

(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **149635 B**

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 3004/76

(51) Int.Cl.⁴: **C 08 G 18/83**

(22) Indleveringsdag: 02 jul 1976

(41) Alm. tilgængelig: 03 jan 1977

(44) Fremlagt: 18 aug 1986

(86) International ansøgning nr.: —

(30) Prioritet: 02 jul 1975 US 592854

(71) Ansøger: **THE *DOW CHEMICAL COMPANY**; Midland, US.

(72) Opfinder: **Franciszek *Olstowski**; US, **Donald Bob *Parrish**; US.

(74) Fuldmægtig: **Firmaet Chas. Hude**

(54) **Fremgangsmåde til fremstilling af stive cellulære
eller uelastiske ikke-cellulære poly-
urethan/vinylpolymerkompositgenstande**

LN 149635 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af stive cellulære eller uelastiske ikke-cellulære polyurethan/vinylpolymer-kompositgenstande ved (1) at blande en flydende polyol med polyisocyanat, hvor ækvivalentforholdet mellem isocyanat- og hydroxylgrupper er fra 0,8:1 til 1,5:1, med en katalysator til urethandannelse, med en ethylenisk umættet monomer, som har kogepunkt over 80°C, med en katalysator til polymerisering af ethylenisk umættede monomere, eventuelt med et opskummingsmiddel og et cellereguleringsmiddel og eventuelt med op til 50 vægt% af et modificeringsmiddel, der er fri for grupper, som er reaktionsdygtige med polyolen, polyisocyanatet og den ethylenisk umættede monomer, (2) hælde reaktionsblandingen i en form og lade den reagere og størkne og (3) udtage de

fremkomne genstande af formen.

Fra beskrivelsen til GB patent nr. 1.308.637 kendes en fremgangsmåde af den ovennævnte art, ved hvilken der fremstilles opskummede genstande, der har massive overflader og en rumvægt, der aftager fra overfladen mod midten, hvilket skyldes en temperaturgradient i formen, idet denne holdes ved en temperatur, der er mindst 20°C lavere end den maksimale temperatur, der forekommer i reaktionsmassen. Imodsetning hertil fremstilles ifølge opfindelsen ikke-cellulære polyurethan/vinylpolymer-kompositgenstande, der har en rumvægt på mindst 1 g pr. cm³ og en forlængelse på mindre end 100%, og stive cellulære polyurethan/vinylpolymerkomposit-genstande, der har i hovedsagen ensartede celler og en rumvægt mindre end 1 g pr. cm³, fortrinsvis fra 0,025 til 0,08 g pr. cm³.

Polyurethan/vinylpolymer kompositgenstande har hidtil været fremstillet ved fremgangsmåder, der indebærer lang tid og/eller ydre tilførsel af varme. Fremgangsmåderne, der kan anvendes økonomisk til støbning af formstofgenstande, kræver tider af størrelsesordenen minutter til udtagelse af formen. Den foreliggende opfindelse beskriver en fremgangsmåde, ved hvilken urethanpolymerisationen og vinylpolymerisationen sker i det væsentlige samtidig til dannels af genstande, som kan fjernes fra formen inden for 15 minutter eller mindre, fortrinsvis på mindre end 10 minutter efter den fuldstændige blanding af alle bestanddelene. Det er ikke nødvendigt at forvarme reaktionsdeltagerne eller at udsætte de endelige genstande for varmhærdning, omend en hærdning i nogle tilfælde kan være ønskelig. Efter afkøling af genstanden til stuetemperatur kan den anvendes til det beregnede formål. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er velegnet til hurtig seriefremstilling af stive cellulære genstande eller ikke cellulære uelastomere (forlængelse mindre end 100%) genstande som f. eks. møbelkomponenter, udsmykningsgenstande, rørelementer, maskinkomponenter eller konstruktionsorganer.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at der i trin (1) som polyol anvendes en flydende polyol, der har fra 2 til 8 hydroxylgrupper pr. molekyle og en hydroxylækvivalentvægt fra 30 til 250, og som i alt væsentlig er fri for ethylenisk umættethed, som polyisocyanat anvendes et aromatisk polyisocyanat med et isocyanatækvivalent mindre end 300, og som er i det væsentlige fri for ethylenisk umættethed, eller en forpolymer med endestillede isocyanatgrupper på basis af polyolen og polyisocyanatet indeholdende mindst 15 vægt% isocyanatgrupper, og at der anvendes fra 15 til mindre end 60 vægt% af den ethylenisk

umættede monomer, beregnet på den samlede vægt af polyolen, polyisocyanatet, den ethylenisk umættede monomer, den urethandannende katalysator og katalysatoren til polymerisering af den ethylenisk umættede monomer, og i fald modificeringsmidlet anvendes udgør det tillige med den ethylenisk umættede monomer, mindre end 60 vægt%, beregnet på polyolen, polyisocyanatet, den ethylenisk umættede monomer og modificeringsmiddel, hvorhos katalysatoren til urethandannelse anvendes i en sådan mængde, at varmen produceret af urethanreaktionen vil hæve temperaturen af reaktionsblandingen til over 80°C, når reaktionsdeltagerne ved reaktionens begyndelse har stuetemperatur.

