

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 145933 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET



(21) Ansøgning nr. 5923/75 (51) Int.Cl.³ C 08 K 5/13
(22) Indleveringsdag 29. dec. 1975 C 08 K 5/18
(24) Løbedag 29. dec. 1975
(41) Alm. tilgængelig 1. jul. 1976
(44) Fremlagt 18. apr. 1983
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet 30. dec. 1974, 537999, US

(71) Ansøger EURANE-EUROPEENNE DU POLYURETHANE S.A., Paris 16eme, FR.

(72) Opfinder Arthur Lawrence Austin, US: William Walter Levis Jr.,
US: John Thomas Patton Jr., US.

(74) Fuldmægtig Ingeniørfirmaet Hofman-Bang & Boutard.

(54) Mod oxidation stabiliserede
polyetherpolyoler.

Den foreliggende opfindelse angår mod oxidation stabiliserede polyetherpolyoler, der er kondensationsprodukter af den i krav 1's indledning anførte art, og som kan finde anvendelse ved fremstilling af polyurethanskum. Nærmere bestemt angår opfindelsen sådanne polyetherpolyoler stabiliseret med en bestemt kombination af stabiliseringsmidler, der synergistisk forbedrer den oxidative stabilitet af polyetherpolyoler og forsinker dannelsen af peroxider i polyetheren. Som følge heraf forsinkes dannelsen af farve i polyurethanskum fremstillet ud fra disse stabiliserede polyetherpolyoler.

Polyurethanskum fremstilles normalt ved en katalyseret reaktion mellem et organisk polyisocyanat og en hydroxyl-termineret forbindelse i nærværelse af et opskumningsmiddel. Af flere forskellige år-

DK 145933 B

sager har polyetherpolyoler vist sig at være særlig egnede hydroxyl-terminerede forbindelser ved fremstilling af polyurethanskum. En ulempe ved anvendelsen af polyetherpolyoler som skummellemprodukter er imidlertid, at disse polyoler under visse betingelser oxideres. Denne oxidation forårsager (1) misfarvning af skummet og (2) en formindskelse af skummassens reaktivitet.

Misfarvningen forårsages af oxidationsprodukter af polyetherne, der opstår ved dekomponering af peroxider dannet i polyolen, når denne udsættes for luft. Oxidationsprodukterne fremkommer i form af aldehyder og syrer. Desuden har nærværelsen af peroxider i polyetherne en negativ virkning på skumrets reaktivitet. Polyetherperoxider, der er det første oxidationstrin for polyolen, vil hvis de ikke dekomponeres til syrer og aldehyder ved lagring af polyolen, dekomponere under fremstillingen af urethanskummet, idet polyolen herved udsættes for høj temperatur, og der opstår herved en yderligere koncentration af aldehyder og syrer. Disse nedbrydningsprodukter fører til dannelse af brune farver i skummet. Hvis endvidere koncentrationen af peroxider er tilstrækkeligt høj, nedbrydes polymerstrukturen i skummet i et sådant omfang, at skummet mister de ønskede styrkeegenskaber og bliver et kommercielt uacceptabelt produkt.

Imidlertid er tilstedeværelsen af oxidationsprodukter i polyolen ikke den eneste grund til misfarvning i polyurethanskum. Oftest tilsættes stabiliseringsmidler, især phenoliske forbindelser, til polyetherpolyoler for at hæmme oxidationen og den deraf følgende misfarvning. Selv om disse stabiliseringsmidler har været særdeles effektive til at hindre oxidationen, bliver de imidlertid selv selektivt oxideret og forbruges herved. I oxideret form er mange af disse stabiliseringsmidler i sig selv stærkt farvede og har stærk farveevne. Således opstår ved beskyttelse af polyetheren mod oxidation stærkt farvede forbindelser. Selv om de fleste phenoliske forbindelser øjensynligt stabiliserer polyetherne mod oxidation, påvirker tilsætningen af disse phenoliske forbindelser imidlertid anvendelsen af polyolerne i polyurethanskum, idet de tilsatte stabiliseringsmidler giver skummet en misfarvning.

