

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 772100 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS  
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG  
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE  
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 772100

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -  
International patent classification  
**C07C**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **05.07.1977**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **05.07.1977**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **10.01.1978**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

09.07.1976 IT 25181/76

(71) Hakija - Sökande - Applicant

**1 • Montedison S.P.A,** 31, Foro Buonaparte, Milano, ITALIA, (IT)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

**1 • Fatutto, Pierluigi,** Italia, ITALIA, (IT)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

**Kolster Oy Ab,** Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

**Modifioidut polyolit**

**Modifierade polyoler**

Montedison S.p.A., 31 Foro Buonaparte, Milano, Italia

*polyuretaanit*

Modifioidut polyolit - Modifierade polyoler

Tämä keksintö koskee modifioituja polyoleja ja aivan erityisesti polyisosyanaateilla modifioituja polyoleja, joita voidaan käyttää muun muassa komponentteina polyuretaaneihin tai polyuretaaneihin-isosyanuraatteihin tarkoitettuihin valmisteisiin.

Polyuretaaneihin tarkoitettuihin valmisteisiin komponentteina käytetyt polyolit ovat tavallisesti tuotteita, jotka on saatu polykondensoimalla eteenioksidia, propeenioksidia ja vastaavia glykoleja polyhydroksyyliyhdisteiden, kuten esimerkiksi glyserolin, trimetyloliipropaanin, pentaerytritolin ja sorbitolin läsnäollessa tai polyfunktionaalisten alkanoliamiinien, kuten esimerkiksi eteenidiamiinien, trietanoliamiinin ja sen kaltaisten läsnäollessa.

Näillä polyoleilla on melko korkeat, tavallisesti 300:n ja 6000:n välissä olevat molekyylipainot.

Sellaiset yhdisteet johtavat sopivien katalysaattorien läsnäollessa polyisosyanaattien kanssa tapahtuvan reaktion vuoksi joko polyuretaaneihin tai polyuretaaneihin-isosyanuraatteihin, riippuen

ekvivalenttisuhteesta (NCO/OH) ja painosuhteesta.

Näiden polyolien yhteinen haitta on se, että niiden polymeeriketjuissa on tietty määrä C-O-C-sidoksia (eetterisidoksia), jotka ovat hyvin herkkiä lämmön ja liekin vaikutukselle, ja että ne sen seurauksena huomattavasti alentavat niistä valmistettujen polyuretaanien liekin- ja lämmönkestävyyden ominaisuuksia.

Jos näiden haittojen välttämiseksi käytetään dioleja tai polyoleja, jotka eivät sisällä tai sisältävät vain niukasti eetterisidoksia, on välttämätöntä käyttää suhteellisen alhaisen molekyyllipainon, tavallisesti alemman kuin 300, omaavia yhdisteitä tarkoituksena alentaa diolien tai polyolien määrää suhteessa polyisosyanaatteihin. Tässä tapauksessa ilmenee kuitenkin vakavia vaikeuksia, koska nämä tuotteet ovat liian reaktiivisia ja liian vähän viskooseja pystyäkseen tuottamaan hyväksyttävät mekaaniset ominaisuudet (erityisesti murenevuus) omaavia polyuretaanivaahoja.

Niinpä tämän keksinnön tavoite on saada aikaan edellä mainituista haitoista vapaita polyoleja.

Toinen tavoite on saada aikaan valmisteita, jotka kykenevät muodostamaan edellä mainituista haitoista vapaita polyuretaanivaahoja.

Nämä ja vielä muut tavoitteet saavutetaan modifioiduilla polyoleilla, jotka tämän keksinnön mukaisesti ovat 30:stä 150:een vaihtelevan ekvivalenttipainon omaavien diolien ja 50:n ja 200:n välillä olevan ekvivalenttipainon omaavien polyisosyanaattien reaktiotuote, ja mainituille reaktiotuotteille on sen lisäksi tunnusomaista, että painosuhte dioli/isosyanaatti on 10:n ja 1:n välillä, edullisesti 5:n ja 1,6:n välillä, ja ekvivalenttisuhteet OH/NCO vaihtelevat 3:sta 50:een, edullisesti 4:stä 10:een.

Tämän keksinnön mukaisesti käytettävät diolit ovat suoran tai haarautuneen parafiiniketjun omaavaa tyyppiä tai eetterityyppejä, jolla on kaksi vapaata hydroksyyli ryhmää, joko molemmat primäärisiä tai molemmat sekundaarisia tai toinen primaarinen ja toinen sekundaarinen.