Polyoler, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er væsker, der har fra 2 til 8 hydroxylgrupper pr. molekyle, og som har en hydroxylækvivalentvægt fra 30 til 250, fortrinsvis fra 50 til 200. Polyolerne er i det væsentlige fri for ethylenisk umætning. Polyoler indbefatter f.eks. dem, der er fremstillet ved reaktion af en igangsætter, der har fra 2 til 8 aktive hydrogenatomer, med en vicinal epoxyforbindelse. Egnede igangsætterforbindelser indbefatter f.eks. vand, ethylenglycol, propylenglycol, glycerin, trimethylolpropan, pentaerythrit, sorbit, saccharose, hydroquinon, resorcin, pyrocatechin, bisphenoler, novolakharpikser, ammoniak, ethylendiamin, propylendiamin, 1,6-hexandiamin, diethylenetriamin, triethylentetramin, tetraethylenpentin, aminoethylethanolamin og blandinger deraf. Egnede vicinale epoxyforbindelser indbefatter f.eks. ethylenoxid, 1,2-propylenoxid, 1,2-butylenoxid, 2,3-butylenoxid, epichlorhydrin, epibromhydrin, styrenoxid, butylglycidylether, phenylglycidylether og blandinger deraf.

Polyisocyanater, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er aromatiske polyisocyanater, der har to eller flere isocyanatgrupper pr. molekyle, og som har en isocyanatækvivalentvægt mindre end 300, fortrinsvis mindre end 250. Når polyolen har et gennemsnit på ca. 2 hydroxylgrupper pr. molekyle, har polyisocyanatet et gennemsnit på mindst 2,5 isocyanatgrupper pr. molekyle. Polyisocyanaterne er i det væsentlige fri for ethylenisk umætning og har ingen andre substituent, der kan reagere med polyolen.

Egnede polyisocyanater indbefatter f.eks. 2,4-toluendiisocyanat, 2,6-toluendiisocyanat, p,p'-diphenylmethandiisocyanat, p-phenylen-diisocyanat, hydrogeneret methylen-diphenyldiisocyanat, naphthalen-diisocyanat, dianisidindiisocyanat, polymethylenpolyphenylisocyanat

og blandinger deraf. Faste polyisocyanater anvendes bedst ved at opløse dem i en af de andre anvendte komponenter. For eksempel kan methyldiphenyldiisocyanat opløses i styren, eller bitolyldiisocyanat kan opløses i toluendiisocyanat.

5

Andre organiske polyisocyanater indbefatter f.eks. forpolymere med endestillede isocyanatgrupper fremstillet ved at reagere et overskud af et eller flere af de ovennævnte polyisocyanater med en eller flere af de tidligere beskrevne polyoler. Forpolymere med endestillede isocyanatgrupper skal indeholde mindst 15 vægt% isocyanatgrupper. Hvis koncentrationen af isocyanatgrupperne i den forpolymere ikke er mere end 12 vægt%, vil varmen, der frigøres ved reaktionen mellem polyolen og den forpolymere med endestillet isocyanat, ikke være tilstrækkelig til at hæve temperaturen af reaktionsblandingen til det punkt, hvor der sker kendelig vinylpolymerisation. Hvis der anvendes en forpolymer indeholdende mindre end 12 vægt% isocyanatgrupper, er det fremkomne produkt en geleret urethanpolymer, der har uønskede lave fysiske egenskaber. Det er muligt at hærde disse produkter ved senere længere tids opvarmning til forhøjede temperaturer (d.v.s. ca. 100°C i flere timer). Fremgangsmåden ifølge opfindelsen polymeriserer med godt resultat hurtigt de urethandannende reaktionsdeltagere og vinylkomponenten i hovedsagen samtidigt til dannelselse af støbte materialer med høj styrke og undgår nødvendigheden af yderligere varmebehandling.

Polyolen og polyisocyanatet anvendes i mængdeforhold, der giver et forhold mellem ækvivalenter isocyanat og ækvivalenter hydroxyl fra 0,8:1 til 1,5:1, fortrinsvis fra 0,9:1 til 1,2:1.

