

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT (11) 149455 B



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 0721/82

(51) Int.Cl.⁴: C 08 G 18/14

(22) Indleveringsdag: 19 feb 1982

(41) Alm. tilgængelig: 21 aug 1982

(44) Fremlagt: 16 jun 1986

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 20 feb 1981 DE 3106246

(71) Ansøger: *CPC INTERNATIONAL INC.; Englewood Cliffs, US.

(72) Opfinder: Helmut *Koch; DE, Frank *Krause; DE.

(74) Fuldmægtig: Patentbureauet Hofman-Bang & Boutard

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af med stivelse
forstrakte stive polyurethanskum

(57) Sammendrag:

721-82

I en støbemasse for med stivelse forstrakte stive polyurethanskum består stivelsefyldstofkomponenten i det mindste delvis af kvældestivelse, som er i det væsentlige fri for partikler med en diameter på mere end 3 mm og har et vandindhold på højst 15 vægt-%. Anvendelsen af kvældestivelse medfører, at der ved opskumning og udhærdning af støbemassen opnås polyurethanskum med et yderst ringe udhærdningssvind og med lavere lineær varmeudvidelseskoefficient end tilsvarende uforstrakte og med kornformig stivelse forstrakte polyurethanskum. Desuden er forringelsen af elasticitetsmodulet og dermed af rivespændingen og riveudvidelsen i forhold til et tilsvarende ikke-forstrakt polyurethanskum betydeligt mindre end ved de med kornformig stivelse forstrakte polyurethanskum.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af med stivelse forstrakte stive polyurethanskum, især stive integrale polyurethanskum, hvorved polyol- og polyisocyanat-komponenter, der konventionelt anvendes ved produktionen af stive polyurethanskum, blandes med et stivelsefyldstof, og blandingen får lov at reagere under opskumnings- og hærdningsbetingelser.

Formstoffer tilsættes som bekendt ofte fyldstoffer, hvormed formålet som regel i første række er at opnå en prisbesparelse under videst mulig opretholdelse og/eller endog forbedring af basisformstoffets ønskede anvendelsestekniske egenskaber.

Polyurethanskum udviser en række fremragende egenskaber og har derfor trods deres relativt høje pris fundet udbredt anvendelse. Selvfølgelig blev det også allerede forsøgt at forstrække dem eller gøre dem billigere ved tilsætning af fyldstoffer, hvortil der blev anbefalet en række organiske og uorganiske fyldstoffer, blandt andet også fortørret meget fint formalet nativ stivelse (Rigid Urethane Foam Extended With Starch, Bennett-Otey-Mehltretter, J. Cellular Plastics, (1967), side 369 ff; DE offentliggørelsesskrift nr. 25 37 859).

Med disse kendte fyldstoffer opnås ganske vist let en mere eller mindre betydelig prissænkning, men denne må i reglen købes med en drastisk forringelse af vigtige anvendelsestekniske egenskaber.

EP offentliggørelsesskrift nr. 3161 angår en fremgangsmåde til fremstilling af med stivelse forstrakte polyurethanskum af alle typer (se krav 1 i kombination med side 1, sidste afsnit, i beskrivelsen til EP 3161) og beskæftiger sig med forbedring af deres utilfredsstilende tekniske egenskaber (se side 2, andet afsnit).

Forbedringen opnås ved den foreslåede anvendelse af såkaldte "stabiliserede stivelser", dvs. ifølge hovedkravet tilsætning af

- 5 a) blandinger af enhver stivelse med visse antioxidanter eller
- 5 b) stivelser, som er blevet befriet for oxiderbare eller oxiderede materialer ved en forbehandling, og hvori formalet stivelse er et foretrukket materiale. Altså nævnes stive polyurethanskum i dette skrift blot i den almene liste over polyurethanskum, som kommer
- 10 i betragtning. Desuden kan det konkluderes fra side 2, andet og tredje afsnit, i kombination med krav 2, at det er obligatorisk at underkaste den "stabiliserede stivelse" en tørringsproces.

- 15 Eksemplerne i EP 3161 belyser udelukkende fremstillingen af fleksible og stærkt eftergivende skum, og forsøgene viser, at med disse typer af polyurethanskum giver forgelatineret (kvældet) stivelse, hvis den er ubehandlet, ikke nyttige resultater. Endvidere foretrækkes "stabiliserede stivelser" af type (a) i EP 3161 af økonomiske
- 20 grunde for dem af type (b) (se side 9, linie 20 - 21).

