

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningssskrift nr. 116562

Int. Cl. C 08 g 22/04

Kl. 39 b⁵-22/04

Patentsøknad nr. 158 559 Inngitt 17. VI 1965

Søknaden alment tilgjengelig fra 1. VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 14. IV 1969

Prioritet begjært fra: 21. VII-64 USA, nr. 384 235

PPG Industries, Inc., One Gateway Center, Pittsburgh 22, Pa., USA.

Oppfinnere: Marco Wismer og Herman Peter Doerge, One Gateway Center, Pittsburgh 22, Pa., USA.

Fullmektig: Dr. ing. Harald Aarflot.

Fremgangsmåte til fremstilling av polyuretanskum.

Denne oppfinnelse angår fremstilling av nye polyuretanskum fremstilt fra nye hydroxyholdige harpikser.

Oppfinnelsen angår oxyalkyleringsprodukter av et alkyleneoxyd som har 2 til 4 carbonatomer og en termoplastisk tretjære som er oppløselig i aromatiske hydrocarboner men vesentlig uoppløselig i alifatiske hydrocarboner, idet disse treharpikser er erholdt ved ekstraksjon av nåle-treved.

Treharpikser som kan brukes ifølge oppfinnelsen omfatter termoplastiske treharpikser som er uoppløselige i alifatiske hydrocarboner og har et gjennomsnittlig mykningspunkt på ca. 85°C til ca. 127°C. Disse harpikser er forskjellige fra treharpikser av den såkalte «resin»-type som har et gjennomsnittlig mykningspunkt på ca. 76°C og som er oppløselige i alifatiske oppløsningsmidler.

Treharpikser som kan brukes ifølge oppfin-

nelsen kan erholdes ved å behandle nåle-treved (pinewood), fortrinnsvis i opprevet tilstand, med et alifatisk oppløsningsmiddel så som petrol-eter, bensin, heptan, hexan og lignende, for å ekstrahere terpen- og harpiksmaterialer, av «resin»-typen, derefter ved å behandle treet med et aromatisk oppløsningsmiddel, så som benzen, toluen, nafta, xylen og lignende for å ekstrahere de ovenfor beskrevne termoplastiske treharpikser. Treharpiksene kan separeres fra det aromatiske oppløsningsmiddel ved fordampning eller destillasjon av oppløsningsmidlet.

En alternativ metode for fremstilling av treharpikser består i å utsette treet for ekstraksjon med aromatiske hydrocarbonoppløsningsmidler for å fjerne materialer av «resin»-typen og materialer som er uoppløselige i alifatiske hydrocarboner. Det aromatiske hydrocarbon-oppløsningsmiddel blir derefter separert fra de harpiksaktige materialer. Furuolje, terpentin og

andre flyktige stoffer blir fjernet fra harpiks-residuet ved destillasjon. Det residuum som blir tilbake utsettes derefter for ekstraksjon med alifatiske oppløsningsmidler, hvorved man får som rest de termoplastiske treharpikser som anvendes ifølge oppfinnelsen.

Ved begge disse prosesser kan treet dampbehandles før ekstraksjonen for å fjerne fuktighetsoverskuddet og flyktige stoffer, så som terpentin og furuolje. Forskjellige metoder for å erholde de termoplastiske treharpikser som kan brukes ved oppfinnelsen er beskrevet i U.S. pat. nr. 2 193 026.

En slik harpiks selges under handelsnavnet «Vinsol». Den er en hård, sprø, mørkfarget, termoplastisk harpiks avledet fra furuved. Den er oppløselig i de fleste oxygenholdige oppløsningsmidler, såsom i alkoholer, estrer, eterer, ketoner og fenoler. Den er også oppløselig i klorerte hydrocarboner og i de fleste aromatiske hydrocarboner, men er uoppløselig i alifatiske hydrocarboner. Den har et syretall på 93, en spesifikk vekt ved 25°C på 1,213, en oppløselighet i bensin på 16 pst., et mykningspunkt på ca. 112–115°C, et forsåpningstall på 135, et flammepunkt på ca. 235°C og et hydroxyltall på ca. 200. Den er en kompleks blanding av forskjellige kjemiske bestanddeler omfattende sure materialer avledet fra harpikssyrer og oxyderte harpikssyrer, nøytrale forbindelser med høy molekylvekt og sure fenoleter, polyfenoler og andre fenoler med høy molekylvekt. Det er tilstede også litt voks. I tillegg til carboxyl- og fenoliske hydroxylgrupper er også tilstede visse etylenisk umettede grupper og hydroxylgrupper.