25

Katalysatorer til urethandannelse er velkendte. Egnede organometalliske katalysatorer indbefatter f. eks. metalsalte af en carboxylsyre med fra 2 til 20 carbonatomer såsom stannooctoat, dibutyltindilaurat, dibutyltindiacetat, ferriacetylacetonat, blyoctoat, blyoleat, phenylmercuripropionat, blynaphthenat, mangannaphthenat, zinkoctoat, antimonoctoat og blandinger deraf. Egnede aminkatalysatorer indbefatter f. eks. triethylendiamin, triethylamin, tetramethylbutandiamin, N,N-dimethylethanolamin, N-ethylmorpholin, bis(2-dimethylaminoethyl)ether, N-methylmorpholin, N-ethylpiperidin, 1,3-bis(dimethylamino)-2-propanol, N,N,N',N'-tetramethylethyldiamin og blandinger deraf. Egnede alkalimetallalkoxider indbefatter f. eks. lithium-, natrium- og kaliumethoxider, propoxider og butoxi-

35

40

der og alkalimetalsaltene af polyoler. Fortrinsvis er urethankatalysatorerne i væskeform. Forbindelser, som er faste ved stuetemperatur, kan opløses i en egnet væske, der har et kogepunkt over 150°C, som f. eks. dipropylenglycol.

- 5 En effektiv mængde af den organiske metalforbindelse og alkalimetalalkoxiderne er i reglen mindst 0,005% beregnet på den samlede vægt af polyolen, polyisocyanatet, katalysatoren til urethandannelsen, den ethylenisk umættede monomer og katalysatoren til polymerisation af ethylenisk umættede monomere. Fortrinsvis er intervallet fra 0,1
10 til 1%.

- Når alifatiske tertiære aminkatalysatorer anvendes alene, anvendes de i mængder fra 1 til 15 vægt%, fortrinsvis fra 2 til 10 vægt%, beregnet på den samlede vægt af polyolen, polyisocyanatet, katalysatoren til urethandannelse, ethylenisk umættede monomere og katalysatoren til polymerisation af ethylenisk umættede monomere.
15

- Valget af en katalysator og dens koncentration afhænger af polyolen, polyisocyanatet og vinylmonomeren, der anvendes til fremgangsmåden.
20 Når polyolen er en polyol initieret med amin, eller når den ethylenisk umættede monomer indeholder mindst én tertiær amingruppe, kræves ikke en yderligere katalysator til urethandannelse. Den urethandannende katalysator skal anvendes i en sådan mængde, at varmen, der fremkommer ved urethanreaktionen, hæver temperaturen af reaktionsblandingen til over 80°C, når reaktionsdeltagerne fra begyndelsen har stuetemperatur. Lavere katalysatormængder anvendes,
25 hvis reaktionsdeltagerne opvarmes over stuetemperatur.

- Ethylenisk umættede monomere, der anvendes ifølge opfindelsen, har kogepunkter ved standardtryk, der ikke er væsentligt under maksimaltemperaturen af en given reaktionsblanding. Monomere, der har kogepunkter væsentligt under maksimaltemperaturen, er tilbøjelige til at koge bort og/eller bevirke, at genstanden bliver fyldt med bobler i reglen ledsaget af tab af fysiske egenskaber. Kogepunktet
30 af den monomere er over 80°C, fortrinsvis mindst 100°C og især over 120°C. Monomere, der har kogepunkter over 160°C foretrækkes i sammensætninger, der anvender polyoler og polyisocyanater med lav ækvivalentvægt. Monomere, der koger mellem 95 og 160°C, anven-

