

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 752733 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 752733

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08J

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 30.09.1975

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 30.09.1975

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 03.04.1976

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

02.10.1974 SE 7412427

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Berol Kemi AB, Box 851, 44401 Stenungsund, SVERIGE, (SE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Idström, Bo, Sverige, SVERIGE, (SE)

2 • Strömblad, Mats, Sverige, SVERIGE, (SE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Menetelmä polyuretaanivaahdon valmistamiseksi

Förfarande för framställning av polyuretanskum

Berol Kemi AB, S-444 01 STENUNGSUND 1, Ruotsi

Menetelmä polyuretaanivaahdon valmistamiseksi -
Förfarande för framställning av polyuretanskum

Esillä oleva keksintö koskee menetelmää sellaisen polyuretaanivaahdon valmistamiseksi, jolla on erittäin alhainen kovuusaste ja korkea hydrofiilisyyys.

Polyuretaanivaahdojen tavallisimpia jaotteluperusteita on kovuusaste, ja on tapana erottaa toisistaan taipuisa vahto, puolijäykkä ja jäykkä vahto. Tekijä, joka ensisijaisesti määrää kovuusasteen, on käytetty polyeetteripolyolin hydroksyylliluku. Polyuretaanivaahdon kehityksessä alemman kovuuden suuntaan tulee normaalin taipuisan vaahdon jälkeen ns. superpehmeä vahto, jota saadaan saattamalla polyisosyanaatti reagoimaan sopivat ominaisuudet omaavien polyolien kanssa sellaisessa paljoussuhteessa, että isosyanaatti-indeksi, so. isosyanaattiryhmien ja reaktioseoksessa olevien hydroksyyli-ryhmien suhde ei ko-
ho-
y-
li 1,0. Myös käyttämällä erityisiä pehmenysaineita ja paisunta-
aineita voidaan joissakin tapauksissa saada tulokseksi vaahdon kovuuden väheneminen. Erittäin alhaisen kovuuden omaavaa polyuretaanivaahdot on valmistettu myös käyttämällä hyväksi kahden toisiinsa liukenemattoman polyeetteripolyolin seosta, jolloin molempien polyolien seoksella on oltava seuraavat tarkasti määritellyt ominaisuudet:

- a) polyeetteripolyolien seoksen tulee sisältää 50-70 paino-% etyleenioksidista johdettuja yksikköjä,
- b) primaaristen hydroksyyli-ryhmien osuuden hydroksyyli-ryhmien kokonaismäärästä tulee olla 35-50 %,
- c) etyleenioksidista johdettujen yksikköjen a) ja primaaristen hydroksyyli-ryhmien prosenttiosuuden b) suhteen tulee olla 1,1-1,7.

Tällä menetelmällä, joka on kuvattu mm. ranskalaisessa patentissa 2 172 860, saadaan vaahtoa, jolla on huomattavasti alhaisempi kovuusaste kuin aikaisemmin mainitulla superpehmeällä vaahdolla. Tätä uutta vahtolajia nimitetään tavallisesti hyperpehmeäksi.