En annen treharpiks som kan brukes ved oppfinnelsen selges under handelsnavnet «Belro». Det er en harpiks erholdt fra den siste del av oppløsningsmiddel-ekstraksjonen av treet. Den har en spesifikk vekt på 1,138, et mykningspunkt på ca. 86°C, et flammepunkt på 210°C og et syretall på ca. 119. Den er i 60 pst. uoppløselig i bensin, delvis oppløselig i alifatiske hydrocarboner og i carbontetraklorid, og oppløselig i etylacetat, alkohol, aceton og aromatiske hydrocarboner. Den er en mørkfarget, termoplastisk sur harpiks bestående av de vanlige harpikssyrer tilstede i treharpikser.

En annen treharpiks som ligner den ovenfor nevnte selges under handelsnavnet «Solo». Den er en mørkfarget, termoplastisk, sur harpiks utvunnet fra treharpiks-raffineringsprosessen. Den har et mykningspunkt på ca. 118°C og et syretall på ca. 90. Den ligner kjemisk de ovenfor nevnte harpikser og er i 94 pst. uoppløselig i bensin, har et forsåpningstall på 148, og et innhold av ikke forsåpbare stoffer på ca. 13 pst.

Skjønt de ovenfor nevnte treharpikser er meget fordelaktige i deres naturlige form, kan de vanskelig brukes for mange anvendelser. En slik anvendelse er fremstilling av uretanskum. Forsøk til å fremstille tilfredsstillende uretanskum fra reaksjonen av et isocyanat og en treharpiks av den ovenfor beskrevne art har vært utilfredsstillende for så vidt at skummene hadde liten dimensjonsstabilitet, liten motstand mot gjennomtrengning av fuktighet, og at de var

meget sprø. Selv når disse treharpikser brukes i forbindelse med konvensjonelle polyeterpolyoler, har de resulterende skum dårlige egenskaper. Også skum fremstilt fra med etylenglykol modifiserte treharpikser og et isocyanat var ikke tilfredsstillende, da disse skum er svake og meget sprø.

I henhold til foreliggende oppfinnelse kan de ovenfor beskrevne treharpikser fordelaktig brukes i uretanskummene ved å fremstille først et oxyalkyleringsprodukt av treharpiksen. Oxyalkyleringen gjennomføres ved å omsette en treharpiks av den beskrevne art med et alkyleneoxyd som har 2–4 carbonatomer. Den resulterende aktivt hydrogen inneholdende harpiks kan med hell brukes som reagens ved fremstillingen av nye uretanskum, og som overflateaktive midler og dispergeringsmidler.

Oxyalkyleringsproduktene av den ovenfor beskrevne treharpiks kan ha et hydroxyltall mellom ca. 50 og ca. 500. Ved fremstillingen av nye stive skum fra oxyalkyleringsprodukter ifølge oppfinnelsen foretrekkes at oxyalkyleringsproduktene har et hydroxyltall mellom ca. 200 og ca. 500. Oxyalkyleringsproduktene som har et hydroxyltall mellom ca. 50 og ca. 70 er fordelaktige for fremstilling av bøyelige polyuretanskum, mens oxyalkyleringsprodukter med et hydroxyltall mellom ca. 50 og ca. 200 kan brukes som rensemidler, overflateaktive midler og dispergeringsmidler, og for fremstilling av halvstive skum.

I overensstemmelse med det foran anførte går fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen ut på fremstilling av polyuretanskum bestående i å omsette i nærvær av et celledannende middel et organisk polyisocyanat og en termoplastisk treharpiks som er oppløselig i aromatiske hydrocarboner og i alt vesentlig uoppløselig i alifatiske hydrocarboner, og er erholdt ved oppløsningsmiddel-ekstraksjon av nåletraved, og det karakteristiske ved fremgangsmåten er at det anvendes en treharpiks som er blitt modifisert ved oxyalkylering med et alkyleneoxyd med 2 til 4 carbonatomer, hvorved det oppnåes en treharpiks med et hydroxyltall på 50 til 500, fortrinnsvis 200 til 500.

