



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **169778**

(13) **B**

(51) Int Cl⁵ C 08 G 18/76, 18/10, 18/36, C 08 L 75/04

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	873223	(86) Int. inng. dag og	
(22) Inng. dag	31.07.87	søknadsnummer	
(24) Løpedag	31.07.87	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	03.02.88	(30) Prioritet	02.08.86, DE, 3626223
(44) Utlegningsdato	27.04.92		

(71) Patentsøker	Henkel KGaA, Henkelstrasse 67, D-4000 Düsseldorf, DE
(72) Oppfinner	Hermann Kluth, Düsseldorf, DE
	Bert Gruber, Bedburg, DE
	Alfred Meffert, Monheim, DE
	Wilfried Hübner, Langenfeld, DE
(74) Fullmektig	Bryns Patentkontor AS, Oslo

(54) **Benevnelse** Polyuretanprepolymerer med endeplasserte isocyanatgrupper samt deres fremstilling

(56) **Anførte publikasjoner** Europeisk (EP) patentsøknad, publ. nr. 152585, USA (US) patent nr. 4508853.

(57) **Sammendrag** Polyuretanprepolymerer med endeplasserte isocyanatgrupper inneholdende et støchiometrisk overskudd av en eller flere aromatiske isocyanater med gjennomsnittlig to til fire isocyanatgrupper pr. molekyl som isocyanatkomponenter og en av oleokjemiske, minst partielt umettede triglyserider ved epoksydasjon og etterfølgende ringåpning med en alkoholfremstilt polyol som polyolkomponent, samt akselerator og flammebeskyttelses-tilsetninger, drivmidler og evt. flytendegjørere, fargestoffer og/eller stabilisatorer, idet de som polyolkomponenter inneholder en eller flere esterpolyoler av oleokjemisk opprinnelse som ikke har frie epoksydgrupper ved fullstendig ringåpning av epoksyderte triglyserider av en minst delvis olefinisk umettet fettsyreholdig fettsyreblanding med en eller flere alkoholer med 1 til 12 C-atomer samt omforestring av triglyseridderivatene til alkylesterpolyoler med 1 til 12 C-atomer i alkylresten. Det omtales også fremgangsmåte til fremstilling av slike polyuretanprepolymerer og deres anvendelse som utgangsstoffer for fremstillingen av polyuretanskum.

Foreliggende oppfinnelse angår polyuretan-prepolymerer av en isocyanatkomponent og en polyolkomponent, med endeplasserte isocyanatgrupper.

5 Oppfinnelsen angår også en fremgangsmåte for fremstilling av disse prepolymerer.

Disse prepolymerer finner anvendelse som bestanddeler i formuleringer for fuktighetsherdende skumstoffer.

10

Polyuretan-prepolymerer har vært kjent i lengre tid. De anvendes i mange sammenhenger på området klebestoffer. I den senere tid anvendes de imidlertid stadig mer for formuleringer til fremstilling av skumstoffer som på grunn av deres isolerende egenskaper mot fuktighet, kulde og lyd har fått økende betydning i bygningssektoren. Ved disse anvendelser foretrekkes såkalt "enkomponents-polyuretanskum". Derved dreier det seg om blandinger av polyuretan-prepolymerer, akseleratorer, midler til nedsettelse av viskositeten, drivmidler og andre hjelpestoffer som beskyttet mot fuktighet bringes i handelen i trykkbeholdere, og som ved frigjøring fra trykkbeholderene nødvendigvis kommer i berøring med fuktighet eller atmosfærens vanndamp og herdes.

20

25 I NO pat.nr.134.489 foreslås en fremgangsmåte til fremstilling av slike polyuretanskum. For dette formål fremstilles en polyuretan-prepolymer på basis av toluylendiisocyanat eller rå-difenylmetandiisocyanat på den ene side og polyol med molekylvekt på minst 300 på den annen side. Disse prepolymerer avspennes ved uttreden fra en egnet trykkbeholder hvorefter det i nærvar av den omgivende atmosfæres fuktighet herdes. Som polyol anvendes derved en fra et alkylenoksyd ved omsetning med forbindelser som inneholder flere aktive hydrogenatomer dannet polyol.