- des i sammensætninger, der benytter: polyoler med ækvivalentvægte mellem 140 og 250, polyisocyanater, der har ækvivalentvægte på mindst 125, modificerende stoffer eller tertiære aminer som katalysatorer til urethandannelsen. Egnede monomere indbefatter f.eks.
- 5 styren, monochlorstyren, tertiær butylstyren, divinylbenzen, 2-ethylhexylacrylat, butylacrylat, trimethylolpropan trimethacrylat, 1,3-butylenglycoldimethacrylat, vinyltoluen, methylmethacrylat, vinylbenzylchlorid, butylmethacrylat, inden, vinylnaphthalen, vinylcyklohexan, vinylbenzoat, vinylsulfon og blandinger deraf. Mono-
- 10 mere, der ikke kan anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, indbefatter f. eks. vinylether, vinylethylether, vinylidenchlorid, acrylnitril og vinylacetat, da disse har kogepunkter under 80°C.
- 15 Egnede ethylenisk umættede monomere indeholdende en tertiær aminogruppe indbefatter f.eks. tertiær butylaminoethylmetacrylat, N,N-diethylaminoethylacrylat, N,N-diethylaminoethylmethacrylat, N,N-dimethylaminoethylmethacrylat, N-vinylpyrrolidon, 2-N-morpholinoethylacrylat og blandinger deraf. Når ethylenisk umættede monomere
- 20 indeholdende en tertiær aminogruppe anvendes i koncentrationer på mindst 10% beregnet på den samlede vægt af polyolen og polyisocyanatet, kræves der ingen urethankatalysator. En yderligere katalysator kan tilsættes, hvis det ønskes.
- 25 Monomere, som er flydende ved stuetemperatur, foretrækkes. Monomere, som er fast ved stuetemperatur, kan anvendes, hvis de er opløst i en flydende monomer eller en af de andre komponenter af reaktionsblandingen til dannelse af en flydende blanding. Som eksempel kan vinylnaphthalen opløses i styrenmonomer.
- 30 Koncentrationen af monomer i reaktionsblandingen ligger fra 15 vægt% til mindre end 60 vægt%, fortrinsvis fra 20 vægt% til mindre end 50 vægt%, beregnet på de samlede vægte af polyolen, polyisocyanatet, den urethandannende katalysator, den ethylenisk umættede monomer og
- 35 katalysatoren til polymerisering af ethylenisk umættet monomer. Der iagttages intet væsentligt bidrag af vinylpolymeren i genstande fremstillet af sammensætninger indeholdende væsentligt mindre end 15 vægt% af den tilsvarende vinylmonomer. Når vinylmonomeren forøges ud over 60 vægt%, forhindrer den varmeoptagende virkning af
- 40 den monomere og den fremkomne polymer temperaturen af reaktions-

blandingen i at nå den nødvendige temperatur til i hovedsagen samtidig monomerpolymerisation og polyurethandannelse. Som følge heraf er det almindelige resultat, at der er en adskillelse af den flydende vinylmonomer fra den således dannede faste urethanpolymer.

5

Katalysatorer, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen til polymerisation af ethylenisk umættede monomere, er katalysatorer af den frie radikaltype eller igangsættere såsom f.eks. tertiær butylperbenzoat, tertiær butylperacetat, 2,5-dimethylhexandiperoxy-2-ethylhexoat, bis(4-tert-butylcyklohexyl)peroxydicarbonat, tert-butylperoxyisopropylcarbonat, azobisisobutyronitril og 2,2'-azobis-(2,4-dimethylvaleronitril).

10

Andre egnede vinylkatalysatorer indbefatter f.eks. benzoylperoxid, methylethylketonperoxid, cumenperoxid og tertiær butylperoxy-pivalat. I almindelighed foretrækkes katalysatorer i den førstnævnte gruppe, da de giver kompositgenstande, som har større hårdhed og stivhed, eller giver en mere ønskelig farve i den støbte harpiks.

15

En effektiv mængde katalysator til polymerisation af ethylenisk umættede monomere ligger fra 0,05 vægt% til 5 vægt%, fortrinsvis fra 0,1 vægt% til 1 vægt%, beregnet på den samlede vægt af polyolen, polyisocyanatet, katalysatoren til urethandannelse, ethylenisk umættet monomer og katalysatoren til polymerisation af ethylenisk umættede monomere. Hvis der anvendes utilstrækkelig katalysator til at polymerisere den ethylenisk umættede monomer, er det fremkomne produkt en med monomer plastificeret urethanharpiks og ikke den ønskede komposit af en vinylpolymer og en urethanpolymer.

25

Hvis det ønskes, kan reaktionsblandingen indeholde op til 50 vægt% beregnet på summen af vægtene af alle komponenterne i blandingen af et modificerende stof, der er fri for grupper, som er reaktionsdygtige med polyolen, polyisocyanatet eller den ethylenisk umættede monomer. Når reaktionsblandingen indeholder et ikke-adduktdannet aromatisk polyisocyanat, en ethylenisk umættet monomer med et kogepunkt mellem 80 og 160°C og en organometallisk katalysator som katalysator til urethandannelsen, og summen af ækvivalentvægten af polyolen og polyisocyanatet er mindre end 250, anvendes et modificerende stof i en mængde på mindst 10 vægt% af den samlede reaktionsblanding, fortrinsvis fra 15 vægt% til 35 vægt%. Det modificerende

35

40

stof forhindrer ukontrolleret kvældning, revnedannelse og/eller forvridning af den fremkomne genstand. I tilfælde, hvor et modificerende stof ikke er nødvendigt, kan et sådant anvendes til at modificere de kemiske og/eller fysiske egenskaber af de fremkomne genstande. Den samlede mængde ethylenisk umættet monomer og modificerende stof må være mindre end 60 vægt% beregnet på den samlede vægt af polyolen, polyisocyanatet, den ethylenisk umættede monomer og det modificerende stof. Grunden til den øvre grænse for kombinationen er den samme som for den øvre grænse for den ethylenisk umættede monomer, når den anvendes uden et modificerende stof.

