



(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **178502**

(13) **B**

(51) Int Cl<sup>6</sup> C 08 J 9/14, 9/08, C 08 G 18/08

### Styret for det industrielle rettsvern

---

(21) Søknadsnr	902045	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	09.05.90	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	09.05.90	(30) Prioritet	10.05.89, US, 350184
(41) Alm. tilgj.	12.11.90		
(44) Utlegningsdato	02.01.96		

(71) Patentsøker	The Dow Chemical Co, P.O. Box 1967, Midland, MI 48641-1967, US
(72) Oppfinner	Guido Freddy Smits, Wijnegem, BE Henri Jacobus Marie Grünbauer, Oostburg, NL
(74) Fullmektig	Sigrun E. Græsbøll, Bryn & Aarflot AS, Oslo

---

(54) **Benevnelse**     **Stivt, polyisocyanat-basert skum med lukkede celler, fremgangsmåte for fremstilling av et slik skum, samt blanding for fremstilling av skummet**

(56) **Anførte publikasjoner**     NO 900200, US 3745203, US 4055521, US 4624970

(57) **Sammendrag**

Denne oppfinnelse vedrører stivt polyisocyanat-basert skum med lukkede celler som fremviser forbedret dimensjonsstabilitet, og en fremgangsmåte for fremstilling av dette. Spesielt vedrører den et resulterende skum som inne i sine celler inneholder en gassblanding som omfatter fra 15 til 70 mol% karbondioksyd og fra 30 til 85 mol% av en halogenkarbonblanding.

Halogenkarbonblandingen omfatter (a) fra 40 til 95 mol%, basert på den tilstedeværende molmengde av (a) og (b), av en halogenkarbon-forbindelse med et kokepunkt på minst 283°K, og (b) fra 50 til 60 mol% av en halogenkarbonforbindelse med et kokepunkt lik eller lavere enn 266°K. Foretrukne halogenkarboner for komponentene (a) og (b) er etanhalogenkarboner, spesielt henholdsvis fluordikloretan eller diklortrifluoretan og klordifluoretan.

Denne oppfinnelse vedrører stivt polyisocyanat-basert skum med lukkede celler, spesielt polyuretan-, polyuretan-isocyanat-og polyuretan-urea-skum fremstilt ved anvendelse av halogenkarbon-esemiddelsystem som omfatter en første halogenkarbon-komponent med kokepunkt på minst 283K og en andre halogenkarbon-komponent med kokepunkt på fra 235 til 266K.

Det er velkjent å fremstille slikt polyuretanskum ved omsetning av et organisk polyisocyanat med en forbindelse som inneholder aktivt hydrogen i nærvær av et esemiddel eller esemidler. Generelt sagt er slike esemidler flyktige organiske forbindelser som er flytende ved romtemperatur. Polymeriseringsreaksjonen mellom forbindelsen som inneholder aktivt hydrogen og polyisocyanatet som gir et polyuretan, er eksoterm, og det er også trimeriseringsreaksjonen av isocyanat som gir en isocyanurat-polymer. Den eksoterme reaksjon er tilstrekkelig til å fordampe esemidlet, som så blir innkapslet i den flytende fase i polymerisasjons-reaksjonsblandingen, og dette resulterer i dannelse av celler. Dannelsen av celler bringer reaksjonsblandingen til å ekspandere og danne et skum som deretter herdes for å bli et stivt polyuretanskum med lukkede celler.

Et problem som man ofte utsettes for er at man må hindre en uakseptabel grad av krymping av delvis herdet skum under aldrings- eller herde-perioden etter fremstillingen. Et ytterligere problem som ofte forekommer med herdet skum, spesielt ved anvendelser hvor polyuretanskum kan utsettes for temperaturer under 0°C i lange tidsperioder, er krymping eller problemer med dimensjonsstabilitet.

Slik krymping eller dårlig dimensjonsstabilitet blir ofte iaktatt enten når esemidlene anvendt for å gi celleformet struktur til skummet har en høy diffusjonshastighet gjennom uretanpolymeren, så som for eksempel karbondioksyd, eller når de anvendte esemidler har atmosfæriske kokepunkter slik at esemidlet kondenseres når skum med lukkede celler som inneholder disse esemidler utsettes for lave temperaturer i lange tids-

perioder. Tapet av, eller kondensasjonen av esemiddel fra celle-gassen fører til sterkt redusert indre celletrykk, og resulterer eventuelt i krymping og/eller dårlig dimensjonsstabilitet for skummet. En ytterligere ulempe med å ha kondensert esemiddel tilstede kan være en potensielt skadelig effekt på enhver polymer eller annet plastmateriale som er tilstede, så som for eksempel indre innsatser av polystyren anvendt ved fremstilling av kjøle-enheter, som kan angripes av det kondenserte esemiddel.

Krympingen eller den dårlige dimensjonsstabilitet hos visse polyuretanskum som anvendes til kald-isolasjons-formål, kan til en viss grad reguleres ved for eksempel å øke skumdensiteten, men dette fører til dyrere produkter.

Det er derfor ønskelig å tilveiebringe en fremgangsmåte for fremstilling av polyuretanskum som har redusert tilbøyelighet til krymping og har forbedret dimensjonsstabilitet. Det ville samtidig være en ytterligere fordel om en slik fremgangsmåte kunne tilveiebringe en reduksjon eller eliminasjon av den kommersielle avhengighet av spesielle "harde" klorfluorkarbon (CFC)-esemidler. De "harde" CFC-esemidler er slike forbindelser hvori alle hydrogenatomer i karbon-ryggraden er erstattet med halogen, vanligvis fluor og klor, i motsetning til "myke" CFC-forbindelser som har minst ett resterende hydrogenatom i karbon-ryggraden. Slike "harde" CFC-forbindelser er mistenkt for å ødelegge jordens beskyttende ozonlag ved migrering opp gjennom troposfæren til stratosfæren og indirekte eller direkte deltagelse i de kjemiske reaksjoner med ozon.