De oxyalkylerte treharpikser kan også blandes med konvensjonelle polyeterpolyoler for bruk som reaktivt hydrogeninneholdende materiale ved fremstillingen av polyuretanskum, eller det kan fremstilles for bruk i polyuretanskummene, et oxyalkyleringsprodukt av en blanding av treharpiks av den ovenfor beskrevne art og en konvensjonell polyeterpolyol. Slike samoxyalkyleringsprodukter er særlig fordelaktige når den konvensjonelle polyeterpolyol er et oxyalkyleringsprodukt av et alkyleneoxyd som har 2–4 carbonatomer og en alifatisk forbindelse med 2 til 12 carbonatomer som har flere disponible reaktive hydrogenatomer, f.eks. fra en amingruppe eller en hydroxylgruppe. De konvensjonelle polyeterpolyoler har hydroxyltall fra ca. 350 til ca. 600. Polyeterblandinger og samoxyalkyleringsproduktene har vanligvis hydroxyltall mellom ca. 200 og ca. 500.

Oxyalkyleringen av de ovenfor beskrevne

treharpikser kan skje ved å oppløse en del av harpiksen i et alkyleneoxyd, og å utføre oxyalkyleringsreaksjonen i en trykkbeholder, f. eks. i en autoklav. Oxyalkyleringen kan også utføres ved å oppløse treharpiksen i et inert oppløsningsmiddel som ikke reagerer med alkyleneoxydet, og derefter å omsette oppløsningen med et alkyleneoxyd, f. eks. med etyleneoxyd, propyleneoxyd eller butyleneoxyd.

En annen metode for oxyalkylering av treharpikser består i å oppløse treharpiksen i en polyeterpolyol av den art som konvensjonelt brukes for fremstilling av polyuretanharpikser, f. eks. polyeterpolyoler av sukrose, sorbitol, trimetylolpropan, stivelse og lignende, og å utføre derefter reaksjonen av et alkyleneoxyd ved porjonsvis tilsetning av oxydet til reaksjonsblandingen. Det på den måte erholdte hydroxyl-inneholdende materiale egner seg som reaktiv hydrogen-inneholdende komponent for fremstilling av uretanskum. Den konvensjonelle polyeterpolyol behøves ikke å separeres fra oxyalkyleringsproduktet av treharpiksen.

En av de viktigste anvendelser av polyeterpolyoler er fremstillingen av polyuretanskum, særlig stive polyuretanskum for isolasjon og emballasje. De stive polyuretanskum som brukes i isolasjonsindustrien bør ha en utmerket motstand mot varmeoverføring, god motstand mot fuktighetsgjennomtrengning, god dimensjonsstabilitet og minimal sprøhet.

Polyuretanskum fremstilt fra polyeterpolyoler av sukrose, trimetylpropan, alfa-metylglukosid, sorbitol og lignende materialer som inneholder aktivt hydrogen, danner skum som vanligvis er tilfredsstillende, men som ikke har en utmerket motstand mot vanngjennomtrengning. Imidlertid har stive polyuretanskum fremstilt fra de nye polyeterpolyoler ifølge oppfinnelsen utmerkede fysikalske egenskaper, omfattende en utmerket motstand mot fuktighetsgjennomtrengning.

Stive polyuretanskum fremstilt fra blandinger av konvensjonelle polyeterpolyoler og en treharpiks-polyeterpolyol av den ovenfor beskrevne art har en vanngjennomtrengning på 4 perm pr. tomme og mindre, for skum som har en spesifikk vekt på ca. 32 g/dm³ og mindre. Stive polyuretanskum fremstilt fra konvensjonelle polyoler, f. eks. sorbitol og lignende, som har sammenlignbar spesifikk vekt, har vanngjennomtrengningsverdier mellom ca. 6 perm/tomme og 9 perm/tomme.

Stive polyuretanskum fremstilt fra oxyalkyleringsprodukter av blandinger av konvensjonelle polyeterpolyoler og treharpikser har forbedrede vanddamp-gjennomtrengnings egenskaper, og den største forbedring av motstanden mot vanddampgjennomtrengning oppnåes når oxyalkyleringsproduktet inneholder treharpiks i et overskudd på ca. 20 vektprosent.

