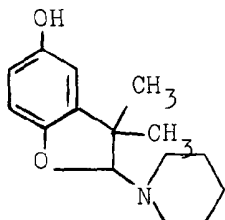
| Forbindelse | Induksjonstid i minutter |       |
|-------------|--------------------------|-------|
|             | Oksygen,                 | 130°C |
| A           | 124                      |       |
| B           | 103                      |       |
| C           | >345                     |       |
| D           | 128                      |       |
| E           | 196                      |       |
| F           | 267                      |       |
| G           | 87                       |       |
| H           | >360                     |       |
| I           | 112                      |       |
| K           | >360                     |       |

Forbindelser A - K har følgende konstitusjon:

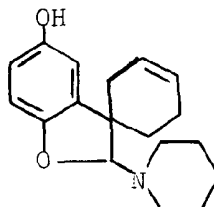


## 127816

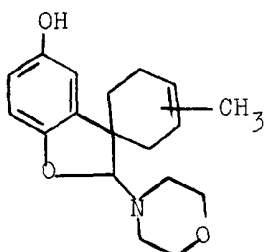
Forbindelse A  
(farveløst, smp. 163-164°C)



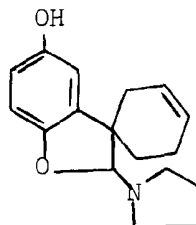
Forbindelse B  
(farveløst, smp. 147-148°C)



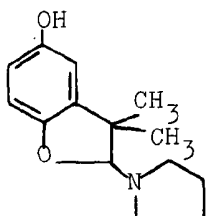
Forbindelse C  
(farveløst, smp. 172-175°C)



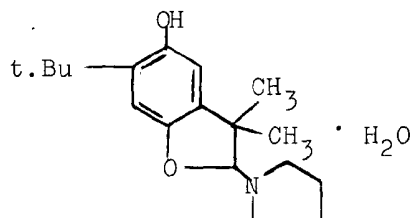
Forbindelse D  
(farveløst, smp. 124-125°C)



Forbindelse E  
(farveløst, smp. 155°C)

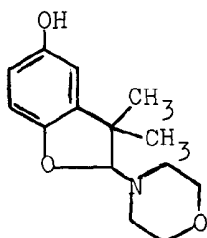


Forbindelse F  
(farveløst, smp. 104-112°C)

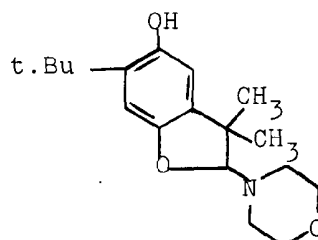


t.Bu = tert. butyl

Forbindelse G  
(farveløst, smp. 187-188°C)



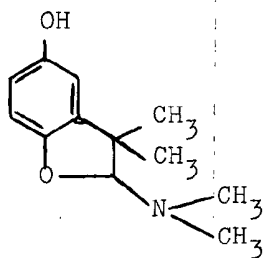
Forbindelse H  
(farveløst, smp. 135-146°C)



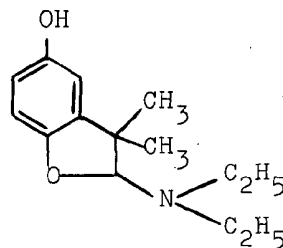
t.Bu = tert. butyl

127816

Forbindelse I  
(farveløs, smpt. 154-155°C)



Forbindelse K  
(farveløs, tyktflytende olje)



Smp. = smeltepunkt.

Den synergiske økning av oksydasjonsbeskyttelsen av 5-hydroksy-kumaraner ved en kombinasjon med trifenylfosfitt eller trifenyl-fosfin fremgår av følgende forsøk:

I 100 g lineær polypropylenglykol med et hydroksyltall av 112 (molekylvekt 1000), blir oppløst de i den følgende tabell angitte rene produkter eller produktblandinger, og oksygenopptagelsen blir bestemt ved 150°C. Man får herved de i tabellen angitte induksjonstider:

| Tilsetning                                | Induksjonstid i minutter<br>(Oksygen, 150°C) |
|-------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Uten                                      | 1                                            |
| 0,5% trifenylfosfitt                      | 1                                            |
| 0,5% trifenylfosfin                       | 2                                            |
| 0,1% forbindelse C                        | 42                                           |
| 0,1% forbindelse C + 0,5% trifenylfosfitt | 95                                           |
| 0,1% forbindelse C + 0,5% trifenylfosfin  | 170                                          |
| 0,1% forbindelse F                        | 33                                           |
| 0,1% forbindelse F + 0,5% trifenylfosfitt | 140                                          |
| 0,1% forbindelse F + 0,5% trifenylfosfin  | 246                                          |
| 0,1% forbindelse H                        | 88                                           |
| 0,1% forbindelse H + 0,5% trifenylfosfitt | 119                                          |
| 0,1% forbindelse H + 0,5% trifenylfosfin  | 139                                          |

#### Hindring av farveforandringsfenomener.

I 100 g lineær polypropylenglykol med et hydroksyltall av 112 (molekylvekt 1000) blir oppløst de i den følgende tabell angitte rene produkter eller produktblandinger og man leder gjennom oppløsningen i 6 timer luft ved 130°C. Farven av polyeteren er angitt i tabellen.