Ved denne oppfinnelse oppnås en forbedring av dimensjonsstabiliteten til polyuretanskum. Ved en foretrukket utførelse kan det oppnås en betydelig mindre avhengighet av anvendelse av "harde" CFC-esemidler ved utvelging av "myke" CFC-esemidler.

Ved et første aspekt er denne oppfinnelse rettet på et stivt, polyisocyanat-basert skum med lukkede celler som er fremstilt ved å omsette et organisk polyisocyanat med en aktivt hydrogen-holdig forbindelse i nærvær av vann og et esemiddel, og skummet er karakterisert ved at det inne i sine celler inneholder en gassformig blanding som, basert på mol-mengder av tilstedeværende komponenter (a) og (b), inneholder:

- (a) fra 30 til 85 mol% av en blanding som inneholder, basert på de tilstedeværende komponenter (i) og (ii),
- (i) fra 40 til 95 mol%, av en halogenkarbon-forbindelse med et kokepunkt på minst 283K og som omfatter triklorfluormetan (R-11), diklortrifluoretan (R-123), trifluorkloretan (R-133) eller fluordikloretan (R-141b), og
  - (ii) fra 5 til 60 mol% av en halogenkarbon-forbindelse med et kokepunkt på fra 235 til 266K og som omfatter klorfluormetan (R-31), bromdifluormetan (R-22b1), klortetrafluoretan (R-124 eller isomer 124a), klordifluoretan (R-142b) eller blandinger derav, hvor forholdet mellom kokepunktene for komponent (i) og komponent (ii) er fra 1,06:1 til 1,20:1, og hvor blandingen er fri for enhver forbindelse som har et kokepunkt på 338K eller høyere, og
- (b) fra 15 til 70 mol% karbondioksyd.

Ved et annet aspekt er denne oppfinnelse rettet på en fremgangsmåte for fremstilling av et stivt polyisocyanat-basert skum med lukkede celler som omfatter å omsette et organisk polyisocyanat med en forbindelse som inneholder aktivt hydrogen, i nærvær av vann og et esemiddel, og fremgangsmåten er karakterisert ved at det anvendes vann i en mengde av fra minst 1,8 vektdeler pr. 100 vektdeler av aktivt hydrogen-holdig forbindelse og vann, og ved at esemidlet inneholder, basert på molmengdene av komponentene (a) og (b), som er til stede:

- (a) fra 40 til 95 mol%, av en halogenkarbon-forbindelse med et kokepunkt på minst 283K og som omfatter triklorfluormetan (R-11), diklortrifluoretan (R-123), trifluorkloretan (R-133) eller fluordikloretan (R-141b), og
- (b) fra 5 til 60 mol% av en halogenkarbon-forbindelse med et kokepunkt på fra 235 til 266K og som omfatter klorfluormetan (R-31), bromdifluormetan (R-22b1), klortetrafluoretan (R-124 eller isomer 124a), klordifluoretan (R-142b) eller blandinger derav,

hvor forholdet mellom kokepunktet for en komponent (a) og en komponent (b) er fra 1,06:1 til 1,20:1, og hvor nevnte esemiddel er fritt for enhver organisk forbindelse som har et kokepunkt på 338K eller høyere.

Ved et tredje aspekt er denne oppfinnelse rettet på en isocyanat-reaktiv blanding som er egnet for fremstilling av skummet i henhold til oppfinnelsen, og denne blanding er karakterisert ved at den inneholder:

- (a) minst én forbindelse som inneholder aktivt hydrogen med en ekvivalentvekt på fra 50 til 700;
- (b) vann, til stede med fra minst 1,8 vektdeler pr. 100 vektdeler av aktivt hydrogenholdig forbindelse og vann; og
- (c) et esemiddel, til stede i en mengde på fra 1 til 30 vekt%, basert på den totale vekt av nærværende forbindelse(r) som inneholder aktivt hydrogen og esemiddel, omfattende, basert på molmengder av komponentene (i) og (ii):
  - (i) fra 40 til 95 mol% av en halogenkarbon-forbindelse med et kokepunkt på minst 283K og som omfatter triklorfluor-  
metan (R-11), diklortrifluoretan (R-123), trifluorklor-  
etan (R-133) eller fluordikloretan (R-141b), og
  - (ii) fra 5 til 60 mol% av en halogenkarbon-forbindelse med et kokepunkt på fra 235 til 266K og som omfatter klorfluor-  
metan (R-31), bromdifluormetan (R-22b1), klortetrafluor-  
etan (R-124 eller isomer 124a), klordifluoretan (R-142b)  
eller blandinger derav,

hvor forholdet mellom kokepunktene for komponent (i) og komponent (ii) er fra 1,06:1 til 1,20:1, og hvor esemidlet er fritt for enhver organisk forbindelse som har et kokepunkt på 338K eller høyere.

Det er ved denne oppfinnelse overraskende funnet at anvendelse av kombinasjoner av lavtkokende organiske forbindelser med høytkokende organiske forbindelser som esemiddel tilveiebringer polyuretanskum med totalt godtagbare fysiske egenskaper, innbefattet forbedret dimensjonsstabilitet. Kombinasjonen av et høytkokende og et lavtkokende esemiddel blir vanligvis ikke anvendt ved fremstilling av stivt polyisocyanat-basert skum med lukkede celler.

En ytterligere fordel er at ved visse utførelser av denne oppfinnelse er det også mulig å fremstille skum med god dimensjonsstabilitet som inneholder reduserte mengder av, eller ikke noen, "harde" CFC-forbindelser.

Ved fremgangsmåten i henhold til denne oppfinnelse blir det, som angitt ovenfor, anvendt en spesiell esemiddel-blanding for fremstilling av et blåst, stivt polyisocyanat-basert skum med lukkede celler.