- Opfindelsens formål er at angive en fremgangsmåde til fremstilling af stive polyurethanskum, hvorved der opnås skum, som ved tilsvarende gunstig pris udviser bedre anvendelsestekniske egenskaber end de kendte forstrakte
- 25 stive polyurethanskum og er disse overlegne især med hensyn til elasticitetmodulet, trækstyrken, brudforlængelsen og/eller varmeudvidelsesforholdet.

Denne opgave løses ifølge opfindelsen på den i hovedkravets kendetegnende del angivne måde ud fra den overraskende erkendelse, at man ud fra støbemasser af iøvrigt sædvanlig sammensætning, som i stedet for nativ stivelse indeholder en

kvældet stivelse, ved opskumning og udhærdning på i sig selv kendt måde opnår polyurethanskum, som ikke blot udviser et overordentligt ringe udhærdningssvind, men i sammenligning med tilsvarende såvel uforstrakte
5 som med nativ stivelse forstrakte polyurethanskum udmærker sig ved betydeligt bedre varmeudvidelsesegenskaber, dvs. lavere lineær varmeudvidelseskoefficient, og i reglen også med hensyn til en eller flere andre anvendelsestekniske egenskaber er de kendte med stivelse
10 forstrakte polyurethanskum overlegne.

Især konstateres ved de ifølge opfindelsen fremstillede, i modsætning til de med nativ stivelse forstrakte polyurethanskum ingen eller i det mindste kun en betydeligt mindre forringelse af E-modulværdien i forhold til et
15 tilsvarende uforstrakt polyurethanskum. Det samme gælder med hensyn til trækstyrken og med hensyn til brudforlængelsen. Formstofskum forstrakt med kvældestivelse ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen har ofte endog bedre egenskaber end de tilsvarende uforstrakte polyurethanskum,
20 medens der ved tilsætning af tilsvarende mængder af nativ stivelse som fyldstof eller forstrækningsmiddel som nævnt altid må tages en drastisk forringelse af brudforlængelsen med i købet.

Af det ovenstående fremgår det klart, at den foreliggende
25 opfindelse er fjernt fra det, der kendes fra EP offentliggørelsesskrift nr. 3161 både med hensyn til det problem, som søges løst, og med hensyn til den foreslåede løsning. Den foreliggende opfindelse angår specielt fremstilling af stive skum, som med hensyn til problemet ikke er
30 ækvivalente med de andre typer af polyurethanskum, som er beskrevet i EP 3161. En sammenligning af eksemplerne i den foreliggende ansøgning med eksemplerne, især 1 og 2, i EP 3161 viser, at en kombination af enhver forge-

latineret stivelse og et stift skum har gode egenskaber, medens der med fleksible skum opnås utilfredsstillende egenskaber, med mindre der anvendes en behandlet stivelse.

Som "kvældestivelser" i opfindelsens forstand kommer
5 ikke kun såkaldte "tørretromlestivelser" i betragtning, men alle sådanne, hvori den native kornstruktur er nedbrudt ved varmebehandling af fugtig stivelse, hvortil blandt andet også hører ekstruderede stivelser. Kvældestivelser i opfindelsens forstand kan også kendes derved, at de
10 i det væsentlige er frie for korn, som udviser et dobbeltbrydningskors i polariseret lys.

Med hensyn til stivelsernes oprindelse kommer ifølge opfindelsen såvel korn- som rodstivelser såvel som mel eller med fiberpartikler forurenede stivelser i betragtning.
15

Ifølge opfindelsen ligger stivelseindholdet, beregnet på polyurethanskummets samlede vægt, mellem 3 og 40 vægt-%. Disse grænser gives nedadtil af de stivelse-mængder, som rent økonomisk giver en endnu mærkbar fordel, dvs. bevirker en nævneværdig billiggørelse af polyurethanskummet.
20

Forbedringen af polyurethanskummets anvendelsestekniske egenskaber begynder i reglen at blive signifikant ved et stivelsefyldstofindhold på omkring 5 %, fortrinsvis
25 5 - 30 %; virkeligt væsentlige forbedringer optræder for det meste først fra 8 %, fortrinsvis i området 8 - 25 %.