Sellaisten yhdisteiden tyypillisiä esimerkkejä ovat mono-propeeniglykoli ( $\text{OH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{OH}$ ) ja dieteeniglykoli ( $\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ).

Tämän keksinnön mukaisesti käytettävät polyisosyanaatit valitaan bi- tai polyfunktionaalisten tuotteiden ryhmästä, edullisesti

aromaattisesta tyypistä.

Sellaisten polyisosyanaattien tyypillisiä esimerkkejä ovat 2,4- ja/tai 2,6-tolueenidi-isosyanaatti (TDI), 4,4-difenyylimetaanidi-isosyanaatti (MDI) ja polyfenyylipolymeteeni-polyisosyanaatit (raaka MDI).

Tämän keksinnön mukaiset modifioidut polyolit-polyeetterit ovat tavallisesti keskinkertaisen tai korkean viskositeetin omaavia nesteitä, jotka sisältävät tietyn määrän vapaita OH-ryhmiä ja vapaita -NH-ryhmiä.

Vapaiden OH-ryhmien luku riippuu suhteesta dioli/polyisosyanaatti ja reaktion olosuhteista.

Tämän keksinnön mukaisten modifioitujen polyolien-polyeetterien tiheys on edelleen 1,0:n ja 1,3:n välissä 20°C:ssa.

Nämä tuotteet ovat erityisen sopivia käytettäväksi polyuretaaneihin tai polyuretaaneihin, isosyanuraatteihin tarkoitettujen valmistusten polyolikomponentteina. Tähän tarkoitukseen niitä käytetään yleensä käytettyjä tavanomaisia polyoleja korvaamaan tai seoksena niiden kanssa.

Tämän keksinnön mukaisten polyolien käyttö mahdollistaa liekinkestäväksi tekevien lisäaineiden käytön poistamisen tai joka tapauksessa huomattavan alentamisen, ja yhä saadaan itsestään sammuvia tuotteita tai joka tapauksessa tuotteita, joille on tunnusomaista alhainen palamisnopeus.

Seuraavat esimerkit annetaan tämän teollisen keksinnön ominaisten piirteiden paremmaksi havainnollistamiseksi kuitenkin rajoittumatta esimerkkeihin.

#### Esimerkki 1

1000 g monopropeeniglykolia (ekvivalenttipaino = 38) johdettiin huoneen lämpötilassa 3 litran lasipulloon. 100 g raakaa MDI:tä (polymeteenidifenyylidi-isosyanaatti, jonka ekvivalenttipaino oli 140) lisättiin siihen sekoittaen. Reaktion alkuvaiheessa muodostui kerman värinen emulsio, sitten 10 minuutin sekoittamisen jälkeen, jonka aikana lämpötila nousi 60°C:een, neste tuli kirkkaaksi ja meripihkan väriseksi. Sen jälkeen lisättiin asteittain edelleen 400 g raakaa MDI:tä sekoittaen ja sekoitettiin kunnes neste tuli jälleen kirkkaaksi.

Monopropeeniglykolin ja isosyanaatin välinen painosuhde oli 2:1, kun taas ekvivalenttisuhte oli 7,4:1.

Näin saadun polyolin tiheys oli  $1,13 \text{ g/cm}^3$ , Brookfield-viskositeetti  $10000 \text{ cP}$   $20^\circ\text{C}$ :ssa, ekvivalenttipaino 66 ainoastaan OH-ryhmien suhteen ja 57 summan OH + NH suhteen.

#### Esimerkki 2

1000 g dieteeniglykolia (ekvivalenttipaino = 53) johdettiin huoneen lämpötilassa 3-litran lasipulloon. Siihen lisättiin sekoittaen 100 g raakaa MDI:tä (ekvivalenttipaino = 140).

Reaktion alkuvaiheessa muodostui kerman värinen emulsio, sitten 10 minuutin sekoituksen jälkeen, jonka aikana lämpötila nousi  $60^\circ\text{C}$ :een, neste tuli kirkkaaksi ja meripihkan väriseksi.

Edelleen 400 g MDI:tä (raakaa) lisättiin vähitellen sekoittaen ja sekoitettiin kunnes neste tuli jälleen kirkkaaksi.

Dieteeniglykolin ja isosyanaatin välinen painosuhde oli 2:1, kun taas ekvivalenttisuhte oli 5,3:1.

Tuloksena muodostuvan polyolin tiheys oli  $1,18 \text{ g/cm}^3$ , Brookfield-viskositeetti  $9000 \text{ cP}$   $20^\circ\text{C}$ :ssa, ekvivalenttipaino 98 OH:n suhteen ja 79,5 summan OH + NH suhteen.