Esemiddelblandingsens første komponent, som har et atmosfærisk kokepunkt på minst 283K, og fortrinnsvis minst 288K, omfatter fortrinnsvis opp til 80, mer foretrukket opp til 65, og mest foretrukket opp til 55 mol% av den totale tilstedeværende molmengde av den første og den annen komponent i blandingen.

Den annen komponent i esemiddelblandingen har et atmosfærisk kokepunkt på fra 235K til 266K, fortrinnsvis minst 240K og mer foretrukket minst 248K. Esemiddelblandingen omfatter fortrinnsvis 20, mer foretrukket 35, og mest foretrukket fra 45 og opp til 60 mol% av den annen komponent, basert på de totale tilstedeværende molmengder av den første og den annen komponent.

Esemiddelblandingen som anvendes ved denne oppfinnelse er dessuten i alt vesentlig fri for organiske forbindelser som har kokepunkter på 338K eller høyere, og fortrinnsvis på 333K eller høyere. Ved "i alt vesentlig fri" menes at esemiddelblandingen inneholder mindre enn 5 mol% av den totale molmengde av den første og den annen komponent av slike høytkokende organiske forbindelser. Slike høytkokende organiske forbindelser er fortrinnsvis tilstede med mindre enn 3 mol%, mer foretrukket mindre enn 1 mol%, og er mest foretrukket fraværende fra esemiddelblandingen.

Forholdet mellom de atmosfæriske kokepunkter for en forbindelse som hører til den første komponent og en forbindelse som hører til den annen komponent er fortrinnsvis fra 1,08:1 til 1,18:1, og mer foretrukket fra 1,11:1 til 1,18:1. Selv om det kan anvendes esemiddelblandinger hvor forholdet mellom kokepunktene for den første og for den annen komponent er større, er det funnet fordelaktig å holde seg innen disse grenser på grunn av håndtering og bearbeidelse ved fremstillingstrinnene for skummet.

For å tilveiebringe polyuretanskum med kommersielt interessante isolasjonsegenskaper fremviser de halogen-karbon-forbindelser som anvendes, når de er i gassformig fase, fortrinnsvis gass-varmeledningsevne på mindre enn 20, fortrinnsvis mindre enn 15, mer foretrukket mindre enn 13, og mest foretrukket mindre enn 12 mW/MK ved 298K.

Når det dreier seg om den første komponent i esemiddelblandingen, anvendes triklorfluormetan (R-11; k.p. 297K), diklortrifluoretan (R-123; k.p. 300K), trifluorkloretan (R-133; k.p. 290K) og fluordikloretan (R-141b; k.p. 305K). Spesielt er R-11, R-123 og R-141b foretrukket på grunn av kommersiell tilgjengelighet og egnethet for fremstilling av polyuretaner.

Når det dreier seg om den annen komponent i esemiddelblandingen, anvendes klorfluormetan (R-31; k.p. 264K), bromdifluormetan (R-22B1; k.p. 258K); klortetrafluoretan (R-124; k.p. 261K eller isomer R-124a; k.p. 263K), og klordifluoretan (R-142b; k.p. 264K). Spesielt foretrukket som den annen komponent er R-142b.

Spesielt foretrukne esemiddelblandinger for anvendelse ved fremstilling av polyuretanskum er slike hvor komponent (a) omfatter triklorfluormetan (R-11), diklorfluoretan (R-141b), diklortrifluoretan (R-123) eller blandinger av slike, og hvor komponent (b) er 1-klor-1,1-difluoretan (R-142b).

Særlig foretrukne esemiddelblandinger er slike hvori både komponent (a) og komponent (b) omfatter et etan-halogenkarbon.

Ved fremstilling av polyuretanskum ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er det eventuelt, men fordelaktig, i tillegg til esemiddelblandingen tilstede en esemiddel-forløper. Esemiddel-forløperen er en substans som blir omdannet under forløpet av polymerisasjonsreaksjonen og tilveiebringer en gass. Den således tilveiebrakte gass virker som et esemiddel i tillegg til esemiddelblandingen.

Esemiddel-forløperen kan tilveiebringe gassen ved kjemisk omsetning med seg selv eller med en eller flere komponenter eller mellomprodukter i reaksjonsblandingen som polymeriseres. Alternativt kan esemiddel-forløperen tilveiebringe gassen som en følge av at den blir termisk ustabil når den blir utsatt for eksoterm reaksjon.

Illustrerende eksempel på en esemiddel-forløper som tilveiebringer en gass ved kjemisk reaksjon, er vann. Vann reagerer med organiske polyisocyanater for å gi karbondioksyd. Eksempler på esemiddel-forløpere som tilveiebringer gass ved termisk

ustabilitet, er slike amin/karbondioksyd-komplekser som åpenbares i U.S.-patentskrifter nr. 4.735.970 og 4.500.656 og alkylalkanoat-forbindelser så som beskrevet i U.S.-patentskrift nr. 3.879.315.

Gassen som tilveiebringes med en esemiddel-forløper er ofte karbondioksyd. Når det dreier seg om substanser som er termisk ustabile kan den imidlertid også være andre gassformige forbindelser eller grunnstoffer, så som nitrogen, luft eller fluorerte hydrokarboner.

Når en esemiddel-forløper er til stede ved fremgangsmåten i henhold til denne oppfinnelse, er det fortrinnsvis en som tilveiebringer karbondioksyd når den omsettes med et organisk polyisocyanat. For dette formål er vann spesielt foretrukket. Teoretisk tilveiebringer ett mol vann, når det omsettes med et organisk polyisocyanat, ett mol karbondioksyd.

Polyuretanskum fremstilles ved omsetning av minst ett organisk polyisocyanat med minst én forbindelse som inneholder aktivt hydrogen i nærvær av den ovenfor beskrevne esemiddelblanding. Det er ofte bekvemt å forblende esemiddelblandingen med forbindelsen som inneholder aktivt hydrogen hvoretter den resulterende blanding bringes i kontakt med polyisocyanatet. Esmeddelblandingen fremstilles fortrinnsvis i forbindelsen som inneholder aktivt hydrogen. Det er også mulig samtidig å blande sammen polyisocyanatet, forbindelsen som inneholder aktivt hydrogen og esemiddelblandingen i en operasjon som resulterer i dannelsen av polyuretanskum.