30

35

Ifølge DE-OS 27 58 114 kan det fremstilles polyuretan-pre-polymerer for samme anvendelsesformål og også på basis av tertiære aminogruppeholdige polyester- og/eller polyeter-polyoler med 2-8 hydroksygrupper som polyolkomponent.

5 For fremstilling av skumstoffer oppskummes de i de nevnte publikasjoner nevnte prepolymerblandinger med fluorerte og/eller klorerte hydrokarboner hvis kokepunkt ved atmosfæretrykk ligger tydelig under romtemperatur.

10 Alle hittil nevnte og ifølge de angitte fremgangsmåter fremstilte skumstoffer viser en utilstrekkelig oppførsel ved brann. Ved en undersøkelse av oppførselen ved brann ifølge DIN 4102, del 1, må de innordnes som "lett oppflammbare" (klassifikasjon B3). De typiske maksimale flammehøyder av
15 slike skumstoffer ligger på 20-30 cm. Delstatsbestemmelsene for flere delstater i BRD foreskriver derfor at slike skumstoffer av sikkerhetsgrunner ikke bør anvendes på eller i bygninger. Et behov for polyuretan-skumstoffer med forbedret oppførsel ved brann (klassifikasjon ifølge DIN 4102: minst
20 B2, "normal oppflammbar") var derfor et krav.

Man kan riktignok med bromholdige flammebeskyttelsesmidler bevirke en viss forbedring oppførselen ved brann, imidlertid
25 må det da tas for mange andre ulemper med på kjøpet, for eksempel påvirkning av herdingsreaksjonen, ustabilitet av de prepolymere på grunn av viskositetsøkning i blandingen.

I DE-OS 33 17 194 omtales polyuretan-prepolymerer som ikke
30 har flertall av de oppførte ulemper. I de åpenbarte prepolymerblandinger anvendes som polyolkomponenter oleokjemiske polyoler som er fremstilt ved fullstendig eller partiell ringåpning av epoksyderte triglycerider av umettede fett eller oljer av nativ opprinnelse med en- eller flerverdige
35 alkoholer, som eventuelt har resterende epoksydgrupper og som har en samlet funksjonalitet (OH- og epoksydgrupper) mellom 2,0 og 4,0. De i denne publikasjon åpenbarte polyolkomponen-

ter er altså derivater av triglycerider av nativ opprinnelse som opprinnelig har olefiniske dobbeltbindinger, som blir epoksydert etter kjente metoder og som må omsettes fullstendig eller partielt med en- eller flerverdige alkoholer.

5 Brannoppførselen for polyuretanskum som fremstilles fra slike polyolholdige polyuretan-prepolymerblandinger har en tendens til generelt å være gunstigere enn de tidligere nevnte blandinger. Viskositetsoppførselen for slike blandinger er imidlertid ennå ikke tilfredsstillende. Således viser

10 blandingen ved senkning av temperaturen en sterk økning av viskositeten. Bearbeidbarheten ved lave omgivelsestemperaturer er imidlertid kritisk for anvendelse på bygningsområdet.

15 Oppfinnelsens oppgave var således å tilveiebringe nye polyuretan-prepolymerblandinger på basis av oleokjemiske råstoffer som avleder seg fra triglycerider av en minst delvis olefinisk umettet fettsyreholdig fettsyreblending og viser en i forhold til de hittil kjente blandinger tydelig

20 bedre brannoppførsel. Dessuten skulle de under anvendelse av de polyole fremstilte prepolymerblandinger vise en viskositet som muliggjør deres bearbeidelse også ved lave temperaturer. Derved var det viktig med en kompatibilitet hos råstoffene med de hittil for disse formål kjente og utprøvede akselereringssystemer og med andre bestanddeler av slike

25 blandinger som drivmidler, farvestoffer og/eller stabilisatorer.