#### Esimerkki 3

Toimittiin kuten esimerkissä 2, mutta käyttäen glykoli/iso-syanaatti painosuhdetta = 100/35 ja ekvivalenttisuhdetta = 7,5:1. Näin saadun polyolin ekvivalenttipaino oli 91,7 OH-ryhmien suhteen ja 79,5 summan OH + NH suhteen. Brookfield-viskositeetti oli  $1368 \text{ cP}$   $25^\circ\text{C}$ :ssa ja tiheys  $1,18 \text{ g/cm}^3$   $22^\circ\text{C}$ :ssa.

#### Esimerkki 4

Valmistettiin polyuretaanivaahtoa käyttäen laboratorio-laitteistoa, joka oli varustettu potkurityyppisellä sähkösekoittimella ja  $70 \times 60 \times 60 \text{ cm}$ :n muotilla, emulsioajan ollessa 25 sekuntia.

Lähtövalmisteella oli seuraava laatu- ja määräkoostumus:

|                                                                               |       |            |
|-------------------------------------------------------------------------------|-------|------------|
| Polyoli, joka oli sen tyyppistä kuin on kuvattu edellä olevassa esimerkissä 1 | 100   | paino-osaa |
| Glyseroli                                                                     | 3,34  | "-         |
| Dimetyylisykloheksyyliamiini                                                  | 2,00  | "-         |
| Silicon DC 193 (1)                                                            | 1,30  | "-         |
| Trikloorifluorimetaani                                                        | 25,00 | "-         |
| Raaka MDI (2)                                                                 | 220   | "-         |

(1) Pinta-aktiivinen aine, jota valmistaa Dow Corning, myydään nimellä silicone DC 193,

(2) Polyfenyyli-polymeteeni-polyisosyanaatti, jota valmistaa Montedison ja jota myydään nimellä TEDIMON 31.

Tuloksena saatavalla polyuretaanivaahdolla oli seuraavat ominaisuudet:

|                                      |                          |
|--------------------------------------|--------------------------|
| Heiys (ASTM D 1622-63)               | 48 kg/m <sup>3</sup>     |
| Puristuslujuus (ASTM C 1621/63)      | 3,3 kg/cm <sup>2</sup>   |
| Taivutuslujuus (ASTM D 790/66)       | 7,2 kg/cm <sup>2</sup>   |
| Murenevuus (ASTM C 421/67) 10'       | 7,2 kg/cm <sup>2</sup>   |
| Mittastabiilisuus (ASTM D 2126/66):  |                          |
| 24 tuntia 100°C:ssa                  | - 0,3 tilavuus-%         |
| 24 tuntia 150°C:ssa                  | + 21 tilavuus-%          |
| Itsestään sammumiskyky (ASTM 1692)   | S.E. (itsestään sammuva) |
| Butler Chinney Test (ASTM D 3014/74) | 25 %:n painohäviö        |

#### Esimerkki 5

Toimien esimerkin 4 mukaan käytettiin lähtövalmistetta, jolla oli seuraava laatu- ja määräkoostumus:

|                                                                               |                 |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| Polyoli, joka oli sen tyyppistä kuin on kuvattu edellä olevassa esimerkissä 3 | 18,7 paino-osaa |
| Dieteeniglykoli, joka sisälsi 15 % CH <sub>3</sub> COOK                       | 5,3    "-       |
| Trietyyliamiini                                                               | 0,5    "-       |
| Tris( $\beta$ -kloorietyyli)fosfaatti                                         | 15    "-        |
| Trikloorifluorimetaani                                                        | 20    "-        |
| raaka MDI                                                                     | 100    "-       |

Näin saatiin polyuretaanivaahto, jolla oli seuraavat ominaisuudet:

|                       |                      |
|-----------------------|----------------------|
| Tiheys                | 36 kg/m <sup>3</sup> |
| Murenevuus 10'        | 1 %:n painohäviö     |
| Itsestäänsammumiskyky | ei pala              |
| Butler Chinney Test   | 27 %:n painohäviö    |