Vaht.
muokattu

Esillä olevan keksinnön mukaan on nyt osoittautunut, että voidaan saada aikaan polyuretaanivaahtoa, jonka kovuus on vielä alhaisempi kuin ranskalaisen patentin menetelmällä valmistetun polyuretaanivaahdon, käyttämällä polyeetteripolyoliseosta, jossa on epätavallisen korkea primaaristen hydroksyyli-ryhmien osuus ja sovittamalla tarkasti polyisosyanaatin ja polyolin suhde. Lähemmin määriteltynä keksinnön mukainen menetelmä kohdistuu sellaisen polyuretaanin valmistukseen, jolla on alhainen kovuusaste ja korkea hydrofiilisyyys, saattamalla polyisosyanaatti reagoimaan polyeetteripolyoliseoksen kanssa, jossa on ainakin kaksi toisiinsa liukenematonta, vähintään 3-funktioista polyeetteripolyolia, joka polyeetteriseos on johdettu 50-70 %:sesti etyleenioksidista, katalysaattorin, paisunta-aineen, vaahdon stabiloijan ja mahdollisesti muiden polyuretaanivaahdon valmistuksessa tavallisesti käytettyjen lisäaineiden läsnäollessa, jolle menetelmällä on tunnusomaista, että polyeetteripolyoliseoksella on hydroksyyli-luku 35-45, että primaaristen hydroksyyli-ryhmien osuus koko hydroksyyli-ryhmien luvusta polyeetteripolyoliseoksessa on 55-80 %, ja että polyisosyanaatin ja polyeetteripolyolin määrät sovitetaan sellaisiksi, että isosyanaattiryhmien ja hydroksyyli-ryhmien suhde on $0,85-1,05$. Hydroksyyli-luku ja primaaristen hydroksyyli-ryhmien luku on tällöin määritetty julkaisussa *Analytical Chemistry* 33 (1961) 896 kuvatulla menetelmällä. Laajat tutkimukset ovat osoittaneet, että korvaamalla kaksi polyolia yhdellä ainoalla polyolilla, jolla on polyoliseoksen kanssa yhtäpitävät tunnusluvut, tai käyttämällä polyoliseosta, jonka ominaisuudet ovat toiset, ei saada haluttuja ominaisuuksia omaavaa vaahtoa. Eri-tyisesti on huomattava, että keksinnön mukaan valmistetuilla polyuretaanivaahdoilla erittäin alhaiseen kovuuteen liittyvät erinomaiset sellaiset fysikaaliset ominaisuudet kuin murtovenymä, vetolujuus ja painuma. Lisäksi vaahto täyttää muovausprosessissa korkeat stabili-

teettivaatimukset. On siten ratkaiseva merkitys sillä, että keksinnön mukaisia ehtoja noudatetaan. Muussa tapauksessa ei edullisia vaikutuksia saavuteta.

Keksinnön mukaisia polyeetteripolyoleja saadaan liittämällä vähintään kaksi erilaista alkyleenioksidia, joista toinen on etyleenioksidi, ytimeen, jossa on vähintään kolme reaktiokykyistä vetyä. Tämä ydin voi olla polyoli, jolloin edullisia ovat sellaiset polyolit kuin glyseroli ja trimetylolipropaani, tai amiini, kuten trietanoliamiini. Se osa polyeetteripolyoliseoksesta, joka koostuu etyleenioksidista, muodostaa 50-70 paino-%, kun taas muita alkyleenioksideja ovat propyleenioksidi, butyleenioksidi tai näiden seokset. Alkyleenioksidien liittäminen tapahtuu tavanomaisin menetelmin. Etyleenioksidi ja korkeammat alkyleenioksidit voidaan liittää joko seoksena tai kukin erikseen yhdessä tai useammassa reaktiovaiheessa. Korkean pehmeysasteen saavuttamiseksi on olennaista, että molemmat polyeetteripolyolit ovat liukenemattomia toisiinsa, so. niillä on erilainen hydrofiilisyyys. Niiden painosuhteen tulisi sopivimmin olla välillä 1:10 - 10:1. Toisen polyolin on siten oltava vesiliukoinen ja sen HLB-arvon tulisi olla vähintään 15 ja samennuspisteen vähintään 88°C. Sen keskimääräinen molekyylipaino on 3000 - 5000. Toisen polymeerin on oltava huomattavasti hydrofobisempi ja sen HLB-arvon tulisi olla korkeintaan 5 ja samennuspisteen alle 70°C. Tämän polyeetteripolyolin keskimääräinen molekyylipaino voi olla jonkin verran korkeampi, nim. 3000 - 7000. Ilmoitetut HLB-arvot on laskettu W.C. Griffin'in mukaan: Official Digest, June 1956, 447, ja samennuspisteet on laskettu Lowe'n et al. mukaan: Journal of Cellular Plastics, Jan 1965, 121. Valaisevia esimerkkejä esillä olevan keksinnön mukaisista sopivista polyoleista ovat seuraavat:

- a) 92 paino-osaan glyserolia liitettiin ensin 4000 paino-osa propyleenioksidia ja sen jälkeen 1300 paino-osa etyleenioksidia. Saadulla polyeetteripolyolilla oli hydroksyylliluku 36 ja primaaristen hydroksyylliryhmien osuus 75 %.
- b) 92 paino-osaan glyserolia liitettiin ensin 470 paino-osa propyleenioksidia ja sen jälkeen 3440 paino-osa seosta, jossa oli 18 % propyleenioksidia ja 82 % etyleenioksidia. Saadulla polyeetteripolyolilla oli hydroksyylliluku 42 ja primaaristen hydroksyylliryhmien osuus 58 %.
- c) 134 paino-osaan trimetylolipropaania liitettiin ensin 3000 paino-osa seosta, jossa oli 18 % propyleenioksidia ja 82 % etyleenioksidia,

ja sen jälkeen 300 paino-osaa propyleenioksidia ja lopuksi 350 paino-osaa etyleenioksidia. Saadulla polyolilla oli hydroksyylliluku 42 ja primaaristen hydroksyyli-ryhmien osuus 73 %.

d) 99 paino-osaan glyserolia liitettiin 5000 paino-osaa propyleenioksidia ja sitten 700 paino-osaa etyleenioksidia. Saadulla polyeetteripolyolilla oli hydroksyylliluku noin 34 ja primaaristen hydroksyyli-ryhmien osuus 75 %.

Esillä olevan keksinnön sovellutuksessa käytettävän polyisosyanaatin on oltava vähintään kaksifunktionen. Esimerkkejä tällaisista sopivista isosyanaateista ovat tolueenidi-isosyanaatti, heksametyleenidi-isosyanaatti, difenyyylimetaanidi-isosyanaatti, polyfenyylipolymetyleenipolyisosyanaatti tai näiden seokset. Mainituista isosyanaateista on edullinen tolueenidi-isosyanaatti, joka voi olla 2,4- tai 2,6-isomeerimuodossa tai näiden isomeerien seoksena. Edullisessa isomeeriseoksessa on noin 80 % 2,4-isomeeria ja 20 % 2,6-isomeeria, mutta myös muita suhteita voidaan hyvällä menestyksellä käyttää. Reaktioon käytetyn isosyanaatin määrä on sopeutettava muiden reaktioseokseen sisältyvien komponenttien mukaan siten, että isosyanaatti-indeksi, so. isosyanaattiryhmien ja seoksessa olevien hydroksyyli-ryhmien suhde on noin ~~0,85-1,05, edullisesti~~ 0,90-0,98.

Isosyanaatin ja polyeetteripolyolin keskeinen reaktio suoritetaan amiinikatalysaattorin läsnäollessa, jona ensisijaisesti käytetään tertiääristä amiinia, kuten trietyleenidiamiinia, dimetyyliaminoetanolia tai tetrametyylietyleenidiamiinia. Voidaan käyttää myös organometallityyppejä olevia katalysaattoreita, kuten tina-2-etyyliheksaattia, tinadibutyylidilauraattia, lyijynafteenia tai kobolttinaftenaattia, näitä käytetään kuitenkin suhteellisen pieninä määrinä ja yhdistettyinä amiinikatalysaattorien kanssa. Solunmuodostus ja siten polyuretaanivaahdon tiheys kontrolloidaan tavanomaisella tavalla säätämällä lisätyn veden ja mahdollisten muiden paisunta-aineiden, kuten trikloorifluorimetaanin tai metyleenikloridin määrää. Lisäämällä vaahdonstabiloijia, kuten silikoniöljyä, varmistetaan hyvä vaahdonpysyvyys ja hyvät fysikaaliset lujuusominaisuudet. Yllä mainittujen lisäaineiden lisäksi voidaan haluttaessa lisätä muita vakiintuneen tekniikan mukaisia lisäaineita.

Esillä olevaa keksintöä valaistaan lähemmin alla olevilla suoritus-esimerkeillä.