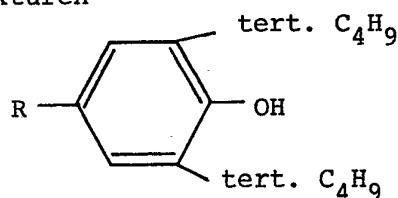
Hvis endvidere polyetheren er oxideret i en sådan grad, at syreindholdet i polyetheren, bestemt ved pH-måling, er tilstrækkeligt højt,

betyder det en nedsætning af reaktiviteten for skumsystemet. Det er en generel erfaring, at jo surere polyetheren er, jo lavere vil reaktionshastigheden for skumsystemet være. En yderligere ulempe ved anvendelse af polyetherpolyoler, der indeholder betydelige koncentrationer af peroxider, er, at sidstnævnte forbindelser, der er oxidationsmidler, vil angribe stannosalte anvendt som urethankatalysatorer, hvorved disse katalysatorer omdannes fra deres aktive stanno-form til en inaktiv oxideret form, der indeholder -Sn-O-Sn- strukturen. Denne oxidation af polyetherpolyolen sker nemt ved blot at udsætte polyetherpolyolen for luft eller oxygen, især under indvirning af varme.

Det er et formål med den foreliggende opfindelse at tilvejebringe mod oxidation stabiliserede polyetherpolyoler, der hindrer misfarvning, når de anvendes ved fremstilling af polyethanskum.

Fra US patentskrift nr. 3 637 865 kendes anvendelsen af en blanding af 2,6-di-tert.butyl-4-methylphenol og p,p'-dialkyldiphenylaminer som stabilisator for polyetherpolyoler.

Det har overraskende vist sig, at polyetherpolyoler synergistisk kan stabiliseres mod oxidation ved at iblande et stabiliseringsmiddelsystem bestående af en kombination af en 2,6-di-tert.butyl-4-alkylphenol med strukturen



hvor R er alkyl med 1-9 carbonatomer, og 4,4'-bis-(α -methylbenzyl) diphenylamin, og at disse stabiliserede polyoler hindrer misfarvning, når de anvendes ved fremstilling af polyurethanskum. De stabiliserede polyetherpolyoler ifølge opfindelsen er derfor ejendommelige ved det i krav 1's kendetegnende del anførte.

Det kunne ikke ud fra US patentskrift nr. 3 637 685 forventes, at denne kombination indeholdende en specifik aryldiphenylamin ville modvirke misfarvning af skum fremstillet ud fra de stabiliserede polyetherpolyoler.

Den totale mængde af den synergistiske blanding, der generelt anvendes til stabiliseringen, ligger på 0,05 dele til 0,5 dele, fortrinsvis 0,1-0,2 dele pr. 100 vægtdele polyetherpolyol. Mængden afhænger af anvendelsen af den polyol, der skal stabiliseres. Det må forstås, at enhver mængde i det angivne interval kan anvendes. Lige store eller forskellige mængder af hvert additiv kan anvendes. Imidlertid skal hver blanding af additiver generelt indeholde 10 vægtprocent eller mere af hver af disse additiver, idet den totale mængde af additiver er 100 %.

Polyetherpolyoler, der kan stabiliseres, er de forbindelser, der har mindst to hydroxylgrupper. Disse fremstilles normalt ved katalytisk polymerisering af et alkylenoxid eller en blanding af alkylenoxider i nærværelse af en initiator valgt blandt polyvalente alkoholer, såsom ethylenglycol, propylenglycol, 1,2-butylenglycol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, glycerol, trimethylolpropan, 1,2,6-hexantriol, sorbitol, saccharose, α -methylglucosid, propylenoxid og 1,2- og 2,3-butylenoxid foretrækkes. Blandinger af enhver af ovennævnte forbindelser kan anvendes.

Særlig foretrukne polyetherpolyoler er de, der afledes af propylenoxid og vand, trimethylolpropan, propylenglycol, dipropylenglycol eller glycerol, der har en molekylvægt på 400-30.000.

Fremstilling af polyurethanskum ud fra stabiliserede polyetherpolyoler af den omhandlede art kan udføres på kendt måde. Således kan man anvende de såkaldte "præ-polymer", "quasi-præpolymer" eller "one-shot" metoder. Sammen med den stabiliserede polyetherpolyol anvendes normalt et organisk polyisocyanat, en katalysator, et overfladeaktivt middel og et opskumningsmiddel. Andre kendte additiver kan også om ønsket anvendes.

Følgende eksempler 1 og 2 illustrerer nærmere den foreliggende opfindelse. I eksemplerne er alle dele vægtdele, medmindre andet er anført.