En annen fordelaktig egenskap av de nye treharpiks-polyeterpolyoler som anvendes ifølge oppfinnelsen består i deres utmerkede forenbarhet med halogencarboner som brukes som ekspanderingsmiddel i polyuretanskummene. Denne

utmerkede forenbarhet tillater å fremstille stive polyuretanskum som har spesifikke vekt på ca. 24 g/dm³ uten å virke skadelig på de fysikalske egenskaper av skummet. Stive polyuretanskum dannet fra konvensjonelle polyeterpolyoler kan ikke fremstilles med spesifikke vekt som er mindre enn ca. 32 g/dm³ uten at de fysikalske egenskaper av skummet blir skadelig påvirket.

De nye polyuretanskum blir fremstilt fra polyeterpolyoler av treharpikser på konvensjonell måte. Omtrent 1 ekvivalent av polyolen blir omsatt med 1 ekvivalent av et organisk polyisocyanat i nærvær av en passende katalysator, celledannende middel, emulgeringsmidler og lignende. Det kan selvsagt brukes blandinger av konvensjonelle polyoler med de nye polyeterpolyoler av treharpikser.

Dersom det ønskes å bruke vann som ekspanderingsmiddel, må mengden av det organiske polyisocyanat som er tilstede innstilles, da en del av -NCO grupper blir oppbrukt ved reaksjon med vann.

Eksempler for polyeterpolyoler som kan blandes eller samoxyalkyleres med de ovenfor beskrevne treharpikser omfatter polyeterpolyoler av sukrose, sorbitol, mannitol, alfa-metylglukosid, trimetylolpropan, Novolak-harpikser, f. eks. fenol-formaldehyd kondensasjonsprodukter, og lignende.

Andre aktivt hydrogen inneholdende materialer som kan være tilstede omfatter aminforbindelser, så som dietanolamin, trietanolamin, dietylen-triamin og lignende.

Egnete organiske isocyanater som kan omsettes ved uretanreaksjon med blandinger og sam-oxyalkyleringsprodukter for å danne stabile, herdete skum er følgende:

tolylen-diisocyanat
difenyl-diisocyanat
trifenyl-diisocyanat
klorofenyl-2,4-diisocyanat
etylen-diisocyanat
1,4-tetrametylen-diisocyanat
p-fenylene-diisocyanat
hexametylen-diisocyanat
3,3'-dimetyl-4,4'-bifenylene-diisocyanat
3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenylene-diisocyanat
polymetylen-polyfenyl-isocyanat
difenylmetan-4,4'-diisocyanat

og lignende. Blandinger av to eller flere av disse polyisocyanater kan også brukes.

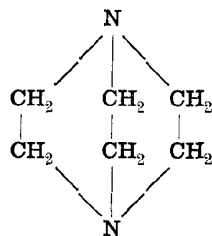
Forpolymerer og kvasi-forpolymerer av polyoler og organiske polyisocyanater som inneholder flere disponible isocyanatgrupper pr. molekyl kan også betraktes som organiske polyisocyanater i henhold til oppfinnelsen. Et organisk polyisocyanat som lett kan erholdes i handelen består av en blanding av 80 pst. av 2,4-tolylen-diisocyanat og 20 pst. av 2,6-tolylen-diisocyanat. Et annet handelsmateriale som kan brukes er en 65 pst. : 35 pst.-blanding av de samme isomerer av tolylen-diisocyanat. Et ytterligere materiale som kan brukes er en uren blanding av tolylen-diisocyanater som ofte brukes i handelen for å fremstille polyuretanskum.

Den relative mengde av det anvendte organiske polyisocyanat kan variere innenfor vide

grenser. Vanligvis brukes det i en mengde som er minst omtrent ekvivalent med de samlede hydroxylgrupper i den totale polyolkomponent. En del av de organiske polyisocyanater har en tendens til å fordampe, derfor kan det være fordelaktig å kompensere dette tap. Det brukes vanligvis ca. 1/2 ekvivalent til ca. 2 ekvivalenter av organisk isocyanat pr. ekvivalent av polyolkomponenten i sluttproduktet, men dette er ikke kritisk.