Esimerkit 1 - 3

Viisikomponenttisen laboratoriovahtokoneen avulla sekoitettiin tyyppiä a) olevaa polyeetteripolyolia ja tyyppiä b) olevaa polyeetteripolyolia, vettä, silikoniöljyä, trietyleenidiamiinia, dimetyyliaminoetanolia ja trikloorifluorimetaania taulukossa 1 esitetyt paino-osat sekä tolueenidi-isosyanaattia (80 % 2,4-isomeeria, 20 % 2,6-isomeeria) sellainen määrä, että saatiin isosyanaatti-indeksi 0,95. Seos kaadettiin 50 x 50 x 30 cm suuruiseen muottiin, minkä jälkeen valmis vahto sai kovettua vuorokauden ajan huoneen lämpötilassa. 24 tunnin vakioinnin jälkeen ilmastohuoneessa suoritettiin fysikaalinen koestus. Tällöin saatiin taulukossa 1 esitetyt tulokset:

Taulukko 1

	Esimerkki		
	1	2	3
<u>Koostumus, paino-osia</u>			
Polyeetteripolyoli a)	25	25	25
Polyeetteripolyoli b)	75	75	75
Vesi	3,5	3,5	3,5
Silikoniöljy	1,5	1,5	1,5
Trietyleenidiamiini (33 %:nen)	0,2	0,2	0,2
Dimetyyliaminoetanol	0,8	0,8	0,8
Trikloorifluorimetaani	15	7,5	0
Tolueenidi-isosyanaattia sellainen määrä, että saadaan isosyanaatti-indeksi 0,95.			
<u>Fysikaaliset ominaisuudet (ASTM D1564-629)</u>			
Tiheys kg/m ³	19,7	23,5	27
Vetolujuus kg/cm ²	1,2	1,3	1,7
Murtovenymä %	490	420	395
Repäisynkestävyys kg/cm	0,5	0,4	0,6
90 % painuma, %	10	10	10
Iskukimmo, %	50	50	50
Kovuus, 25 % kokoonpuristus, kp/dm ²	0,6	0,9	1,1
Kovuus, 65 % kokoonpuristus, kp/dm ²	1,2	1,7	2,1

Tuloksista ilmenee, että valmistetuilla vaahdoilla on poikkeuksellisen alhainen kovuus ja että kovuus ranskalaisen patentin 2 172 860 mukaan valmistettuun vaahtoon verrattuna, kun tällä oli suunnilleen sama tiheys ja suunnilleen samat fysikaaliset ominaisuudet, oli noin 1/2.

Esimerkit 4 - 5

Viiskomponenttisen laboratoriovahtokoneen avulla sekoitettiin tyyppiä d) olevaa polyeetteripolyolia ja tyyppiä b) olevaa polyeetteripolyolia, jotka olivat liukenemattomia toisiinsa, vettä, silikoniöljyä, trietyleenidiamiinia ja dimetyyliaminoetanolia taulukossa 2 esitetyt paino-osat, sekä tolueenidi-isosyanaattia (80 % 2,4-isomeeria, 20 % 2,6-isomeeria) sellainen määrä, että saatiin isosyanaatti-indeksi 0,95. Seos kaadettiin 50 x 50 x 30 cm suuruiseen muottiin, minkä jälkeen vahto sai kovettua vuorokauden ajan. 24 tunnin vakioinnin jälkeen ilmastohuoneessa suoritettiin fysikaalinen koestus. Tällöin saatiin taulukossa 2 esitetyt tulokset:

Taulukko 2

	Esimerkki	
	4	5
<u>Koostumus, paino-osia</u>		
Polyeetteripolyoli d)	20	30
Polyeetteripolyoli b)	80	70
Vesi	3,5	3,5
Silikoniöljy	1,5	1,5
Trietyleenidiamiini (33 %:nen)	0,15	0,15
Dimetyyliaminoetanol	0,55	0,55
Tolueenidi-isosyanaattia sellainen määrä, että saadaan isosyanaatti-indeksi 0,95.		