EKSEMPEL 1

Polyetherpolyolen, der anvendes i dette eksempel, er en ethertriol med en molekylvægt på 3.000 fremstillet ud fra polypropylenoxid og glycerol. Stabilitetsforsøg med polyolen udførtes som følger:

I hvert forsøg fyldtes en beholder forsynet med et gennemboblingsrør, termometer, omrører og luftudgang med ovennævnte polyol og forskellige stabiliseringsmidler. Efter grundig blanding af chargen bobledes luft igennem blandingen og der opvarmedes under gennembobling af luft i tre timer.

Ved bestemmelse af prøvernes følsomhed over for oxidation anvendtes tre former for analyse: (1) analyse af pH-ændringen, (2) analyse af APHA-farven og (3) en analyse af peroxidudviklingen.

pH-ændringsanalysen involverer bestemmelse af det tilsyneladende pH før og efter oxidationen, af en alkohol-vandopløsning af polyolprøven, idet der anvendes glaselektroder og et pH-meter på i og for sig kendt måde. Normalt ledsages en væsentlig nedbrydning af en væsentlig sænkning af den observerede tilsyneladende pH d.v.s. en forøget surhedsgrad af polyolen.

APHA-farven måles som beskrevet i Standard Methods for the Examination of Water and Sewage, 9th Edition, udgivet 1946, af American Public Health Association, side 14 og 15. I APHA-analysen angiver de mindste farvetal ringe farve, d.v.s. destilleret vand har en APHA-farve på 0. Det er væsentligt, at den stabiliserede blanding før oxidationen har en APHA-farve på 20 eller mindre. Generelt er det ønskværdigt (selv om det ikke altid er nødvendigt) at opnå polyetherpolyoler, der efter oxidationen, som anført ovenfor ikke har en APHA-farve på mere end 40. Oxidationsprøven er en streng prøve at bestå, idet der er fremstillet tilfredsstillende skum med polyoler, der efter oxidationen har en APHA-farve så høj som 80. Analyse af peroxiderne udføres ved at tilsætte få krystaller af kaliumiodid til prøven. Hvis der er peroxider til stede, så omdannes kaliumiodidet til fri iod, der vil give prøven en betragtelig farve.

I tabel 1 nedenfor er vist resultaterne opnået når forskellige stabiliseringsmidler blev afprøvet på ovenfor beskrevne måde, alene eller i sammenblandinger, idet forsøgsnumrene la - li svarer til de i kolonne 2 anførte stabiliseringsmidler.

TABEL 1

Forsøg nr.	Stabiliserings- middel	Temp. °C	APHA farve		pH		Peroxider til stede
			Før	Efter	Før	Efter	
1a	0,52 % A)	145	0-5	100	8,15	5,9	+
1b	0,20 % B)	145	5	>100	8,25	4,85	xx
1c	0,10 % A)) B)	145	0-5	0-5	7,95	7,95	-
1d	0,125% A)) B)	145	10	30	8,1	8,1	-
1e	0,05 % A)) B)) C)	145	0-5	0-5	8,5	8,5	-
1f	0,5 % D)	145	5	>100	6,6	5,4	+
1g	0,20 % B)) D)	145	5	20	6,6	6,6	-
1h	0,4 % B)) C)	145	10	100	8,3	5,0	+
1i	0,4 % A)) C)	145	0-5	20	8,35	6,55	ND x

A = 2,6-di-t-butyl-4-methylphenol
 B = 4,4'-bis-(α -methylbenzyl)diphenylamin

C = phenyldidecylphosphit

D = 2,6-di-t-butyl-4-butylphenol

x = ikke bestemt

xx = påvirket af pH-ændringen, den oxiderede opløsning var for mørk til at kunne bruges ved kaliumiodid-analysen.

Resultaterne i tabel 1 viser den overraskende synergistiske virkning af den omhandlede blanding af stabiliseringsmidler. F.eks. viser en polyol indeholdende 0,52% af stabiliseringsmiddel A (forsøg 1a) eller en polyol indeholdende 0,20 vægt pct. af stabiliseringsmiddel B (forsøg 1b) en væsentlig ændring i APHA-farven og et stort fald i det observerede pH, medens en polyol indeholdende 0,10% af både A og B (forsøg 1c) i det væsentlige var stabil uden ændring af APHA-farven eller pH og uden udvikling af peroxid. På lignende måde viser blandinger indeholdende 0,05% C samt yderligere 0,4% B eller 0,4% A (forsøg 1h og 1i) sådanne farveændringer, pH-ændringer eller peroxidudvikling at de må anses for at være ustabile, medens de samme blandinger indeholdende 0,05 vægt pct. af både A, B og C (forsøg 1e) ikke udviste nogen ændring i farve, pH eller udvikling af peroxid.