| Tilsetning                                | Farve av polyeteren |
|-------------------------------------------|---------------------|
| 0,1% forbindelse A                        | gul                 |
| 0,1% forbindelse A + 0,5% trifenylfosfitt | farveløs            |
| 0,1% forbindelse A + 0,5% trifenylfosfin  | farveløs            |
| 0,1% forbindelse B                        | gul-grønt           |
| 0,1% forbindelse B + 0,5% trifenylfosfitt | farveløs            |
| 0,1% forbindelse B + 0,5% trifenylfosfin  | farveløs            |
| 0,1% forbindelse C                        | brun                |
| 0,1% forbindelse C + 0,5% trifenylfosfitt | farveløs            |
| 0,1% forbindelse C + 0,2% trifenylfosfin  | farveløs            |
| 0,1% forbindelse F                        | brun                |
| 0,1% forbindelse F + 0,5% trifenylfosfitt | farveløs            |
| 0,1% forbindelse F + 0,3% trifenylfosfin  | farveløs            |
| 0,1% forbindelse H                        | brun                |
| 0,1% forbindelse H + 0,5% trifenylfosfitt | farveløs            |
| 0,1% forbindelse H + 0,1% trifenylfosfin  | farveløs            |

#### Fremstilling av polyuretanskumstoffer.

1) 100 vektdeler av en forgrenet polyeter på basis av glyserol med 63% primære hydroksylgrupper i endestilling (hydroksyltall 32) blir omsatt med 4,0 vektdeler vann, 0,2 vektdeler trietylendiamin, 1,0 vektdeler vannoppløselig polyeterpolysiloksan, 0,1 vektdeler tinn-(II)-oktoat og 45 vektdeler toluylendiisocyanat (65% 2,4- og 35% 2,6-isomer) til et hvitt polyuretanskumstoff med gode fysikalske egenskaper.

Skumstoffet viser i sitt indre en brun farve. Etter tilsetning av følgende forbindelser med de angitte konsentrasjoner erholdes de samme, myke polyuretanskumstoffer, men de oppviser ingen farveforandring i kjernen.

|               |               |
|---------------|---------------|
| 0,2 vektdeler | forbindelse A |
| 0,15 "        | forbindelse B |
| 0,3 "         | forbindelse C |
| 0,1 "         | forbindelse D |
| 0,25 "        | forbindelse E |
| 0,35 "        | forbindelse F |
| 0,15 "        | forbindelse G |
| 0,35 "        | forbindelse H |

Hvis man fremstiller de samme polyeterskumstoffer i hvilke imidlertid istedet for rene 5-hydroksy-kumaraner ifølge opp-

# 127816

finnelsen, brukes blandinger av dem med trifenylofosfitt, erholder man på grunn av den synergiske virkning følgende verdier.

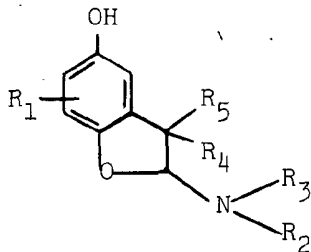
| Tilsetning                                                        | Farveforandring av<br>kjernen av skumstoffet |
|-------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 0,5 vektdeler trifenylofosfitt                                    | brun                                         |
| 0,2 vektdeler forbindelse C + 0,5<br>vektdeleer trifenylofosfitt  | ingen                                        |
| 0,15 vektdeler forbindelse F + 0,5<br>vektdeleer trifenylofosfitt | ingen                                        |
| 0,15 vektdeler forbindelse H + 0,5<br>vektdeleer trifenylofosfitt | ingen                                        |

2) 100 vektdeler av en svak forgrenet polyester som ble erholdt ved kondensasjon av adipinsyre med dietylenglykol og trimetyl-olpropan (molekylvekt 2500, hydroksyltall 60) blir omsatt med 5,0 vektdeler vann, 0,8 vektdeler dimetylbenzylamin, 2,0 vektdeler natriumricinusoljesulfat (50 vekt% vann), 1,0 vektdel oksetylert benzylhydroksydifenyl og 70 vektdeler toluylendiisocyanat (65% 2,4- og 35% 2,6-isomer) til et mykt polyuretanskumstoff på polyesterbasis. Skumstoffet har gode fysikalske egenskaper og oppviser i sitt indre en sitrongul farve. Etter tilsetning av 0,1 vektdeler av forbindelsen D erholdes det samme polyuretanskumstoff på polyesterbasis som imidlertid ikke oppviser i kjernen noen farveforandring.

## P a t e n t k r a v :

Fremgangsmåte til fremstilling av polyuretanskumstoffer ved omsetning av polyisocyanater med organiske forbindelser som inneholder minst to aktive hydrogenatomer, i nærvær av drivmidler, katalysatorer, kjernemisfargingshindrende midler, samt eventuelt fyllstoffer, farvestoffer eller mykningsmidler samt emulgatorer, skumstabilisatorer og celleregulatorer, k a r a k t e r i s e r t ved at man som kjernemisfargingshindrende midler anvender 5-hydroksy-kumaraner med den generelle formel

127816



hvor  $R_1$  befinner seg i heterocyklusens 6- eller 7-stilling, og betyr hydrogen, en alkylrest, en cykloalkylrest eller en aralkylrest med inntil 9 karbonatomer,  $R_2$  og  $R_3$  er like eller forskjellige og betyr alkylgrupper med inntil 6 karbonatomer som eventuelt kan danne tilsammen en fem-, seks- eller syvleddet ring som i tillegg til nitrogenatomet kan inneholde et oksygen- eller ytterligere nitrogenatom,  $R_4$  og  $R_5$  er like eller forskjellige og betyr alkylgrupper med inntil 6 karbonatomer som tilsammen kan danne en eventuelt med alkylgrupper substituert karbocyklisk 6-leddet ring som eventuelt kan oppvise en karbon-karbon-dobbelbinding.

**Anførte publikasjoner:**

Norsk patent nr. 112900 (39b-22/04)  
Alment tilgjengelig norsk søknad nr. 3388/70  
U.S. patent nr. 3148163 (260-2.5)