Mengden av esemiddelblanding som anvendes ved fremstilling av skum er tilstrekkelig til å gi skummet ønsket densitet. Det anvendes fortrinnsvis tilstrekkelig esemiddel til å tilveiebringe et polyuretanskum som har en densitet ved fri hevning på fra 10 til 500, fortrinnsvis fra 15 til 200, mer foretrukket fra 18 til 100 og mest foretrukket fra 18 til 60 kg/m<sup>3</sup>.

Når det fremstilles blandinger av isocyanat-reaktive blandinger som omfatter minst én forbindelse som inneholder aktivt hydrogen, med esemiddelblandingen, for å oppnå den ønskede totale densitet på polyuretanskummet, inneholder blandingen fordelaktig fra 1, fortrinnsvis fra 2, og opp til 30, fortrinnsvis opp til 25 og mer foretrukket opp til 20 vekt% av esemiddelblandingen, basert

på den totale vekt av forbindelsen som inneholder aktivt hydrogen og esemiddelblandingen.

Forbindelser som inneholder aktivt hydrogen som er nyttige ved fremstillingen av polyisocyanat-baserte celleformede polymerer, inkluderer materialer som har to eller flere grupper som inneholder et aktivt hydrogenatom som reagerer med et isocyanat. Foretrukket blant slike forbindelser er materialer som har minst to hydroksyl-, primære eller sekundære amin-, karboksylsyre- eller tiol-grupper pr. molekyl. Polyoler, d.v.s. forbindelser som har minst to hydroksylgrupper pr. molekyl, er spesielt foretrukket på grunn av ønskelig reaktivitet med polyisocyanater.

Egnede isocyanat-reaktive materialer for fremstilling av stive polyuretaner er forbindelser som inneholder aktivt hydrogen med en ekvivalentvekt på fra 50 til 700, fortrinnsvis fra 70 til 300 og mer foretrukket fra 70 til 150. Slike isocyanat-reaktive materialer har også fordelaktig en funksjonalitet på minst 2, fortrinnsvis 3, og opp til 16, fortrinnsvis opp til 8, aktive hydrogenatomer pr. molekyl.

Egnede ytterligere isocyanat-reaktive materialer inkluderer polyeterpolyoler, polyesterpolyoler, polyhydroksey-terminerte acetalharpikser, hydroksyl-terminerte aminer og polyaminer. Eksempler på disse og andre egnede isocyanat-reaktive materialer er beskrevet mer fullstendig i U.S.-patentskrift nr. 4.394.491, spesielt i spaltene 3-5. Mest foretrukket for fremstilling av stivt skum, på basis av ytelse, tilgjengelighet og pris, er en polyol fremstilt ved å tilsette et alkylenoksyd til en initiator med fra 2 til 8, fortrinnsvis fra 3 til 8 aktive hydrogenatomer pr. molekyl. Eksempler på slike polyeterpolyoler inkluderer slike som er tilgjengelige i handelen under varemerket VORANOL, så som VORANOL 202, VORANOL 360, VORANOL 370, VORANOL 446, VORANOL 490, VORANOL 575, VORANOL 640 og VORANOL 800, som alle selges av The Dow Chemical Company, og PLURACOL 824, som selges av BASF Wyandotte. Andre høyst foretrukne polyoler inkluderer alkylenoksyd-derivater av Mannich-kondensater, som for eksempel beskrevet i U.S.-patentskrifter nr. 3.297.597, 4.137.265 og 4.383.102, og aminoalkylpiperazin-initierte polyetere, beskrevet i U.S.-patentskrifter nr. 4.704.410 og 4.704.411.

Polyisocyanater som er nyttige ved dannelse av polyuretaner inkluderer aromatiske, alifatiske og cykloalifatiske polyisocyanater og kombinasjoner av slike. Representative eksempler på disse typer er diisocyanater så som m- eller p-fenylendiisocyanat, toluen-2,4-diisocyanat, toluen-2,6-diisocyanat, heksametylen-1,6-diisocyanat, tetrametylen-1,4-diisocyanat, cykloheksan-1,4-diisocyanat, heksahydrotoluen-diisocyanat (og isomerer), naftylen-1,5-diisocyanat, 1-metylphenyl-2,4-fenyl-diisocyanat, difenylmetan-4,4'-diisocyanat, difenylmetan-2,4'-diisocyanat, 4,4'-bifenyldiisocyanat, 3,3'-dimetoksy-4,4'-bifenyldiisocyanat og 3,3'-dimetyldifenylpropan-4,4'-diisocyanat; tiisocyanater så som toluen-2,3,6-triisocyanat; og polyisocyanater så som 4,4'-dimetyldifenylmetan-2,2',5',5'-tetraisocyanat og de diverse polymetylenpolyfenylpolyisocyanater.

Ved utførelse av denne oppfinnelse kan det også anvendes et urensset polyisocyanat, så som urensset toluendiisocyanat oppnådd ved fosgenering av en blanding av toluendiaminer eller urensset difenylmetandiisocyanat oppnådd ved fosgenering av urensset difenylmetandiamin. De foretrukne udestillerte eller urensede polyisocyanater er angitt i U.S.-patentskrift nr. 3.215.652.

Spesielt foretrukket er polyfenylpolyisocyanater brodannet med metylen på grunn av deres evne til å tverrbinde polyuretanet. Isocyanat-indeksen, forholdet mellom ekvivalenter av isocyanater og ekvivalenter av grupper som inneholder aktivt hydrogen, er fordelaktig fra 0,9 til 10, fortrinnsvis fra 1,0 til 4,0, mer foretrukket fra 1,0 til 2,0 og mest foretrukket fra 1,0 til 1,5.