Stoffer, der hensigtsmæssigt anvendes som modificerende stoffer ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er velkendte. Disse stoffer indbefatter f.eks. flydende forbindelser, der har kogepunkter ved 760 mm tryk på mindst 150°C, og faste stoffer, der har overfladearealer mindre end 0,8 m² pr. g, en sådan partikelstørrelse, at det faste stof vil gå gennem en 6,34 mm² åbning, er i hovedsagen fri for absorberet eller okkluderet vand og ikke dekomponerer ved den maksimale temperatur, der udvikles af den urethandannende reaktion. Sådanne flydende og faste modificerende stoffer er beskrevet i amerikansk patent nr. 3.773.697. Indbefattet som egnede faste modificerende stoffer er også vævede og filtrede materialer, hvori de enkelte fibre, hvoraf materialerne er fremstillet, har et overfladeareal mindre end 0,8 m² pr. g, og som kan gå gennem en 6,34 mm² åbning.

Nyttige som modificerende stoffer er også polymere af en eller flere ethylenisk umættede monomere. De polymere har: en sådan molekylvægt, at den polymere har et smelteindeks bestemt med en 0,5 mm åbning under anvendelse af et stempel på 2160 g ved 80°C på fra 1 til 250 dg pr. minut, en opløselighedsparameter på mindst 8 kalorie^{1/2} pr. cm³ ^{1/2} ved 25°C og en varmfylde på mindst 0,35 kalorier pr. g pr. °C. Blandinger af de ovenfor beskrevne modificerende stoffer kan også anvendes. Når polymere af en eller flere ethylenisk umættede monomere som ovenfor beskrevet anvendes som modificerende stoffer, anvendes de i mængder op til 20 vægt% beregnet på de forenede vægte af polyolen, polyisocyanatet og det modificerende stof.

Opuskunningsmidler, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen for at fremstille stive celleformede polyurethan/vinylpolymer kompositgenstande, er velkendte. Egnede lavtkogende fordampelige organiske væsker, som har kogepunkter under maksimaltemperaturen for reaktionsblandingen, indbefatter f. eks. methylenchlorid, tri-
5 chlormonofluormethan, 1,2-dibromtetrafluorethan, 1,1,1-trichlor-trifluorethan, acetone, 1,1,1-trichlorethan og blandinger deraf. Stoffer, der er egnede som opuskunningsmidler, der dekomponerer termisk til frigivelse af carbondioxid eller vanddamp ved temperaturer
10 som den reagerende blanding når, indbefatter f. eks. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4HCO_3 og blandinger deraf. Uorganiske metalhydrater, der er egnede som opuskunningsmidler, er beskrevet i amerikansk patent nr. 3.751.392.

15 Faste partikelformede stoffer, der er egnede som opuskunningsmidler, er beskrevet i amerikansk patent nr. 1.753.933. Vand anvendes også som opuskunningsmiddel i den reagerende blanding.

Cellereguleringsmidler, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen for at fremstille stive celleformede polyurethan/vinylpolymer kompositgenstande, er velkendte. Egnede cellereguleringsmidler indbefatter f. eks. siliconeolier. Når uorganiske metalhydrater og faste partikelformede stoffer anvendes som opuskunningsmidler, kræves der ikke cellereguleringsmidler.

25 Forme, der anvendes til fremgangsmåden ifølge opfindelsen, må kunne modstå maksimaltemperaturen af reaktionsblandingen og være ureaktionsdygtige eller uopløselige i berøring med den flydende blanding. Egnede forme fremstilles af stoffer som f. eks. polyethylen, polypropylen, polyethylenterephthalat, siliconeelastomere og metaller
30 såsom aluminium, kobber eller legeringer såsom messing eller rustfrit stål. For at forhindre den størknende masse i at klæbe til formoverfladen kan det være nødvendigt at belægge formoverfladen på forhånd med en film af en kulbrinteovoks, et polysiloxanpræparat eller et polytetrafluorethylenpræparat eller anvende et indre formfrigørelsesmiddel i materialet. Det foretrækkes, at de anvendte
35 forme har lav varmeledningsevne og/eller har lav varmekapacitet sammenlignet med massen af den væske, som hældes i formene. Det foretrækkes, at de anvendte forme har forholdsvis tynde vægge, især
40 de forme, der fremstilles af metaller, som har høj varmeledningsevne.