Overgrænserne gives af forarbejdigheden af den til polyurethanskumfremstillingen nødvendige blanding af
30 polyol, stivelse og polyisocyanat. Ved meget høje stivelseindhold stiger viskositeten så stærkt, at en til-

strækkeligt homogen blanding af de tre komponenter inden for de fastsatte blandingstider på nogle få sekunder ikke mere er mulig. Desuden indtræder der ved ekstremt høje stivelseindhold som oftest en betydelig forringelse af forskellige anvendelsestekniske egenskaber, således at valget af fyldstofindholdet i det øvre område regelmæssigt udgør et kompromis mellem mindstekravene til de anvendelsestekniske egenskaber, som formstofskummene må opfylde med henblik på deres påtænkte anvendelse, og en så vidtgående billiggørelse som muligt.

Man kan ifølge opfindelsen også anvende stivelser, der indeholder såvel native som kvældede stivelser, hvorved kvældestivelsen skal udgøre den overvejende andel for at dens positive virkning på polyurethanskummets anvendelsestekniske egenskaber kommer til udfoldelse. Forøger man denne blandings kvældestivelseindhold til 80 %, så kan der næppe konstateres forskelle i forhold til ren kvældestivelse. Fra 90 % kvældestivelse kan forskelle ikke mere fastslås.

Selvfølgelig gælder der for de fyldstoffer, som skal anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, den regel, at en regelmæssig fordeling over det samlede polyurethanskum giver de bedste resultater, hvorefter følger, at kornstørrelsen ikke må være for stor, og at den skal være mest muligt ensartet. Alligevel er opfindelsen i denne henseende for såvidt fordelagtig, som kvældestivelser selv ved i forhold til nativ stivelse relativt grov kornstørrelse, dvs. 0,03 - 0,1 mm for "fin" kvældestivelse og 0,1 - 0,5 mm for "grov" kvældestivelse og 0,01 - 0,025 mm for nativ majsstivelse ved samme stivelseindhold giver det med stivelse forstrakte polyurethanskum de bedste anvendelsestekniske egenskaber, som f. eks. karakteriseret ved elasticitetsmodulet eller trækstyrken. Fortrinsvis passerer mindst 50 vægt-%, og mere foretrukket mindst 75 vægt-%, og mest foretrukket mindst 95 vægt-% af kvældestivelsen igennem en sigte med en åben maskevidde på 0,5 mm.

Vandindholdet i stivelsefyldstoffer til polyurethanskum har indflydelse på såvel deres fremstillelighed som deres egenskaber, hvorved native stivelers høje vandindhold, som ligger mellem 12 og 18 vægt-%, virker særlig negativt. Dette ytrer sig på den ene side i høje udgangsviskositeter af stivelse/polyol-blandingerne, som umuliggør den nødvendige homogene sammenblanding med polyisocyanat, og på den anden side i en forringelse af anvendelsestekniske egenskaber, som f. eks. karakteriseret ved bøjebudspændingen eller elasticitetsmodulet.

De kvældestivelser, som anvendes ifølge opfindelsen, er også i denne henseende fordelagtige, da de selv ved vandindhold på op til 15 vægt-% for det meste endnu fører til teknisk brugbare produkter med hensyn til forarbejdelighed og egenskaberne af de dermed forstrakte polyurethanskum, og der i visse tilfælde endog kan tåles endnu højere vandindhold.

En væsentlig forbedring opnår man ved reducere af stivelsefyldstoffets vandindhold til højst 10 vægt-%, fortrinsvis 6 vægt-% eller lavere, hvorved 2 vægt-% eller lavere har vist sig at være særlig fordelagtigt.

Til fremstilling af støbemasserne for fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan komponenterne ganske vist i det grundlæggende blandes med hinanden i vilkårlig rækkefølge, men det er i reglen fordelagtigt først at blande fyldstoffet i det mindste delvis med isocyanatet og/eller, fortrinsvis, polyolkomponenten.

Endvidere kan der henvises til, at fremgangsmåden ifølge opfindelsen ganske vist egner sig godt til fremstilling af polyurethanskum i almindelighed, men at dens fordele især kommer til udfoldelse ved fremstillingen af integrale polyurethanskum.

De efterfølgende eksempler og sammenligningsforsøg tjener til nærmere belysning af opfindelsen og dens fordele i forhold til teknikkens stade.