EKSEMPEL 2

Stabiliteten af en polyetherpolyol med en molekylvægt på 3.500 fremstillet ved kondensation af en blanding af ethylenoxid og propylenoxid med glycerol analyseres som beskrevet i eksempel 1. Stabilisatorblandingerne er de samme som anvendt i det tidligere eksempel. Resultaterne af forsøget viser, at selv om tilfredsstillende resultater ikke opnås med hver af stabiliseringsmidlerne A eller B alene, opnås en overraskende synergistisk virkning når en blanding af A og B anvendes.

Lignende resultater opnås når polyetherpolyolen der afprøves er:

- (1) en glycol med en molekylvægt på 700 fremstillet ved kondensation af propylenoxid og propylenglycol,
- (2) en triol med en molekylvægt på 12.000 fremstillet ved kondensation af en blanding af ethylenoxid og butylenoxid med trimethylolpropan, og
- (3) en polyol med en molekylvægt på 5.000 fremstillet ved kondensation af propylenoxid og bisphenol A.

Efterfølgende anvendelseseksempler A og B belyser anvendelsen af de omhandlede forbindelser ved fremstillingen af polyurethanskum.

EKSEMPEL A

En polyetherpolyol som anvendt i eksempel 1 stabiliseredes med 0,2% 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, 0,2% 4,4'-bis(α -methylbenzyl)diphenylamin og 0,05% phenyldidecylphosphit. Denne stabiliserede polyol anvendtes ved fremstilling af polyurethanskum ved en one-shot-proces ifølge recepten anført nedenfor.

<u>Ingrediens</u>	<u>Vægtdele</u>
Polyol	100
Vand	4,4
Silicone-overfladeaktivt middel	0,9
Katalysator A ^a	0,3
Katalysator B ^b	0,2
Toluen-diisocyanat	58,9

-
- a triethylendiamin opløst i dipropylenglycol
b stannooctoat.

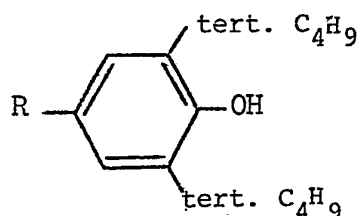
Umiddelbart efter dannelse af et polyurethanskum udførtes følgende varmebelastningsprøve: Terninger af skummet med en kantlængde på 7,62 cm anbragtes i en ovn med cirkulerende luft, der blev holdt på en temperatur på 185 °C og stod heri i to timer. Beholderne blev nu fjernet og skummet blev undersøgt for farve og påbrænding. Der kunne ikke detekteres nogen farveændring og heller ikke påbrænding, og derved ingen nedbrydning.

EKSEMPEL B

Eksempel A (fremstilling af polyurethanskum og varmebelastningsprøve) blev gentaget, idet der her anvendtes en polyol stabiliseret med 0,15% af både 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol og 4,4'-bis(α -methylbenzyl)diphenylamin. Resultaterne var de samme som ovenfor, idet der ikke kunne observeres nogen farveændring og derved ingen nedbrydning.

P a t e n t k r a v :

1. Mod oxidation stabiliserede polyetherpolyoler, der er kondensationsprodukter af et alkylenoxid eller en blanding af alkylenoxider og en polyvalent alkohol, indeholdende pr. 100 vægtdele kondensationsprodukt 0,05 - 0,5 vægtdele af et stabiliseringsmiddel i form af en blanding af en carbonhydridsubstitueret diphenylamin og en 4-carbonhydridsubstitueret-2,6-ditertiær-butylphenol, k e n d e t e g n e t ved, at stabiliseringsmidlet består af en blanding af 4,4'-bis(-methylbenzyl)-diphenylamin og en eller flere phenoler med formlen



hvor R er alkyl med 1-9 carbonatomer, og hvor mængden af henholdsvis amin og phenol er mindst 10 vægtprocent beregnet på blandingen af amin og phenol.

2. Stabiliserede polyetherpolyoler ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at de indeholder 0,1-0,2 vægtdele stabiliseringsmiddel pr. 100 vægtdele kondensationsprodukt.

3. Stabiliserede polyetherpolyoler ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g n e t ved, at stabiliseringsmidlet indeholder en phenol, hvori R er methyl eller butyl.

Fremdragne publikationer:

US patent nr. 3637865.