For å erholde polyuretanharpikser som omfatter som polyolkomponent de ovenfor beskrevne sam-oxyalkylerte eller blandete polyoler, kan man først fremstille forpolymerer eller kvasi-forpolymerer ved å omsette et overskudd av organisk diisocyanat med en del av polyolkomponenten. Hele den organiske polyisocyanat-komponent eller størsteparten av den kan således omsettes med ca. 10 pst. til ca. 20 pst. av den totale polyolkomponent i den endelige polyuretanharpiks, hvorved man får forpolymer-molekyler som hver inneholder to eller flere disponible isocyanatgrupper.

For å fremme polyuretan-bindingsreaksjonen ved den endelige herdning av polyuretanharpikser, må man vanligvis bruke katalysatorer. Mange av dem omfatter tertiære aminer eller hydroxyaminer, organiske tinnsalter og lignende. I det følgende gis en delvis liste av katalysatorer fra hvilken man kan velge den riktige: tetrametyletylen-diamin (vannfri) (TMEDA) tetrametyl-guanidin (TMG) tetrametyl-1,3-butandiamin (TMBDA) trietylendiamin med formelen:



dimetyletanolamin (DMEA)

tinnestrer, så som:

tinnoleat

tinnocet

dibutyl-tinn-dilaurat, og lignende.

Mange andre katalysatorer kan brukes isteden, hvis det ønskes. Mengden av den brukte katalysator kan utgjøre fra ca. 0,5 til ca. 5 vektprosent, eller mere, basert på den samlede mengde av de brukte polyoler. Det kan også brukes blandinger av de ovenfor angitte katalysatorer.

For å gi den blandete polyol-polyisocyanat-

blanding en skumaktig eller celleaktig struktur må man tilsette et passende gassutviklingsmiddel eller et system av gassutviklingsmidler. Det finnes en stor mengde av slike midler. Særlig egnet for formålet er flytende men forholdsvis flyktige halogencarboner, f. eks. følgende perhalogencarboner inneholdende 1, 2 eller selv 4 karbonatomer, f. eks.



Disse halogencarboner tilsettes som væsker i mengder på ca. 10 til 20 vektprosent av den totale harpiks til polyol-polyisocyanat-blandinger eller til en eller flere komponenter derav, og de forflyktiger seg vesentlig i væskeblandingen for å danne celler. Til slutt herdner blandingen til en herdet tilstand.

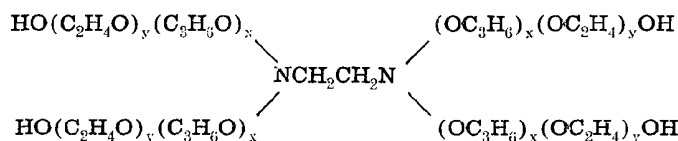
Skjønt halogencarboner er særlig fordelaktige som ekspanderingsmidler når man ønsker å oppnå usedvanlige isolasjonsegenskaper, kan man med ved oppfinnelsen bruke andre ekspanderingsmidler, f. eks. vann, carbondioxyd og lignende. Vann forårsaker en celledannelse ved at det dannes carbondioxyd fra reaksjonen av vann med frie isocyanatgrupper.

For å oppnå en forholdsvis ensartet fordeling av de forskjellige komponenter av det flytende system, og for å oppnå en riktig celledannelse, kan man innføre i blandingen en emulgator og/eller et overflateaktivt middel. Disse materialer har en fysikalsk virkning og de er ikke alltid nødvendige, særlig når man ønsker tettere skum. Det kjennes i handelen mange tusener av dem. En del av dem er angitt i publikasjonen *Detergents and Emulsifiers, up to date 1960*, offentliggjort av John W. McCutcheon Inc. 475 Fifth Avenue New York 17, New York.

Eksempler for overflateaktive midler som kan brukes omfatter de såkalte «Pluronic», som er kondensater av etylenoxyd med en vannavstøtende base dannet ved å kondensere propylenoxyd med propylenglykol. De har en molekylvekt mellom ca. 2000 og ca. 8000 og har antagelig formelen:



En annen klasse av overflateaktive midler omfatter de såkalte «Tetronics» som er dannet ved tilsetning av propylenoxyd til etylen-diamin, etterfulgt av en tilsetning av etylenoxyd. Disse forbindelser har antagelig formelen:

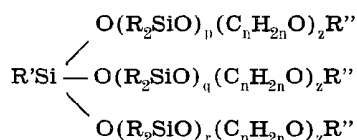


En annen verdifull klasse av overflateaktive midler omfatter de såkalte «Tweens» som er antagelig monoestrer av høyere fettsyrer, repre-

sentert av laurinsyre, stearinsyre og oleinsyre, og polyoxyetylen-sorbitan.