Fysikaaliset ominaisuudet (ASTM D1564-629)

Tiheys kg/m ³	29	29
Kovuus, 25 % kokoonpuristus, kp/dm ²	1,3	1,0
Kovuus, 65 % kokoonpuristus, kp/dm ²	2,5	2,0

Valmistetuilla polyuretaanivaahdoilla oli alhaisen kovuuden lisäksi erinomaiset fysikaaliset ominaisuudet, kuten säännöllinen solurakenne ja korkea murtovenymä ja vetolujuus. Vaahdonmuodostuksen aikana ei voitu havaita kutistumista.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä sellaisen polyuretaanivaahdon valmistamiseksi, jolla on alhainen kovuusaste ja korkea hydrofiilisyys, saattamalla polyisosyanaatti reagoimaan polyeetteripolyoliseoksen kanssa, jossa on vähintään kaksi toisiinsa liukenematonta vähintään 3-funktioista polyeetteripolyolia, joka polyeetteriseos on johdettu 50-70 %:sesti etyleenio-

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä sellaisen polyuretaanivaahdon valmistamiseksi, jolla on alhainen kovuusaste ja korkea hydrofiilisyyys, saattamalla polyisosyanaatti reagoimaan polyeetteripolyoliseoksen kanssa, jossa on vähintään kaksi toisiinsa liukenematonta vähintään 3-funktioista polyeetteripolyolia, joka polyeetteriseos on johdettu 50-70 %:sesti etyleenioksidista, katalysaattorin, paisunta-aineen, vaahdon stabiloijan ja mahdollisesti muiden polyuretaanivaahdon valmistuksessa tavallisesti käytettyjen lisäaineiden läsnäollessa, t u n n e t t u siitä, että polyeetteripolyoliseoksella on hydroksyylliluku 35-45, että primaaristen hydroksyyli ryhmien osuus koko hydroksyyli ryhmien luvusta polyeetteripolyoliseoksessa on 55-80 % ja että polyisosyanaatin ja polyeetteripolyolin määrät sovitetaan sellaisiksi, että isosyanaattiryhmien ja hydroksyyli ryhmien suhde on 0,90-0,98.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että toinen polyeetteripolyoli on vesiliukoinen.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesiliukoisella polyeetteripolyolilla on HLB-arvo vähintään 15 ja samenesspiste vähintään 88°C.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että toisella polyeetteripolyolilla on HLB-arvo korkeintaan 5 ja samenesspiste korkeintaan 70°C.
5. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että isosyanaatti on tolueenidi-isosyanaatti.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av polyuretanskum med låg hårdhetsgrad och hög hydrofilitet genom att bringa polyisocyanat att reagera med en polyeterpolyolblandning av minst två i varandra olösliga, minst 3-funktionella polyeterpolyoler, vilken polyeterpolyolblandning till 50-70 % är härledd från etylenoxid, i närvaro av katalysator, jäsmedel, skumstabilisator och eventuellt andra vid framställning av polyuretanskum vanligen använda tillsatser, k ä n n e t e c k n a t därav, att polyeterpolyolblandningen har ett hydroxyltal från 35-45, att andelen primära hydroxylgrupper av totala antalet hydroxylgrupper i polyeterpolyolblandningen

är 55-80 % och att mängden polyisocyanat och polyeterpolyol anpassa så att förhållandet mellan isocyanatgrupper och hydroxylgrupper (isocyanatindex) är 0,90-0,98.

2. Förfarande enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den ena polyeterpolyolen är löslig i vatten.

3. Förfarande enligt krav 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att den i vatten lösliga polyeterpolyolen har ett HLB-värde av minst 15 och en grumlingspunkt av minst 88°C.

4. Förfarande enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den andra polyeterpolyolen har ett HLB-värde som icke överstiger 5 och en grumlingspunkt av högst 70°C.

5. Förfarande enligt något av tidigare krav, k ä n n e t e c k n a t därav, att isocyanatet utgörs av toluendiisocyanat.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

2892/65 (108G 18/48)

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland 42636 (108G 18/50)

Iso-Britannia - Storbritannien

Norja - Norge 131460 (108G 18/14)

Ranska - Frankrike

Ruotsi - Sverige 402783 (108G 18/48), 317511 (108G 22/4)

Saksa - BRD - Tyskland 2129922 (108G 22/44), 219988 (108G 22/4)

Sveitsi - Schweiz

Tanska - Danmark

USA 3546145 (108G 22/46)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Rayo Korki

Allekirjoitus

Merkitse hakemusjulkaisuun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisuun numeron eteen K ja P.