I henhold til dette angår foreliggende oppfinnelse polyuretan-prepolymerer med endeplasserte isocyanatgrupper

30 inneholdende

- et støkiometrisk overskudd på en eller flere aromatiske isocyanater med gjennomsnittlig 2-4 isocyanatgrupper pr. molekyl som isocyanatkomponent og
- 35

- en av oleokjemiske, minst partielt omsatte triglycerider ved epoksydasjon og etterfølgende ringåpning med en alkoholfremstilt polyol som polyolkomponent samt

5 - akseleratorer, flammebeskyttelsesmidler, drivmidler og evt. flytendegjørere, farvestoffer og/eller stabilisatorer,

10 idet de som polyolkomponent inneholder en eller flere esterpolyoler av oleokjemisk opprinnelse som

(a) ikke har frie epoksydgrupper,

15 (b) er blitt fremstilt ved fullstendig ringåpning av epoksyderte triglycerider ved en minst delvis olefinisk umettede fettsyrerholdig fettsyreblending med en eller flere C_{1-12} -alkoholer, og prepolymerene karakteriseres ved at fremstillingen av esterpolyolene videre omfatter

20 (c) etter punkt (b) følgende partiell omestring av triglyceridderivater til alkylesterpolyoler med 1-12 C-atomer i alkylresten.

25 Som nevnt ovenfor angår oppfinnelsen også en fremgangsmåte for fremstilling av polyuretan-prepolymerer med en isocyanatkomponent og en polyolkomponent samt akseleratorer, flammebeskyttelsesmidler, drivmiddel og eventuelt flytendegjørere, farvestoffer og/eller stabilisatorer i det polyolkomponentene fremstilles av oleokjemiske minst partielt umettede tri-

30 glycerider med epoksydasjon og etterfølgende ringåpning med en alkohol, og denne fremgangsmåte karakteriseres ved at
(a) epoksyderte triglycerider og en minst delvis olefinisk umettet fettsyreholdig fettsyreblending underkastes for
35 en fullstendig ringåpning med en eller flere alkoholer med 1-12 C-atomer

(b) triglyceridderivatene alkoholiseres henholdsvis omforestres i nærvær av en eller flere alkoholer med 1-12 C-atomer

5 (c) den således dannede polyolkomponent med isocyanatkomponenten og akseleratorer og flammebeskyttelsesmidler i drivmidlet og eventuelt flytendegjørere, farvestoffer og/eller stabilisator blandes med hverandre ved temperaturer på 5-30°C under trykk.

10 Oppfinnelsens polyuretan-prepolymerer finner anvendelse som utgangsstoffer for fremstilling av polyuretanskum.

15 Til grunn for polyuretan-prepolymeren ifølge oppfinnelsen ligger som isocyanatkomponent aromatiske isocyanater med 2-4 isocyanatgrupper. Egnet er så vel isocyanater som inneholder alle NCO-grupper på en aromatisk ring eller på flere med hverandre i konjugasjon stående aromatiske ringer, som også slike isocyanater som inneholder NCO-gruppene bundet til
20 flere over alkylengrupper, for eksempel metylengrupper, med hverandre forbundne ringer. Egnet er, for eksempel 2,4-tolylendiisocyanat og 4,4'-difenylmetandiisocyanat, hvorav sistnevnte er foretrukket. Det kan også anvendes blandinger av 4,4'-difenylmetandiisocyanat med høyere funksjonelle
25 isocyanater, for eksempel substituerte difenylmetandiisocyanater som som substituent har en ytterligere NCO-gruppeholdig aromatisk ring. Fortrinnsvis anvendes handelsvanlige flytende råblandinger av difenylmetandiisocyanat som inneholder oligomere polyfenylenpolymetylenpolyisocyanater. Blant
30 disse flytende råblandinger er spesielt slike anvendbare som har en midlere funksjonalitet på 2 til 3,0 isocyanatgrupper pr. molekyl. Innvirkningen av funksjonaliteten av isocyanatkomponentene henholdsvis polyolkomponentene på fornetningstetthet og dermed hardhet og sprøhet hos polyuretanen, er kjent for fagfolk. I denne forbindelse kan det
35 henvises til den generelle faglitteratur, for eksempel Saunders og Frisch, "Polyurethanes, Chemistry and

Technology", bind XVI av serien "High Polymers", Interscience Publishers, New York, del 1 og 2.

5 Polyuretan-prepolymerene ifølge oppfinnelsen har som polyol-komponent en fra oleokjemiske, idet minste partielt umettede triglycerider, ved epoksydasjon og etterfølgende ringåpning med en alkohol, fremstilt polyol. Med oleokjemiske polyoler forstås altså innen oppfinnelsens ramme omsetningsprodukter av epoksyderte triglycerider av minst delvis etylenisk
10 umettede fettsyrer inneholdende fettsyreblandinger med alkoholer.