#### Esimerkki 6

Toimien esimerkin 4 mukaan käytettiin lähtövalmistetta, jolla oli seuraava laatu- ja määräkoostumus:

|                                                                               |      |            |
|-------------------------------------------------------------------------------|------|------------|
| Polyoli, joka oli sen tyyppistä kuin on kuvattu edellä olevassa esimerkissä 1 | 28,7 | paino-osaa |
| Dieteeniglykoli, joka sisälsi 15 % $\text{CH}_3\text{COOH}$                   | 5,3  | "-         |
| Trietyyliamiini                                                               | 0,3  | "-         |
| Tinadibutyylidilauraatti                                                      | 0,1  | "-         |
| Tris( $\alpha$ -kloorietyyli)fosfaatti                                        | 15   | "-         |
| Trifluorikloorimetaani                                                        | 20   | "-         |
| Raaka MDI                                                                     | 100  | "-         |

Näin saatiin polyuretaanivaahto, jolla oli seuraavat ominaisuudet:

|                        |                    |
|------------------------|--------------------|
| Theys                  | 36 $\text{kg/m}^3$ |
| Murenevuus 10'         | 2 %:n painohäviö   |
| Itsestään sammumiskyky | ei pala            |
| Butler Chinney Test    | 22 %:n painohäviö  |

## Patenttivaatimukset:

1. Modifioidut polyolit, jotka ovat 30:stä 150:een vaihtelevan ekvivalenttipainon omaavien diolien ja 50:stä 200:aan vaihtelevan ekvivalenttipainon omaavien polyisosyanaattien reaktiotuotte, tunnetaan siitä, että niillä on painosuhde dioli/isosyanaatti 10:n ja 1:n välillä, edullisesti 5:n ja 1,6:n välillä ja ekvivalenttisuhte OH/NCO 3:n ja 50:n välillä, edullisesti 4:n ja 10:n välillä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset polyolit, tunnetaan siitä, että mainitut polyolit ovat suoran tai haarautuneen parafiiniketjun omaavaa tyyppiä tai eetterityyppiä, jossa on kaksi vapaata primaarista ja/tai sekundaarista hydrolyysiä.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukaiset polyolit, tunnetaan siitä, että mainittu dioli on monopropeeniglykoli.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukaiset polyolit, tunnetaan siitä, että mainittu dioli on dieteeniglykoli.

5. Patenttivaatimusten 1-4 mukaiset polyolit, tunnetaan siitä, että mainitut polyisosyanaatit ovat aromaattisen tyyppin bi- tai polyfunktionaalisia tuotteita.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukaiset polyolit, tunnetaan siitä, että mainitut polyisosyanaatit on valittu 2,4- ja/tai 2,6-tolueenidi-isosyanaatin, 4,4'-difenyylimetaanidi-isosyanaatin (MDI) ja polyfenyylipolymeteenipolyisosyanaattien (raaka MDI) joukosta.

7. Modifioidut polyolit, tunnetaan siitä, että ne ovat sellaisia kuin on edellä kuvattu ja esitetty esimerkeissä.

8. Polyuretaanivaahtoihin tarkoitettut valmisteet, tunnetaan siitä, että ne sisältävät polyoli-polyeetterikomponentteina yhden tai useamman edellä olevien patenttivaatimusten 1-7 mukaisista polyoleista.

9. Polyuretaanivaahtoihin tarkoitettut valmisteet, tunnetaan siitä, että ne ovat sellaisia kuin on edellä kuvattu ja esitetty esimerkeissä.

## PATENTKRAV

1. Modifierade polyoler, bestående av reaktionsprodukten av dioler som har en ekvivalentvikt varierande från 30 till 150, med polyisocyanater som har en ekvivalentvikt varierande från 50 till 200, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de uppvisar ett diol/isocyanat-viktförhållande som ligger mellan 10 och 1, företrädesvis mellan 5 och 1,6, och ett OH/NCO-ekvivalentförhållande som ligger mellan 3 och 50, företrädesvis mellan 4 och 10.
2. Polyoler enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d e därav, att polyolerna är av den typ som har en linjär eller grenad paraffinisk kedja, eller av etertyp med två fria primära och/eller sekundära hydroxylgrupper.
3. Polyoler enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a d e därav, att diolen utgöres av mono-propylenglykol.
4. Polyoler enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a d e därav, att diolen utgöres av dietylenglykol.
5. Polyoler enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a d e därav, att polyisocyanaterna är bi- eller polyfunktionella produkter av aromatisk typ.
6. Polyoler enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a d e därav, att polyisocyanaterna väljes bland 2,4- och/eller 2,6-toluendiisocyanat, 4,4'-difenyl-metandiisocyanat (MDI) och polyfenyl-polymetylen-polyisocyanater (rå MDI).
7. Kompositioner för polyuretanskum, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de som polyol-polyeterkomponenter innehåller en eller flera av de modifierade polyolerna enligt något av patentkraven 1-6.