I de tilfælde, hvor der anvendes tykvægede metalforme med høj varmeledningsevne, kan formene opvarmes til over omgivelsernes temperatur op til 75°C for at undgå den varmeoptagende virkning, som kunne forhindre, at en reaktionsblanding nåede og oversteg ca. 80°C , som er den temperatur, der kræves til samtidig polymerisation af vinylmonomeren og urethanpolymerisationen.

Den tykkelse, hvori støbte dele kan fremstilles ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, afhænger i almindelighed af tre faktorer:

10

- (a) kogepunktet af den ethylenisk umættede monomer
- (b) ækvivalentvægtene af polyolen og polyisocyanatkomponenterne
- (c) katalysatorkoncentrationen.

Kvældning eller revnedannelse af de støbte dele kan ske, når der anvendes lavtkogende monomere til støbte dele fra 2,5 cm til flere centimeter. Til disse tykkere støbninger foretrækkes monomere, der har kogepunkter fra 150 til 250°C eller derover.

20

Eksempler og sammenlignende forsøg

I de følgende eksempler og sammenlignende forsøg blev reaktionsblandingerne fremstillet i to forskellige tilsætningsrækkefølger. Ved den første tilsætningsrækkefølge blev polyolen, polyisocyanatet, den ethylenisk umættede monomer og katalysatoren til polymerisering af den umættede monomer alle grundigt sammenblandet. Derefter blev katalysatoren til urethandannelse tilsat, og hele sammensætningen blev blandet. Den anden rækkefølge blev anvendt, hvis katalysatoren til urethandannelsen var en del af polyolen eller den ethylenisk umættede monomer. I den anden rækkefølge blev polyolen, den ethylenisk umættede monomer og katalysatoren til polymerisation af den ethylenisk umættede monomer grundigt sammenblandet. Derefter blev polyisocyanatet tilsat, og hele sammensætningen blev blandet. Efter den endelige blanding blev reaktionsblandingen hældt i en form, fik lov at reagere og størkne og blev så udtaget af formen.

25

30

35

Følgende komponenter blev anvendt i eksemplerne og de sammenlignende forsøg:

- 5 Polyol A var et addukt af glycerin og propylenoxid med en hydroxyl-ækvivalentvægt på 87.
- Polyol B var et addukt af saccharose og propylenoxid med en hydroxylækvivalentvægt på 161.
- 10 Polyol D var dipropylenglycol med en hydroxylækvivalentvægt på 67.
- Polyol E var et addukt af glycerin og propylenoxid med en hydroxyl-ækvivalent på 500.
- 15 Polyisocyanat A var en 80/20 blanding efter vægt af 2,4/2,6-toluen-diisocyanat med en isocyanatækvivalentvægt på 87.
- Polyisocyanat B var en forpolymer af polyol A og polyisocyanat A med 31 vægt% frie isocyanatgrupper og en isocyanatækvivalentvægt på 131.
- 20
- Polyisocyanat C var et polymethylenpolyphenylisocyanat med en gennemsnitlig funktionalitet på 2,7 og en isocyanatækvivalentvægt på 134.
- 25
- Polyisocyanat E var en forpolymer af polyisocyanat A og en polyoxyethylen glycol med en gennemsnitsmolekylvægt på 400, hvilken forpolymer havde 12 vægt% frie isocyanatgrupper og en isocyanatækvivalentvægt på 340.
- 30
- Urethankatalysator A er blyoctoat indeholdende 24 vægt% bly
- Urethankatalysator B er dibutyltindilaurat.
- 35
- Urethankatalysator C er en 33% opløsning af triethylendiamin i di-propylenglycol.
- Ethylenisk umættet monomer A er styren med et kogepunkt på 145°C ved 760 mm tryk.
- 40

- Ethylenisk umættet monomer D er vinyltoluen med et kogepunkt på 167°C ved 760 mm tryk.
- 5 Ethylenisk umættet monomer E er 1,3-butylenglykoldimethacrylat med et kogepunkt på 150°C ved 60 mm tryk.
- 10 Ethylenisk umættet monomer F er N,N-dimethylaminoethylmethacrylat med et kogepunkt fra 62 til 65°C ved 6mm tryk, og et kogepunkt på 76°C ved 13 mm Hg.
- Ethylenisk umættet monomer G er vinylacetat med kogepunkt på 73°C ved 760 mm tryk.
- 15 Ethylenisk umættet monomer H er 2-ethylhexylacrylat med et kogepunkt på 214-218°C ved 760 mm Hg.
- Monomer polymerisationskatalysator A er tertiær butylperbenzoat.
- 20 Monomer polymerisationskatalysator B er tertiær butylperoxyisopropylcarbonat.
- Monomer polymerisationskatalysator C er azobisisobutyronitril.
- 25 Modificerende stof A er triethylbenzen med et kogepunkt på 216°C ved 760 mm tryk.
- 30 Modificerende stof B er pulveriseret polypropylen med et overfladeareal på 0,3 m²/g og en sådan partikelstørrelse, at pulveret passerer gennem en 6,34 mm² åbning.
- 35 Modificerende stof D er en copolymer fremstillet af ethylen og vinylacetat i vægtforholdet 56/44 med en opløselighedsparameter på 8,5 kalorier^{1/2} pr. cm³ ^{1/2}, et smelteindeks på 13 og en varmeyfylde på 0,4 kalorier/g/°C.