I tillegg til de foregående kritiske komponenter er det ofte ønskelig å anvende visse andre ingredienser ved fremstilling av celleformede polymerer. Blant disse ytterligere ingredienser er katalysatorer, overflateaktive midler, flammehemmende midler, konserveringsmidler, farvestoffer, antioksydanter, forsterkningsmidler og fyllstoffer.

Et stivt polyisocyanat-basert skum med lukkede celler fremstilles ved å bringe i kontakt og omsette et organisk polyisocyanat med en forbindelse som inneholder aktivt hydrogen i nærvær av den ovenfor beskrevne esemiddelblanding og eventuelt en esemiddel-forløper. Når skummet er fremstilt, inneholder det

fordelaktig i sine lukkede celler en gassformig blanding som omfatter den ovenfor beskrevne esemiddelblanding og gass som stammer fra en esemiddel-forløper.

Som allerede angitt ovenfor er vann en foretrukket esemiddel-forløper, som tilveiebringer karbondioksyd ved omsetning med et organisk polyisocyanat. Mengden av vann som anvendes i tillegg til esemiddelblandingen er tilstrekkelig til å tilveiebringe et stivt polyisocyanat-basert skum med lukkede celler som i sine celler inneholder en gassformig blanding som omfatter, beregnet på mengdene av esemiddel og forløper som er tilstede ved fremgangsmåten i henhold til denne oppfinnelse.

Komponent (a) i cellegassblandingen er fortrinnsvis til stede i en mengde på fra 50 og mest foretrukket fra 55, og opp til 85, fortrinnsvis opp til 80 og mer foretrukket opp til 75 mol%, basert på komponentene (a) og (b) i blandingen.

Komponent (b) er fortrinnsvis til stede i en mengde på fra 20, mer foretrukket fra 25, og opp til 60, mer foretrukket opp til 50 og mest foretrukket opp til 45 mol%, basert på komponentene (a) og (b) i blandingen. Selv om det kan fremstilles skum med cellegass-sammensetninger utenfor disse grenser, kan det resulterende skum da ikke fremvise kommersielt ønskelige fysikalske egenskaper.

Andre hjelpestoffer som er nyttige ved fremstilling av polyuretaner inkluderer overflateaktive midler, pigmenter, fargestoffer, fyllstoffer, fibre, antioksydanter, katalysatorer, flammehemmende midler og stabilisatorer. Ved dannelse av polyuretanskum er det vanligvis sterkt foretrukket å anvende en liten mengde av et overflateaktivt middel for å stabilisere den skummende reaksjonsblanding inntil den herdes. Slike overflateaktive midler omfatter fordelaktig et flytende eller fast overflateaktivt organosilikonmateriale. Andre, mindre foretrukne overflateaktive forbindelser inkluderer polyetylenglykoletere av langkjedede alkoholer, tertiære aminer eller alkanolaminsalter av langkjedede alkylsyresulfatestere, alkylsulfonsyreestere og alkylarylsulfonsyrer. Slike overflateaktive midler anvendes i tilstrekkelige mengder til å stabilisere skummereaksjonsblandingen mot sammenfalling og dannelse av store, ujevne celler. Det er typisk

tilstrekkelig med fra 0,2 til 5 deler av overflateaktivt middel pr. 100 vektdeler polyol for dette formål.

En eller flere katalysatorer for omsetningen av polyolen med polyisocyanatet blir fordelaktig anvendt. Hvilken som helst egnet uretan-katalysator kan anvendes, innbefattet tertiære amin-forbindelser og organometalliske forbindelser. Eksempler på tertiære amin-forbindelser inkluderer trietylendiamin, N-metylmorfolin, pentametyldietylentriamin, tetrametyletyldiamin, 1-metyl-4-dimetylaminoetyl piperazin, 3-metoksy-N-dimetylpropylamin, N-etylmorfolin, dietyletanolamin, N-kokos-morfolin, N,N-dimetyl-N',N'-dimetyl-isopropylpropylendiamin, N,N-dietyl-3-dietyl-amino-propylamin og dimetylbenzylamin. Eksempler på organometalliske katalysatorer inkluderer organokvikksølv-, organobly-, organoferri- og organotinn-katalysatorer, med organotinn-katalysatorer som foretrukket av disse. Egnede tinn-katalysatorer inkluderer stannoklorid og tinnsalter av karboksylsyrer så som dibutyltinn-di-2-etylheksanoat, og også andre organometalliske forbindelser, som angitt i U.S.-patentskrift nr. 2.846.408. En katalysator for trimerisering av polyisocyanater, så som et alkalimetallalkoksyd, et alkalimetallkarboksylat eller en kvaternær aminforbindelse, kan også eventuelt anvendes her. Slike katalysatorer anvendes i en mengde som målbart øker reaksjonshastigheten for polyisocyanatet. Typiske mengder er fra 0,001 til 2 deler katalysator pr. 100 vektdeler polyol.

Ved dannelse av et polyuretanskum blir polyolen(e), polyisocyanatet og andre komponenter omhyggelig blandet sammen og gitt mulighet til å ekspandere og herde til en celleformet polymer. Den spesielle blande-apparatur er ikke kritisk, og forskjellige typer av blandehoder og sprøyteapparaturler blir bekvemt anvendt. Det er ofte bekvemt, men ikke nødvendig, å forblende visse av råmaterialene før omsetning med polyisocyanatet og komponentene som inneholder aktivt hydrogen. Det er for eksempel ofte nyttig å blande polyolen(e), esemiddel, overflateaktive midler, katalysatorer og andre komponenter, bortsett fra polyisocyanatene, og så bringe denne blanding i kontakt med polyisocyanatet. Alternativt kan alle komponenter innføres enkeltvis i blandesonen hvor de kommer i kontakt med polyisocyanatet og polyolen(e). Det er også

mulig å for-omsette alt eller en del av polyolen(e) med polyisocyanatet for å danne en prepolymer, selv om dette ikke er foretrukket.