15 Utgangsstoffer for de oleokjemiske polyoler av polyuretan-prepolymeren ifølge oppfinnelsen er fett og/eller olje av vegetabilsk og/eller animalsk opprinnelse som inneholder umettede fettsyrerester som soyaolje, linolje og ricinusolje. Også storfetalg, palmeolje, jordnøttolje og solsikkeolje og fiskeolje kommer på tale. De umettede fettsyrerester i slike oljer av naturlig opprinnelse epoksyderes etter 1 og
20 for seg kjente fremgangsmåter ved at de olefinisk umettede fettsyrerester overføres til acylrester som har et til det opprinnelige antall av olefiniske dobbeltbindinger svarende antall av epoksydgrupper. Det oppnås derved triglycerider med epoksydtall i området fra 3 til 8.

25 Omsetningen av de nevnte epoksyderte triglycerider med alkoholer fører til de ifølge oppfinnelsen anvendbare oleokjemiske polyoler. Derved har fettsyreresten på de seter som er blitt epoksydert i det foregående reaksjonstrinn, hver en hydroksy- og alkoksygruppe. Disse innføres ved ring-
30 åpningen med en enverdig C_{1-12} -alkohol. Velges derved alkoholen fra gruppene metanol, etanol, n-propanol og/eller i-propanol idet det for denne omsetning foretrekkes metanol, så har polyolkomponentene av polyuretan-prepolymeren ifølge
35 oppfinnelsen ved de tilsvarende fettsyreacylrester en hydroksygruppe og en metoksy-, etoksy- og/eller propoksygruppe, idet det også her er foretrukket de forbindelser

hvor det hver gang opptrer en hydrokso- og metoksogruppe som substituent. Inntil 10-15 mol-% kan den monofunksjonelle alkohol også være erstattet med bifunksjoner som etylen-glykol, propandiol eller dietylenglykol.

5

10

15

I motsetning til teknikkens stand hvor triglyceridene ble anvendt umiddelbart, utmerker polyolkomponenten i polyuretan-prepolymerene ifølge oppfinnelsen seg ved at de inneholder de ved omforestring med alkohol dannede alkylesterpolyoler som polyolkomponenter. I denne forbindelse skal det henvises til at i en foretrukket utførelsesform ifølge oppfinnelsen er det som polyolkomponenter av polyuretan-prepolymeren å nevne metylesterpolyolener. Polyuretan-prepolymerene som som polyolkomponenter inneholder metylesterpolyolener har gode egenskaper med hensyn til brannoppførsel, lagerstabilitet av prepolymerblandingen og er foretrukket på grunn av den gode tilgjengelighet.

20

25

Polyuretan-prepolymerene ifølge oppfinnelsen inneholder foruten polyuretankomponenten og polyolkomponenten dessuten ytterligere bestanddeler som som sådanne er kjent fra teknikkens stand for slike formål. Som slike er i første rekke å nevne akseleratorer, flammebeskyttelsestilsetninger og drivmidler. Polyuretan-prepolymerene ifølge oppfinnelsen kan imidlertid i tillegg også inneholde viskositetsregulerende midler, altså flytendegjørere, farvestoffer og/eller stabilisatorer. For fagfolk er dette, for de respektive formål kjente, forbindelser.

30

35

Som akseleratorer kan polyuretan-prepolymeren ifølge oppfinnelsen inneholde tallrike for fagfolk likeledes kjente forbindelser. Som slike er for eksempel å nevne N-substituerte morfoliner samt deres blandinger med propylenoksyd-addukter av trietanolamin. Fortrinnsvis anvendes som akseleratorer 2,2'-dimorfolinodietyleter, N-etylmorfolin, 2,2-bis-dimetylaminodietyleter eller blandinger av disse forbindelser.