Et annet meget tilfredsstillende overflate-

aktivt middel som effektivt opprettholder cellestrukturen ved ekspanderingen og herdningen av polyuretanharpikser omfatter oppløselige, flytende derivater av silikoner. Et slikt produkt har følgende omtrentlige formel:



hvor R', R og R'' er enverdige hydrocarbonradikaler, p, q og r er hele tall på minst 1, og kan være betydelig større, f. eks. 2, 3, 4, 5, 6 eller et større tall opp til ca. 20, n er et tall på ca. 2, 3 eller 4, og z et helt tall på minst 5, og kan være større f. eks. 6, 7, 8, 9, 10 eller selv større opp til ca. 25. Et slikt materiale selges som Dow Corning-199. Et annet meget fordelaktig overflateaktivt middel på silikonbasis omfatter det såkalte «Silicone L-521». Andre overflateaktive midler, særlig flytende eller oppløselige ikke ioniske midler kan brukes. De overflateaktive midler kan brukes i mengder fra ca. 0,1 til ca. 3 vektprosent, basert på blandingen av polyolkomponenten og den organiske isocyanat-komponent. I forholdsvis tette skum, f. eks. i skum som veier ca. 80 til 90 g/dm³ og mere kan de overflateaktive midler helt sløyfes.

Eksempel 1.

Oxyalkylering av «Vinsol» i nærvær av trietanolamin (TEA).

En oppløsning av 500 g (1,77 ekvivalenter) av «Vinsol» og 500 g (10,1 ekvivalenter) av trietanolamin (TEA) ble fremstilt ved opphetning i en reaksjonsbeholder utstyrt med en tilbake-løps-kondensator, temperaturmåleinnretninger og omrører. Denne oppløsning (1000 g) ble innført i en høytrykksreaksjonsbeholder med et utvendig varmeutvekslingssystem, hvorved reaktantene kan sirkuleres gjennom varmeveksleren og føres tilbake til reaksjonsbeholderen.

Efter at «Vinsol»-TEA oppløsningen ble innført i den forvarmete høytrykksbeholder, ble propylenoxyd tilsatt porsjonsvis i tilstrekkelige mengder for å opprettholde trykket i reaktoren ved ca. 2,8 kg/cm². Omtrent 900 g propylenoxyd ble tilsatt i løpet av 3 1/2 time. Reaksjonsblandingen ble sirkulert inntil trykket var tilstrekkelig minsket for å kunne tømme oxyalkyleringsproduktet fra reaktoren.

Oxyalkylerings-produktblandingen ble deretter destillert for å fjerne uomsatte materialer. Det endelige oxyalkyleringsprodukt hadde et hydroxyltall på 460, en viskositet på 8630 centipoise og et nitrogeninnhold på 2,74 vektprosent.

Eksempel II.

Oxyalkylering av «Vinsol» i nærvær av en sukrosepolyeter, trietanolamin og dietylen-triamin.

En polyhydroxy-harpiks ble fremstilt fra følgende:

	gram	ekvi- valent
sukrose-polyeterpolyol med et OH-tall på 670 (reaksjonsprodukt av 1 mol sukrose og 6 mol propylenoxyd)	500	5,95
dietylen-triamin (DETA)	39	1,9
trietanol-amin (TEA)	150	3,02
«Vinsol»	440	1,55
propylenoxyd	700	12,0
etylenoxyd	352	8,0

°

Sukrose-polyeteren, dietylen-triamin og trietanolamin ble innført i en forvarmet høytrykksreaktor av den i eksempel I beskrevne type. En oppløsning av «Vinsol» og propylenoxyd som ble fremstilt i en trykkbeholder ble tilsatt porsjonsvis til reaktoren i tilstrekkelig mengde for å opprettholde trykket i reaktoren ved ca. 2,8 kg/cm². Etter at «Vinsol»-propylenoxydtilsetningen var avsluttet, ble etylenoxyd tilsatt porsjonsvis i tilstrekkelig mengde for å opprettholde trykket i reaktoren ved ca. 2,8 kg/cm². Etter at etylenoxydtilsetningen var avsluttet ble reaksjonsblandingen sirkulert inntil trykket var tilstrekkelig minsket for å tillate at oxyalkyleringsproduktblandingen kunne tømmes fra reaktoren.