Polyuretanskummet i henhold til denne oppfinnelse er nyttig for en lang rekke formål, så som til sprøyte-isolasjon, redskaps-skum, stiv isolerende pappmasse, laminater og mange andre typer av stivt skum.

De følgende eksempler er gitt for å belyse oppfinnelsen. Dersom ikke annet er angitt, er alle deler og prosenter basert på vekt.

#### Eksempler 1 til 7

Stivt polyuretanskum i henhold til oppfinnelsen blir fremstilt fra sammensetningene som er angitt i tabell I nedenfor. Skummet fremstilles ved anvendelse av en skummemaskin med lavt trykk som er utstyrt med en blander med høy skjærkraft innstilt på 7000 omdr. pr. min.

B.A. - I            (Esemiddel - I) er triklorfluormetan (R - 11),  
                      kokepunkt 296,8K

B.A. - II            er 1-klor-1,1-difluoretan, kokepunkt 263,8K  
                      (R-142b)

Kokepunkt-forholdet  $296,8K/263,8K$  er lik 1,125

Egenskapene til de resulterende skum er vist i tabell II.

Tabell I

Prøve	A*	1	2	B*	3	4	C*	5	D*	6	7
Polyol A (deler)	98,2	98,2	98,2	98,2	98,2	98,2	98,2	98,2	99,2	99,2	63,0
Polyol B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	33,0
B.A.-I (deler/mol%)	37,5	27,5 (75)	16,3 (45)	31,8	28,8 (90)	17,1 (55)	26,8	11,9 (46)	43,3	26,3 (62)	10,3 (76,6)
B.A.-II (deler/mol%)	-	6,9 (25)	14,6 (55)	-	2,2 (10)	10,3 (45)	-	10,3 (54)	-	11,8 (38)	2,3 (23,4)
Totalt vann (deler)	1,8	1,8	1,8	2,8	2,8	2,8	3,8	3,8	0,8	0,8	4,2
Isocyanat** (deler)	140,5	140,5	140,5	156,3	156,3	156,3	174	174	126,1	126,1	16,3
% reduksjon i R-77, behov over den i prøve A	-	26,7	56,5	15,2	23,2	54,4	28,5	68,3	-	29,8	72,5

13

\* Ikke eksempel på denne oppfinnelse

\*\* Et urensset polyfenyl-polymetylen-polyisocyanat, gjennomsnittlig funksjonalitet 2,7  
gjennomsnittlig NCO-ekvivalentvekt 137.

Polyol A - en polyol-sammensetning inneholdende propoksyliert sukrose, glycerol og etylendiamin-  
polyoler, overflateaktivt middel og katalysator, gjennomsnittlig funksjonalitet 4,0,  
hydroksyltall 460. Polyol-sammensetningen er tilgjengelig i handelen som VORANOL RST  
460 som selges av The Dow Chemical Company og inneholder 1,8 deler vann som er angitt  
separat i denne tabell.

Polyol B - propoksyliert diol, hydroksyltall 110.

178502

Tabell II - Skumegenskaper

	A*	1	2	B*	3	4	C*	5	D*	6	Z
Skum-cellegass- blanding (mol%)											
B.A. - I	73,2	54,3	32,6	59,8	54,3	32,6	48,0	21,7	87,7	54,3	7,0
B.A. - II	-	18,6	40,0	-	5,5	26,7	-	25,5	-	33,1	23,0
CO <sub>2</sub>	26,8	27,1	27,4	40,2	40,2	40,7	52,0	52,8	12,3	12,6	70,0
Reaktivitet (sek.)											
kremtid	8	6	3	6	7	3	8	5	11	2	4
geltid	64	67	69	48	54	53	43	42	84	100	39
tid fri for klebrighet	90	83	87	64	71	73	60	55	99	108	62
Densitet (fri hevning) kg/m <sup>3</sup>	21,3	21,2	21,2	20,1	20,5	20,6	20,5	20,0	22,7	20,5	22,7
Densitetsfordeling	0,53	0,68	1,17	0,80	0,70	1,33	1,25	2,07	0,62	0,84	0,35
Høyde/vekt cm/g	1,29	1,28	1,23	1,36	1,33	1,23	1,30	1,09	1,16	1,25	-
Ekspansjon eller form-uttak (mm)											
3 min./10 min.	12,3	10,7	11,1	12,7	12,4	12,0	11,7	12,0	14,7	14,7	5,7
3 min./24 timer	9,5	8,7	9,1	9,7	10,1	10,2	9,8	10,3	12,6	12,6	-2,3
4 min./10 min.	9,2	8,7	8,3	8,7	8,7	8,8	8,8	9,5	10,2	10,2	3,3
4 min./24 timer	6,4	6,1	5,8	6,5	6,4	6,8	6,6	6,5	7,6	7,6	-4,5
Trykkfasthet (KPa)											
(  )	116	111	112	118	132	124	150	133	180	149	150
(⊥)	68	70	73	85	84	81	73	74	95	85	-
K-faktor (mW/MK)											
(  )	20,3	22,3	22,5	21,1	21,1	22,8	21,0	24,4	21,5	24,1	-
(⊥)	18,3	19,8	20,3	18,9	19,3	21,2	19,4	22,5	18,4	21,2	21,6

\* Ikke eksempel på oppfinnelsen

|| parallell med heve-retningen

⊥ loddrett på heve-retningen

178502

Høyde/vekt-målingene og dataene for densitetfordeling er oppnådd ved anvendelse av en form på 200 x 4 x 6 cm som er foroppvarmet til 45°C. Jo større høyde/vekt-verdien er, desto bedre er flytingen til reaksjonssystemet. Densitetfordelingen er en statistisk analyse av skumdensiteten som oppnås når formen er overpakket med 10%. Jo lavere verdi desto mindre er avviket i total skumdensitet.