Til innstilling av det ønskede brannoppførsel settes til polyuretan-prepolymeren ifølge oppfinnelsen fra teknikkens stand kjente forbindelser. Som slike er det, for eksempel å nevne tris-(kloralkyl-)fosfater eller -arylfosfater. Med fordel anvendes triklorisopropylfosfat (TCPP) eller triklor-etylfosfat (TCEP). Mengden av de mulig anvendbare flamme-
5 beskyttelsesmidler ligger derved i området fra 8-15 vekt-%, beregnet på den samlede blanding av prepolymerer og driv- og hjelpemidler.

Til fremstilling av polyuretanskum på basis av polyuretan-prepolymerene ifølge oppfinnelsen er det videre nødvendig å tilsette for dette formål for fagfolk kjente drivmidler. En spesiell fordel ved prepolymerblandingen ifølge oppfinnelsen
10 ligger i den forbedrede oppløselighet i forhold til de kjente drivmidler. Som drivmidler er egnet stoffer som er inerte overfor de andre komponenter av reaksjonsblandingen og forholder seg fysikalsk således at de ved avspenning av prepolymerblandingen fører til en oppskumming av produktet.
20 Det er, for eksempel mulig å anvende halogenerte hydrokarboner med kokepunkt under 30°C under normalt trykk, for eksempel monoklordifluormetan, diklormonofluormetan, diklordifluormetan, triklorfluormetan og blandinger av disse halogenerte hydrokarboner. Egnet er dessuten lett flyktige
25 ikke-halogenerte hydrokarboner som propan, isobutan, dimetyleter eller deres blandinger, henholdsvis blandinger av de ovenfor nevnte halogenerte hydrokarboner og lett flyktige ikke-halogenerte hydrokarboner.

Som ytterligere hjelpestoffer kan det til polyuretan-prepolymeren ifølge oppfinnelsen settes viskositetsregulerende midler, altså flytendegjørere, farvestoffer og/eller stabilisatorer, for eksempel skumstabilisatorer eller stabilisatorer mot fotokjemisk og/eller hydrolytisk ned-
30 brytning. For å kunne variere egenskapene for polyuretan-prepolymerene ifølge oppfinnelsen henholdsvis de av dem fremstilte skum, kan man til prepolymerene, i tillegg til de

nevnte komponenter, sette ytterligere polyolkomponenter i underordnet mengde. Som slike skal for eksempel nevnes polyesterpolyoler. Som slike forbindelser er egnet polyesterpolyoler som er oppbygget av adipinsyre og dietylenglykol, eventuelt under medianvendelse av propylenglykol-1,2, og har OH-tall i området på 50 til 160. Det kan alternativt eller til komplementering hertil imidlertid også medianvendes aminogruppeholdige polyoler. Som slike kommer det for eksempel på tale et addukt av trietanolamin på propylenoksyd i molforhold 1:10-30. Som polyol til modifisering egner seg videre ricinusolje. De tre nevnte polyolkomponenter kan i tillegg anvendes i mengder inntil 6%, beregnet på prepolymer som driv- og hjelpemiddel.

Ifølge oppfinnelsen fremstilles polyuretan-prepolymerene fra en isocyanatkomponent og en polyolkomponent samt ytterligere komponenter som akseleratorer, flammebeskyttelsestilsetninger, drivmidler og eventuelle flytendegjørere, fargestoffer og/eller stabilisatorer ved at man i første rekke underkaster epoksyderte triglycerider av en i det minste delvis olefinisk umettet fettsyreholdig fettsyreblending, en fullstendig ringåpning med en eller flere C_{1-12} -alkoholer. Som epoksyderte triglycerider kommer det i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen i første rekke på tale med slike av fett og/eller oljer av vegetabilsk og/eller animalsk opprinnelse. Fortrinnsvis anvendes epoksydert soyaolje, linolje og ricinusolje.

Epoksydets ringåpning gjennomføres fortrinnsvis med en enverdig C_{1-12} -alkohol. Derved er en fremgangsmåte spesielt foretrukket hvori det som enverdig alkohol anvendes en alkohol fra gruppen metanol, etanol, n-propanol og i-propanol eller en blanding av de nevnte lavere alkoholer. Herved anvendes i en foretrukket utførelsesform av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen metanol.