I disse eksempler og sammenligningsforsøg blev stivelsen
 5 hver gang indrørt i en polyetherpolyol med et hydroxyl-
 tal på 500 mg KOH/g. Endvidere indeholdt polyolen dime-
 thylcyclohexylamin som reaktionskatalysator, 10 vægt-%
 trichlormonofluormethan som drivmiddel samt 0,5 vægt-%
 af en skumstabilisator på polyethersiloxanbasis. Som
 10 isocyanat-komponent anvendtes et polyphenylen-polymethy-
 len-polyisocyanat. Vægtforholdet mellem polyol (uden
 tilsætningsstoffer) og polyisocyanat udgjorde 1:1,56.
 Efter sammenblandingen af polyisocyanat og polyolblan-
 ding fyldtes støbemassen i en til 50 °C opvarmet form,
 15 hvori det integrale polyurethanskum opstod.

EKSEMPEL 1

Polyurethanskummet indeholdt 20 vægt-% kvældestivelse, bereg-
 net på den samlede vægt. Indflydelsen af kvældestivelsens
 formalingsgrad på de lineære varmeudvidelseskoefficienter var
 20 som følger:

Stivelse-formalingsgrad (vandindhold <1%)	Lineær varmeudvidelses- koefficient (1/K)
0,03 - 0,1 mm	$9 \cdot 10^{-6}$
0,1 - 0,5 mm	$15 \cdot 10^{-6}$

EKSEMPEL 2

Indflydelsen af forskellige fugtigheder af det anvendte kvældestivelsemateriale på polyurethanskummets slutegenskaber vises her med hensyn til trækstyrke. Stivelseindholdet udgjorde henholdsvis 10 og 26 vægt-%, beregnet på den samlede vægt.

Stivelsens fugtighedsindhold (kornstørrelse 0,03-0,1 mm)	Trækstyrke (N/mm ²)	
	10 vægt-% stivelse	25 vægt-% stivelse
<1%	8,9	6,5
7%	7,3	4,3

EKSEMPEL 3

Her fremstilledes et polyurethanskum med 20 vægt-% stivelsefyldstof inden for kornstørrelsesområdet 0,03 - 0,1 mm. Skumstoffets elasticitetsmodul og brudforlængelse i afhængighed af stivelsens fugtighedsindhold var som følger:

Stivelsens fugtighedsindhold	E-modul (N/mm ²)	Brudforlængelse (%)
< 1%	560	2,9
6,7%	350	1,85

Sammenligningsforsøg 1

Der blev fremstillet et polyurethanskum ifølge eksempel 1 - 3 uden stivelsefyldstof. Det havde følgende egenskaber:

Lineær varmeudvidelses- koefficient	46·10 ⁻⁶ /K
Trækstyrke	10 N/mm ²
Brudforlængelse	2,4 %
E-modul	570 N/mm ²

Sammenligningsforsøg 2

Der blev fremstillet polyurethanskum ifølge eksempel 1 - 3 under anvendelse af nativ stivelse med en kornstørrelse på 0,005 - 0,02 mm og et fugtighedsindhold på under 1%. De havde følgende egenskaber:

Vægt-% stivelse, beregnet
på den samlede vægt

10	Trækstyrke	4,5 N/mm ²
25	"	4,0 N/mm ²
20	E-modul	370 N/mm ²
20	Brudforlængelse	1,2 %
20	Lineær varmeudvidelseskoefficient	24·10 ⁻⁶ 1/K

P a t e n t k r a v:

1. Fremgangsmåde til fremstilling af med stivelse for-
strakte stive polyurethanskum, især stive integrale
polyurethanskum, hvorved polyol- og polyisocyanat-kompo-
nenter, der konventionelt anvendes ved produktionen
af stive polyurethanskum, blandes med et stivelsefyld-
5 stof, og blandingen får lov at reagere under opskumnings-
og hærdningsbetingelser, k e n d e t e g n e t ved,
at der som stivelsefyldstofkomponent anvendes stivelse,
der overvejende består af kvældestivelse, som er fri
for partikler med en diameter på mere end 3 mm og har
10 et vandindhold på højst 15 vægt-%, og at stivelsefyld-
stofkomponenten udgør 3 - 40 vægt-% af blandingens samlede
vægt.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved, at stivelsefyldstofkomponenten udgør 5 - 30 vægt-%
15 af blandingens samlede vægt.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e -
t e g n e t ved, at stivelsefyldstofkomponenten for
mere end 80 vægt-%'s vedkommende består af kvældestivelse.
4. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 - 3,
20 k e n d e t e g n e t ved, at mindst 50 vægt-% af kvælde-
stivelsen passerer en sigte med en åben maskevidde på
0,5 mm.
5. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 - 4,
k e n d e t e g n e t ved, at kvældestivelsens vandind-
25 hold er højst 10 vægt-%.

Fremdragne publikationer:

EP 3161 A1