Oxyalkyleringsprodukt-blandingen ble deretter destillert for å fjerne uomsatte materialer. Det endelige oxyalkyleringsprodukt hadde et hydroxyltall på 383,5, en viskositet på 20 200 centipoise ved 25°C, og et syretall på 1,02.

Eksempel III.

Polyuretanskum av oxyalkyleringsproduktet av propylenoxyd og dietylen-triamin, «Vinsol» og en sukrosepolyeter.

Et polyuretanskum ble fremstilt fra oxyalkyleringsproduktet av følgende:

	deler
sukrose-propylen reaksjonsprodukt (1 mol sukrose: 6 mol PO)	1040
«Vinsol»	260
dietylen-triamin	62
propylenoxyd	1100

Reaksjonen ble utført på lignende måte som i eksempel II. Den resulterende polyol hadde et hydroxyltall på 432, en viskositet på 210.000 centipoise, og et syretall på 0,30.

Polyolen ble omsatt med to organiske polyisocyanater i nærvær av passende katalysatorer, emulgeringsmidler og lignende, i de i den følgende tabell angitte mengder, for å danne polyuretanskum.

Tabell.

Ingredienser	Skum III(a) gram	Skum III(b) gram	Skum III(c) gram
«Nacconate 4040» ¹	101	—	—
«PAPI» ²	—	105	105
polyol	123	100	84
fosforpolyol (OH-260)	—	—	25
L. 5310 (silikon-emulgator)	1,5	1,5	1,5
1,0 DMEA/0,4 «DABCO» ³	1,0 ml	—	—
tetrametylbutandiamin	—	2,0 ml	1,9 ml
D-22 (katalysator-dibutyltinndilaurat)	1,0 ml	—	—
Freon IIB	42	39	34
Blandingstid ved 85 omdr. pr. min.	18 sek.	25 sek.	15 sek.
skummingstid ⁴	23 sek.	60 sek.	50 sek.
ekspanderingsstid	70-73 sek.	130 sek.	115 sek.
geleringsstruktur	sterk	sterk	sterk
skumstruktur	sprø og svak små celler	sterk med små celler	sterk med små celler
primær krymping	ingen	ingen	ingen
sp.vekt (kg/cm ²)	29	30	36
vanndamp-overføring perm/tomme	3,64	4,78	3,62

¹ «Nacconate 4040» — handelsnavn som betyr et rått isocyanatpreparat inneholdende omtrent like deler av 2,4 isomeren og 2,6 isomeren av tolylendiisocyanat og ca. 15 vektprosent av polymere isocyanatmaterialer.

² PAPI — polymetylen-polyfenyl-isocyanat av Carvin Co.

³ 1,0 DMEA/0,4 DABCO — DMEA =dime-tyletanolamin 1 vektdel

DABCO = trietylendiamin 0,4 vektdeler

⁴ Skummingstid = betyr lengden av den tid som er nødvendig for at det begynner å danne seg celler i harpiksen, regnet fra blandings-begynnelsen.

Eksempel IV.

Polyuretanskum av oxyalkyleringsproduktet av propylenoxyd og trietanolamin, «Vinsol» og propylenoxyd.

Et polyuretanskum ble fremstilt fra oxyalkyleringsproduktet av følgende:

	gram
trietanolamin	500
«Vinsol»	500
propylenoxyd	900

Reaksjonen ble utført på lignende måte som i eksempel I. Den resulterende polyol hadde et hydroxyltall på 460, en viskositet på 8630 centipoise og et syretall på 2,74.

Denne polyol ble omsatt med «Mondur MR» (handelsnavn av Mobay Chemical Company for p,p'-difenylnmetan-diisocyanat) i nærvær av passende katalysatorer, emulgeringsmidler og lignende i mengder angitt i den følgende tabell for å danne polyuretanskum.

Tabell.