Betingelsene, hvorunder man gjennomfører det nevnte fremgangsmåtettrinn er velkjent for fagfolk. Man overholder derved de vanlige reaksjonsbetingelser, nemlig temperaturer på 50-120°C. Vanligvis anvendes for ringåpningen et betraktelig overskudd av alkoholkomponenten. Ikke-omsatt alkohol kan fjernes fra reaksjonsblandingen efter avsluttet omsetning.

Simultant med epoksydringens åpning foregår triglyceridenes alkoholyse henholdsvis omforestring, fortrinnsvis med de samme monoalkoholer.

Som siste fremgangsmåtettrinn av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kommer sammenblandingen, av de ovenfor omtalte dannede polyolkomponenter med isocyanatkomponenten, eventuelt de som midlere komponenter anvendte akseleratorer og flammebeskyttelsestilsetninger, drivmidler og eventuelle flytendegjørere, farvestoffer og/eller stabilisatorer som er å innordne under begrepet driv- og hjelpemidler. Det kan imidlertid også i tillegg medanvendes ytterligere polyolkomponenter, for eksempel polyesterpolyoler som er oppbygd av adipinsyre og dietylenglykol, eventuelt under medanvendelse av propylenglykol-1,2 og med OH-tall i området på 50-160 eller aminogruppeholdige polyoler, for eksempel addukter av trietanolamin og propylenoksyd i molforholdet 1:10-30 samt ricinusolje. Slike ekstra medanvendbare polyolkomponenter kan utgjøre inntil 40 vekt-%, beregnet på den samlede mengde polyoler.

Polyuretanprepolymeren ifølge oppfinnelsen kan anvendes som utgangsstoffer for fremstilling av skumstoffer. Prepolymerblandingene henholdsvis de av dem dannede skumstoffer har tydelige fordeler i forhold til de hittil fra teknikkens stand sammenlignbare produkter. Således er produktene ifølge oppfinnelsen tydelig bedre å innordne med hensyn til deres brannoppførsel. I en undersøkelse av brannoppførselen ifølge DIN 4102 tilsvarer de minst brannklasse B2 ("normalt

oppflammbar"). Dessuten er prepolymerblandingen ifølge oppfinnelsen vesentlig mindre viskøs enn sammenlignbare blandinger fra teknikkens stand. Deres viskositet øker også bare lite ved avkjøling til 10-0°C. Prepolymerblandingenes bearbeidbarhet er også ved lavere temperatur tydelig overlegen den til andre polyuretan-prepolymere. Dessuten inntreter det ikke noen deaktivering av blandingen i løpet av en lengre lagringstid. Lagringsstabiliteten ved vanlig lagertemperatur eller også forhøyet temperatur (40-50°C) er meget god til utmerket, således at de også i dette området viser en overlegenhet overfor prepolymerblandinger fra teknikkens stand.

Ved utskumming av prepolymerblandingen ifølge oppfinnelsen og efterfølgende herding ved værelsestemperatur gjenstår dessuten stabile polyuretanskum av den ønskede struktur og fasthet.

Oppfinnelsen skal forklares nærmere ved hjelp av noen eksempler.

Eksempler

Utgangsmaterialenes fremstilling.

Fremstillingen av de OH-gruppe-holdige komponenter foregikk i en oppvarmbar, med tilbakeløpskjøler og utskiller utstyrt forestringsapparat. Reaksjonen ble gjennomført under nitrogen.

I Soyapolylol

Det ble under omrøring oppvarmet 4,0 kg epoksydert soyaolje (6,1 % epoksydoksygen) samt 2,95 kg vannfri metanol (molfordhold epoksy:metanol som 1:6) i 0,2 vekt-% konsentrert svovelsyre i 8 timer ved 65°C. Derefter var reaksjonen i det vesentlige avsluttet og overskytende svovelsyre ble nøytralisert med dietanolamin. Efter nøytralisering ble overskytende

metanol avdestillert, til slutt ved trykk på 15-20 Mbar. Reaksjonsproduktet hadde følgende karakteristika: OH-tall 235, forsepningstall 158, epoksydtall 0. Ved 20°C ble det målt en viskositet på 800 Mpa.s ifølge Brookfield. Ved
5 væskrokromatografi ble det fastslått innhold av mono-, di- og triglycerider.