Ekspansjon etter form-uttak måles i millimeter i retningen parallelt med heve-retningen på 20 x 20 x 20 cm skumterninger, støpt til en total densitet på ca. 30 kg/m<sup>3</sup>. Ekspansjonen iakttas etter en herdetid på 10 minutter og så etter 24 timer, hvorved en overflate av formen innledningsvis er åpent etter herding i 3 eller 4 minutter. Lavere verdier for ekspansjon viser forbedret ytelse etter form-uttak. Trykkfastheter måles i retninger parallell med hevningen og loddrett på hevningen ved anvendelse av 5 x 5 x 5 cm terninger oppnådd fra kjernen av de større støpte terninger.

K-faktor måles på støpt skum, med en total densitet på ca. 30 kg/m<sup>3</sup>, skåret til tilnærmet 2,5 x 18 x 18 cm. K-faktor-ytelsen iakttas i retninger både loddrett på og parallelt med heve-retningen. Det anvendes et analyseapparat for varmeledning, Anacon Model 88, med kald- og varm-plate-temperaturer på 10,2 og 37,8°C.

#### Eksempler 8 og 9

Stivt polyuretanskum som ikke inneholder noen "harde" CFC-forbindelser fremstilles som i eksemplene 1 til 7 i samsvar med de sammensetninger som er angitt i tabell III. Skum-egenskapene er vist i tabell IV.

B.A. - III er diklortrifluoretan (R-123), kokepunkt 300,1K

B.A. - IV er diklorfluoretan (R-141b), kokepunkt 305K

B.A. - II som for eksemplene 1-6

Kokepunkt-forhold: B.A. - III/B.A. - II er 1,138

B.A. - IV/B.A. - II er 1,156

Tabell III (Eksempler 8 og 9)

	<u>8</u>	<u>9</u>
Polyol A* (deler)	98,2	98,2
B.A. - III deler (mol %)	20,5 (50%)	-
B.A. - IV	-	15,2 (50%)
B.A. - II	13,4 (50%)	13,1 (50%)
Totalt vann (deler)	1,8	1,8
Isocyanat** (deler)	142,1	142,1
% R-11 reduksjon over den i prøve A	100%	100%

Polyol A\* - en polyol-sammensetning inneholdende propoksyliert sukrose, glycerol og etylendiamin-polyoler, gjennomsnittlig funksjonalitet 4,0, hydroksyltall 460. Polyol-sammensetningen er tilgjengelig i handelen som VORANOL RST, som selges av The Dow Chemical Company og inneholder 1,8 deler vann, som angitt separat i denne tabell.

\*\* Et urensset polyfenyl-polymetylen-polyisocyanat, gjennomsnittlig funksjonalitet 2,7, gjennomsnittlig NCO-ekvivalentvekt 137.

Tabell IV (Eksempler 8 og 9)

	<u>8</u>	<u>9</u>
Skum-cellegass- blanding (mol%)		
B.A. - III	36,4	-
B.A. - IV	-	36,1
B.A. - II	36,4	36,1
CO <sub>2</sub>	27,1	27,7
Reaktivitet (sek.)		
kremtid	6	6
geltid	84	74
tid fri for klebrighet	102	95
Densitet (fri heving)	22,4	23,1
kg/m <sup>3</sup>		
Densitetsfordeling	1,24	0,79
Høyde/vekt cm/g	1,05	1,15
Ekspansjon eller form-uttak		
(mm) 3 min./10 min.	3,2	8,2
3 min./24 timer	1,7	5,1
4 min./10 min.	1,5	6,8
4 min./24 timer	0,1	3,9
Trykkfasthet (KPa)		
(∥)	115	121
(⊥)	71	60
K-faktor (mW/MK)		
(∥)	25,7	23,8
(⊥)	22,2	20,8

∥ - parallell med heve-retningen

⊥ - lodrett på heve-retningen

Dimensjonsstabiliteten for prøvene 1 til 8 og A til D iakttas på skum fremstilt under forhold med fri heving. Dimensjonsstabiliteten iakttas ved -30 til +110°C.

Tabell V viser den iakttatte dimensjonsstabilitet ved -30°C, og tabell VI ved +110°C. De angitte tall er de totale prosentvise volumforandringer for terninger med dimensjonene 5 x 5 x 5 som er tatt fra midten av en fritt-hevende skumterning med dimensjonene 20 x 20 x 20.

Tabell V (dimensjonsstabilitet ved -30°C)  
 (% volumforandring for prøvene 1-9 og A-D)

<u>Dager</u>	<u>A*</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>B*</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>C*</u>	<u>5</u>	<u>D*</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	-3,1	-0,2	+1,5	-2,7	+0,8	-0,2	-6,2	-6,7	-49,7	-37,4	-0,1	+0,3	+0,4
8	-18,5	-1,8	0	-23,4	-4,2	-1,0	-26,6	-17,0	-51,9	-36,3	0	+0,2	+0,2
15	-33,9	-5,9	-0,6	-30,4	-10,6	-1,6	-31,4	-22,7	-43,9	-36,5	-0,3	0**	+0,8**
29	-25,2	-17,0	-1,6	-42,4	-26,6	-2,0	-37,4	-31,7	-50,3	-38,2	-	+0,6	-0,2

\* Ikke eksempel på oppfinnelsen

\*\* Dimensjonsstabilitet iaktatt etter 12 dager

178502

Tabell VI (dimensjonsstabilitet ved +110°C)  
 (% volumforandring for prøvene 1-9 og A-D)

<u>Dager</u>	<u>A*</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>B*</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>C*</u>	<u>5</u>	<u>D*</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	+2,0	+1,4	+1,4	+0,4	+0,5	+0,2	-1,2	-3,1	+6,6	+4,8	+0,5	0	+1,6
8	+4,4	+1,0	+3,2	+1,8	+1,6	+1,1	+0,4	-2,6	+14,0	+10,0	+1,8	+2,3	+3,3
15	+5,6	+5,1	+5,8	+4,5	+2,6	+4,1	+4,0	+4,6	+14,0	+11,5	+1,6	+3,3**	+5,6**
29	+8,7	+7,4	+6,8	+5,3	+5,0	+4,3	+3,1	+5,7	+16,7	+10,4	-	+6,5	+7,4

\* Ikke eksempel på oppfinnelsen

\*\* Dimensjonsstabilitet iaktatt etter 12 dager

Som det kan ses av dataene i tabellene II og IV, kan det fremstilles skum med godtagbare fysikalske egenskaper i henhold til denne oppfinnelse.