Ingredienser	Skum III gram
«Mondur MR»	100,0
polyol	92,0
«L 5310» (silikon-emulgator)	1,0
TMBDA (N,N,N',N'-tetrametyl-1,3-butandiamin	1,6 ml
«Freon IIB»	36,0
blandingstid ved 85 omdr. pr. min.	8 sek.
skummingstid	9 sek.
ekspanderingsstid	28 sek.
skumstruktur	sterk med fine celler
primær krymping	ingen
sp. vekt (g/dm ³)	28
vanndamp-overføring (perm/tomme)	1,89

Eksempel V.

Et polyuretanskum ble fremstilt fra et polyisocyanat og reaksjonsproduktet av «Vinsol» og propylenoxyd.

Del A.

Fremstilling av

«Vinsol»-propylenoxyd-reaksjonsproduktet.

Ca. 700 g (3,6 ekvivalenter) av «Vinsol», ca. 700 g (12,1 ekvivalenter) av propylenoxyd og ca. 134 g av en 38 pst. vandig oppløsning av kaliumhydroxyd ble innført i en autoklav utstyrt med en omrører, opphetningsmidler og temperatur- og trykkmåleinnretninger.

Reaksjonsblandingen ble opphetet langsomt til en temperatur på ca. 121°C. En svak eksoterm ble notert når temperaturen økte til ca. 135°C. Maksimalt trykk var ca. 8,7 kg/cm², og når reaksjonen nærmet seg sin avslutning minsket trykket. Når trykket sank til ca. 1 atmosfære betraktet man reaksjonen som avsluttet. Det ble erholdt ca. 1343 g av et rått reaksjonsprodukt.

For å fjerne kaliumhydroxyd-katalysatoren, restvannet og andre forurensninger ble det rå reaksjonsprodukt vakuumdestillert i nærvær av ca. 5 g fosforsyre. Ca. 999 g av renset «Vinsol»-propylen reaksjonsprodukt ble utvunnet.

Det rensede reaksjonsprodukt hadde følgende egenskaper:

hydroxylverdi	285,9
syreverdi	2,54
viskositet ved 25°C	321,000 centipoise

Del B

Polyuretanskum fremstilling.

Det rensede reaksjonsprodukt av del A ble omsatt med et polyisocyanat i nærvær av et ekspanderingsmiddel, emulgeringsmidler og en katalysator for å danne et polyuretanskum med en utmerket motstand mot vanndampoverføring.

Den følgende tabell illustrerer sammensetningen og egenskaper av to skum fremstilt fra «Vinsol»-propylenoxyd reaksjonsproduktet.

Tabell.

	V (a)	V (b)
«Nacconate 4040» (se eks. III)	100,0 g	
«PAPI» (se eks. III)		71,0 g
renset «Vinsol»-propylenoxyd-reaksjonsprodukt	182,0	100,0
«L 5310» (silikon-emulgator)	1,0	0,7
1,0 DMEA/0,4 DABCO (se eks. III)	1,8 ml	1,1 ml
dibutyl-tinn-dilaurat	0,2 ml	0,1 ml
«Freom IIB»	46,0	28,0
blandingstid ved 85 omdr. pr. min.	13 sek.	13 sek.
skummingstid (se eks. III)	23 sek.	23 sek.
ekspanderingsstid	69-75 sek.	90 sek.
skumstruktur	til å begynne med sprø. Lett sprøhet etter 24 timer romtemperaturherdning	til å begynne med sprø. Fast etter 24 timer romtemperaturherdning
Sp. vekt (kg/dm ³)	33	34
vanndampoverføring (perm/tomme)	1,75	2,64

Patentkrav:

Fremgangsmåte for fremstilling av polyuretanskum bestående i å omsette i nærvær av et celledannende middel et organisk polyisocyanat og en termoplastisk treharpiks som er oppløselig i aromatiske hydrocarboner og i alt vesentlig uoppløselig i alifatiske hydrocarboner, og er erholdt ved oppløsningsmiddel-ekstrasjon av nåletraved, karakterisert ved at det

anvendes en treharpiks som er blitt modifisert ved oxyalkylering med et alkyleneoxyd med 2 til 4 carbonatomer, hvorved det oppnås et treharpiks med et hydroxyltall på 50 til 500, fortrinnsvis 200 til 500.

Anførte publikasjoner:

Fransk patent nr. 1 323 139.