Opkumningsmiddel A er pulveriseret epsomsalt, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Opkumningsmiddel B er trichlormonofluormethan.

5 Opkumningsmiddel C er vand.

Cellereguleringsmiddel A er en siliconeolie, der findes i handelen fra Dow Corning Corporation som DC193.

10 Form A er en bakke fremstillet af "Mylar" polyester.

Form B er en 0,9 liter papirkarton.

Form C er en 1,9 liter papirkarton.

15 Eksempel 1 til 8

Reaktionsblandingerne og de fysiske egenskaber i eksempel 1 til 8 er vist i tabel 1.

Tabel I

Eks.	Polyol	Polyisocyanat	Urethan katalysator	Monomer	Monomer katalysator	Opskum- nings- middel	Celleregu- lerings- middel	Modifi- cerings- middel
1	23 g D	45 g C	1,14 g A	50 g D	0,6 g A	-	-	-
2	50 g A	50 g A	1,14 g A	25 g A	1 g A	-	-	25 g A
3	50 g A	50 g A	1,14 g A	50 g A	1 g A	-	-	50 g B
4	60 g B	30 g A	Monomer F	30 g E 30 g F	1 g B	-	-	-
5	30 g A	30 g A	0,57 g A	30 g A	0,5 g A	-	-	10 g D
6	40 g A	40 g A	0,29 g A	60 g A	1 g A	20 g A	2 g A	-
7	40 g A	40 g A	0,2 g A	60 g D	0,5 g C	5 g B	7 g A	-
8	30 g A	60 g A	0,4 g B og 0,5 g C	60 g A	0,4 g C	2,5 g C	2 g A	-

Eks.	NCO:OH	Form	Tid til størkning	Tid til udtagelse	Rumvægt	Trækstyrke	Forlængelse	Maksimal reak- tionstemperatur
1	1:1	A	60 sek.	5 min.	>1 g/cm ³	336 kg/cm ²	5%	>120°C
2	1:1	A	60 sek.	4 min.	>1 g/cm ³	414 kg/cm ²	20%	>100°C
3	1:1	A	60 sek.	9 min.	>1 g/cm ³	382 kg/cm ²	8%	>80°C
4	0,92:1	A	60 sek.	4 min.	>1 g/cm ³	-	-	>120°C
5	1:1	A	60 sek.	4 min.	>1 g/cm ³	-	-	>140°C
6	1:1	B	120 sek. ⁺	10 min.	0,21 g/cm ³	-	-	>120°C
7	1:1	B	120 sek. ⁺	6 min.	0,26 g/cm ³	-	-	>120°C
8	1,21:1	C	120 sek. ⁺⁺	10 min.	0,03 g/cm ³	-	-	>120°C

+ Tid til klæbefri tilstand i fuldeste omfang

++ Tid til stigning i fuldeste omfang.

Sammenlignende forsøg A til E

5 Sammenlignende forsøg A viser, at anvendelse af en polyisocyanat-komponent, der har en isocyanatækvivalentvægt over 300 eller en procent frit isocyanat under 15, resulterer i et produkt med dårlige fysiske egenskaber.

10 Sammenlignende forsøg B viser, at anvendelse af en polyolkomponent, der har en hydroxylækvivalentvægt over 250, resulterer i et produkt med dårlige fysiske egenskaber. Produktet var meget bøjeligt, meget blødt og lidt klæbrigt.

15 Sammenlignende forsøg C viser, at anvendelse af en ethylenisk umættet monomer, der har et kogepunkt under 80°C , resulterer i et produkt, der har dårlige fysiske egenskaber.

20 Sammenlignende forsøg D viser, at anvendelse af mere end 60 vægt% ethylenisk umættet monomer resulterer i en utilstrækkelig temperaturstigning til samtidig at polymerisere den monomere sammen med urethanpolymerisationen. Dette forsøg resulterede i en faseadskillelse.