Tabellene V og VI illustrerer den sterkt forbedrede dimensjonsstabilitet som oppnås for skum fremstilt i henhold til denne oppfinnelse. Spesielt tydelig vises dimensjonsstabiliteten for prøvene 2, 4, 8 og 9 ved  $-30^{\circ}\text{C}$  i forhold til for sammenligningsprøvene A og B, kombinert med den betydelige eller fullstendige reduksjon av innholdet av "harde" CFC-forbindelser i skummet.

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

1. Stivt, polyisocyanat-basert skum med lukkede celler, fremstilt ved å omsette et organisk polyisocyanat med en aktivt hydrogen-holdig forbindelse i nærvær av vann og et esemiddel, k a r a k t e r i s e r t v e d at det resulterende skum inne i sine celler inneholder en gassformig blanding som, basert på molmengder av tilstedeværende komponenter (a) og (b), inneholder:
  - (a) fra 30 til 85 mol% av en blanding som inneholder, basert på de tilstedeværende komponenter (i) og (ii),
    - (i) fra 40 til 95 mol%, av en halogenkarbon-forbindelse med et kokepunkt på minst 283K og som omfatter triklorfluorometan (R-11), diklortrifluoretan (R-123), trifluorklorometan (R-133) eller fluordikloretan (R-141b), og
    - (ii) fra 5 til 60 mol% av en halogenkarbon-forbindelse med et kokepunkt på fra 235 til 266K og som omfatter klorfluorometan (R-31), bromdifluormetan (R-22b1), klortetrafluoretan (R-124 eller isomer 124a), klordifluoretan (R-142b) eller blandinger derav, hvor forholdet mellom kokepunktene for komponent (i) og komponent (ii) er fra 1,06:1 til 1,20:1, og hvor blandingen er fri for enhver forbindelse som har et kokepunkt på 338K eller høyere, og
  - (b) fra 15 til 70 mol% karbondioksyd.

2. Fremgangsmåte for fremstilling av et stivt, polyisocyanat-basert skum med lukkede celler som angitt i krav 1, som omfatter å omsette et organisk polyisocyanat med en forbindelse som inneholder aktivt hydrogen, i nærvær av vann og et esemiddel, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes vann i en mengde av fra minst 1,8 vektdele pr. 100 vektdele av aktivt hydrogenholdig forbindelse og vann, og ved at esemidlet inneholder, basert på molmengdene av komponentene (a) og (b), som er til stede:

- (a) fra 40 til 95 mol%, av en halogenkarbon-forbindelse med et kokepunkt på minst 283K og som omfatter triklorfluormetan (R-11), diklortrifluoretan (R-123), trifluorkloretan (R-133) eller fluordikloretan (R-141b), og
- (b) fra 5 til 60 mol% av en halogenkarbon-forbindelse med et kokepunkt på fra 235 til 266K og som omfatter klorfluormetan (R-31), bromdifluormetan (R-22b1), klortetrafluoretan (R-124 eller isomer 124a), klordifluoretan (R-142b) eller blandinger derav,

hvor forholdet mellom kokepunktet for en komponent (a) og en komponent (b) er fra 1,06:1 til 1,20:1, og hvor nevnte esemiddel er fritt for enhver organisk forbindelse som har et kokepunkt på 338K eller høyere.

3. Fremgangsmåte i henhold til krav 2,

k a r a k t e r i s e r t v e d at, basert på komponentene (a) og (b), komponent (a) er til stede i en mengde på fra 40 til 80 mol%, og komponent (b) er til stede i en mengde på fra 20 til 60 mol%.

4. Fremgangsmåte i henhold til krav 2,

k a r a k t e r i s e r t v e d at begge komponentene (a) og (b) omfatter et etan-halogenkarbon.

5. Fremgangsmåte i henhold til krav 4,

k a r a k t e r i s e r t v e d at komponent (a) er fluordikloretan (R-141b), diklortrifluoretan (R-123) eller blandinger av slike, og komponent (b) er klordifluoretan (R-142b).

6. Isocyanat-reaktiv blanding som er egnet for fremstilling av et skum som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den inneholder:

- (a) minst én forbindelse som inneholder aktivt hydrogen med en ekvivalentvekt på fra 50 til 700;
- (b) vann, til stede med fra minst 1,8 vektdeler pr. 100 vektdeler av aktivt hydrogenholdig forbindelse og vann; og
- (c) et esemiddel, til stede i en mengde på fra 1 til 30 vekt%, basert på den totale vekt av nærværende forbindelse(r) som inneholder aktivt hydrogen og esemiddel, omfattende, basert på molmengder av komponentene (i) og (ii):
  - (i) fra 40 til 95 mol% av en halogenkarbon-forbindelse med et kokepunkt på minst 283K og som omfatter triklorfluor-  
metan (R-11), diklortrifluoretan (R-123), trifluorklor-  
etan (R-133) eller fluordikloretan (R-141b), og
  - (ii) fra 5 til 60 mol% av en halogenkarbon-forbindelse med et kokepunkt på fra 235 til 266K og som omfatter klorfluor-  
metan (R-31), bromdifluormetan (R-22b1), klortetrafluor-  
etan (R-124 eller isomer 124a), klordifluoretan (R-142b) eller blandinger derav,

hvor forholdet mellom kokepunktene for komponent (i) og komponent (ii) er fra 1,06:1 til 1,20:1, og hvor esemidlet er fritt for enhver organisk forbindelse som har et kokepunkt på 338K eller høyere.