Triglycerid:	6,4%
Diglycerid:	25,2%
10 Monoglycerid:	68,7%

II Polyesterpolyol

I den samme apparatur som omtalt ovenfor ble det bragt til reaksjon en blanding av adipinsyre og isoftalsyre (molforhold
15 15:1) sammen med dietylenglykol og propylenglykol-1,2 (molforhold 1,36:1). Derved utgjorde forholdet diol:dikarboksylsyre tilsammen 1,46:1. Etter at reaksjonen startet ved 140°C ble temperaturen øket i løpet av 75 timer uten tilsetning av en forestringskatalysator til 200°C. Derefter
20 ble overskytende glykol destillert av ved ca. 25 kPa. Derefter fjernet man reaksjonsproduktet. Det hadde et OH-tall på 140, syretallet lå under 2, viskositeten ifølge Brookfield utgjorde ved 20°C 1640 mPa.s (spindel 4/100 omdreining pr. minutt).

III Polyeterpolyol

Den anvendte polyeterpolyol var et addisjonsprodukt av 1 mol trietanolamin og 17 mol propylenoksyd. Molekylvekten lå ved ca. 1100, OH-tallet lå ved 150. Polyeterpolyolens viskositet
30 ved 20°C ifølge Brookfield lå ved 350 mPa.s (spindel 4/100 omdreining pr. min.).

Eksempel 1 til 3.

I følgende tabell er det i avhengighet av eksempelets løpende nummer angitt hvor mange prosent av soyapolyol eller polyesterpolyol som ble anvendt. Videre er det angitt de anvendte
35 mengder av tris-klorisopropylfosfat, tris-kloretylfosfat,

samt 2,2-dimorfolinodietyleter samt den anvendte siloksan-
 oksyalkylenkopolymer. Ovennevnte blanding ble derefter efter
 at de tilsvarende mengder av diklordifluormetan eller
 triklorfluormetan var tilsatt, blandet med 4,4-difenylmetan-
 diisocyanat.

Viskositeten av de i oppløsningen inneholdte prepolymerer
 (80 %-ig i triklortrifluoretan) utgjorde ved 23°C ca. 2100
 mPa.s.

Tabell 1

<u>Eksempel</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
Soyapolyol	15,4	11,2	12,6	10,4
Polyesterpolyol	-	2,8	2,8	-
Polyeterpolyol	-	-	-	-
Ricinusolje	-	-	-	5,0
Tris(klorisopropyl)- fosfat	-	12,6	-	12,6
Tris(kloretyl)- fosfat	11,2	-	11,2	-
2,2-dimorfolinodi- etyleter	0,3	0,3	0,3	0,3
Siloksan-oksy- alkylenkopolymer	1,1	1,1	1,1	1,0
4,4'-difenylmetan- diisocyanat	35,0	35,0	35,0	35,0
Diklordifluormetan	31,5	31,5	31,5	35,0
Triklorfluormetan	5,5	5,5	5,5	1,5

Den i en vanlig beholder fylte skumblanding ble fylt og
 skummet i fuger og latt herde ved 23°C og 50% relativ
 luftfuktighet. Derefter ble, efter 14 dager, brannoppførselen
 bestemt ifølge DIN 4102, og spesielt målte man den maksimale
 flammehøyde i cm.

Flammehøyden lå i eksempel 1, 2 og 4 ved 14 cm mens den i

eksempel 3 bare ble målt til 13 cm, det vil si i alle tilfeller ble det oppnådd brannklasse B2.

Sammenligningsforsøk a til c

I følgende tabell er det gjengitt sammensetningen av sammenligningsforsøk a, b og c, idet, i avhengighet av bokstavene a til c, mengden av polyeterpolyol, tris(klorisopropyl)-fosfat eller tris(kloretyl)-fosfat, samt siloksanoksyalkylenkopolymerer og mengden av 4,4'-difenylmetandiisocyanat samt drivgassen, er oppført.