25 Sammenlignende forsøg E, der er et modstykke til eks. 2, viser, at et produkt med dårlige fysiske egenskaber fremkommer, hvis der ikke anvendes noget modificerende stof, når summen af hydroxyl-ækvivalentvægten af polyolen og isocyanat-ækvivalentvægten af polyisocyanatet er væsentligt mindre end 250 ($87 + 87 = 174$), og kogepunktet af den ethylenisk umættede monomer er mellem 80 og 160°C (monomer A har kp. 145°C).

30 Reaktionsblandingerne og de fysiske egenskaber i de sammenlignende forsøg A til E er vist i tabel II.

Tabel II

Sammen- lignende forsøg	Polyol	Polyiso- cyanat	Urethan katalysator	Monomer	Monomer katalysator	Modifi- cerings- middel	NCO:OH	Form
A	30 g A	110 g E	1,43 g A	30 g A	1 g B	-	0,94:1	A
B	50 g E	13,5 g C	0,6 g A	25 g D	0,6 g A	-	1:1	A
C	50 g A	75 g B	1,14 g A	50 g G	1 g A	-	1:1	A
D	20 g A	20 g A	1,14 g A	80 g H	1 g A	-	1:1	A
E	50 g A	50 g A	1,14 g A	50 g A	1 g A	-	1:1	A

Tabel II (forts.)

Sammen- lignende forsøg	Tid til størkning	Tid til udtagelse af form	Rumvægt	Trækstyrke	Forlængelse	Maksimal reaktionstemperatur
A	3 min.	8 min.	-	21 kg/cm ²	196%	74°C
B	4 min.	24 timer	>1 g/cm ³	23 kg/cm ²	20%	<50°C
C	1 min. Æ	-	-	-	-	-
D	ÆÆ	-	-	-	-	-
E	30 sek. ÆÆÆ	-	0,2 g/cm ³	-	-	-

17

Æ Blandingen boblede, udsendte dampe og størknede til en revnet, boblefyldt forvrænget masse
 ÆÆ Skilte i to faser på ca. 2,5 min. efter katalysatortilsætning. Topfasen var et 2-ethyl-
 hexylacrylat. Den nedre fase var en kvarklignende uigennemsigtig masse.
 ÆÆÆ Produktet var kvældet, forvrænget og udviklede brud.

P a t e n t k r a v .

Fremgangsmåde til fremstilling af stive cellulære eller uelastiske ikke-cellulære polyurethan/vinylpolymer-kompositgenstande ved

- (1) at blande en flydende polyol med polyisocyanat, hvor ækvivalentforholdet mellem isocyanat- og hydroxylgrupper er fra 0,8:1 til 1,5:1, med en katalysator til urethandannelse, med en ethylenisk umættet monomer, som har kogepunkt over 80°C, med en katalysator til polymerisering af ethylenisk umættede monomere, eventuelt med et opskummingsmiddel og et cellereguleringsmiddel og eventuelt med op til 50 vægt% af et modificeringsmiddel, der er fri for grupper, som er reaktionsdygtige med polyolen, polyisocyanatet og den ethylenisk umættede monomer,
- (2) hælde reaktionsblandingen i en form og lade den reagere og størkne og
- (3) udtage de fremkomne genstande af formen,
- k e n d e t e g n e t ved, at der i trin (1) som polyol anvendes en flydende polyol, der har fra 2 til 8 hydroxylgrupper pr. molekyle og en hydroxyl-ækvivalentvægt fra 30 til 250, og som i alt væsentligt er fri for ethylenisk umættethed, som polyisocyanat anvendes et aromatisk polyisocyanat med et isocyanatækvivalent mindre end 300, og som er i det væsentlige fri for ethylenisk umættethed, eller en forpolymer med endestillede isocyanatgrupper på basis af polyolen og polyisocyanatet indeholdende mindst 15 vægt% isocyanatgrupper, og at der anvendes fra 15 til mindre end 60 vægt% af den ethylenisk umættede monomer, beregnet på den samlede vægt af polyolen, polyisocyanatet, den ethylenisk umættede monomer, den urethandannende katalysator og katalysatoren til polymerisering af den ethylenisk umættede monomer, og i fald modificeringsmidlet anvendes udgør det tillige med den ethylenisk umættede monomer mindre end 60 vægt%, beregnet på polyolen, polyisocyanatet, den ethylenisk umættede monomer og modificeringsmiddel, hvorhos katalysatoren til urethandannelse anvendes i en sådan mængde, at varmen produceret af urethanreaktionen vil have temperaturen af reaktionsblandingen til over 80°C, når reaktionsdeltagerne ved reaktionens begyndelse har stuetemperatur.

Fremdragne publikationer:

GB patent nr. 1308637.