Tabell 2

<u>Sammenligningsforsøk</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>
Polyeterpolyol	15,7	14,3	15,7
Tris(klorisopropyl)fosfat	11,2	12,6	-
Tris(kloretyl)fosfat	-	-	11,2
Siloksan-oksyalkylen-kopolymer	1,1	1,1	1,1
4,4'-difenylmetandiisocyanat	35,0	35,0	35,0
Diklordifluormetan	31,5	31,5	33,5
Triklorfluormetan	5,5	5,5	5,5

Man gikk frem på samme måte som i eksemplene 1 til 4. Man lot det ved 23°C og 50% relativ luftfuktighet i fuger fylte og skummede skum, gjennomherde. Så undersøkte man, etter 14 dager, på samme måte som i eksemplene, brannoppførselen ifølge DIN 4102. Den maksimale flammehøyde lå ved forsøk a ved 20 cm og ved forsøk b og c ved 19 cm, skumstoffene er altså å innordne i brannklasse B3 (=lett oppflammbare).

Alle gjengitte verdier for brannforsøkene er gjennomsnittundersøkelser av 5 prøver med samme materiale.

P a t e n t k r a v .

1.

Polyuretan-prepolymerer med endeplasserte isocyanatgrupper
inneholdende

- et støkiometrisk overskudd på en eller flere aromatiske isocyanater med gjennomsnittlig 2-4 isocyanatgrupper pr. molekyl som isocyanatkomponent og
- en av oleokjemiske, minst partielt omsatte triglycerider ved epoksydasjon og etterfølgende ringåpning med en alkoholfremstilt polyol som polyolkomponent samt
- akseleratorer, flammebeskyttelsesmidler, drivmidler og evt. flytendegjørere, farvestoffer og/eller stabilisatorer,

idet de som polyolkomponent inneholder en eller flere esterpolyoler av oleokjemisk opprinnelse som

(a) ikke har frie epoksydgrupper,

(b) er blitt fremstilt ved fullstendig ringåpning av epoksyderte triglycerider ved en minst delvis olefinisk umettede fettsyrerholdig fettsyreblending med en eller flere C₁₋₁₂-alkoholer,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t fremstillingen av esterpolyolene videre omfatter

(c) etter punkt (b) følgende partiell omestring av triglyceridderivater til alkylesterpolyoler med 1-12 C-atomer i alkylresten.

2.

Polyuretan-prepolymerer ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t de som polyolkomponenter inneholder

esterpolyoler som er blitt fremstilt av epoksydert fett og/eller oljer av plante og/eller dyrisk opprinnelse.

3.

5 Polyuretan-prepolymerer ifølge krav 1 og 2, k a r a k-
t e r i s e r t v e d at de som polyolkomponenter
inneholder esterpolyoler som er blitt fremstilt av epoksydert
soyaolje, linolje og ricinusolje.

10 4.

Polyuretan-prepolymerer ifølge krav 1 til 3, k a r a k-
t e r i s e r t v e d at de som polyolkomponenter
inneholder esterpolyoler som er blitt fremstilt ved full-
stendig ringåpning med alkohol fra gruppen metanol, etanol,
15 n-propanol og i-propanol eller en blanding av de nevnte
alkoholer.

5.

20 Polyuretan-prepolymerer ifølge krav 1 til 4, k a r a k-
t e r i s e r t v e d at de som akseleratorer inneholder
en eller flere aminer fra gruppen 2,2'-dimorforlinodietyl-
eter, N-etylmorfolin og 2,2-bis-dimetylaminodietyleter.

6.

25 Polyuretan-prepolymerer ifølge krav 1 til 5, k a r a k-
t e r i s e r t v e d at de som flammebeskyttelsesmidler
inneholder triklorpropylfosfat og/eller trikloretylfosfat.

7.

30 Polyuretan-prepolymerer ifølge krav 6, k a r a k t e r i-
s e r t v e d at de inneholder flammebeskyttelsesmidler i
mengder på 8-15 vekt-% referert til blandingen av prepolymere
driv- og hjelpemidler.

8.

35 Polyuretan-prepolymerer ifølge krav 1 til 4, k a r a k-

t e r i s e r t v e d at de som ekstra polyolkomponenter inneholder et addukt av trietanolamin og propylenoksyd (molforhold mellom 10 og 30) og/eller ricinusolje.

5 9.

Fremgangsmåte til fremstilling av polyuretan-prepolymerer med en isocyanatkomponent og en polyolkomponent samt akseleratorer, flammebeskyttelsesmidler, drivmiddel og eventuelt flytendegjørere, farvestoffer og/eller stabilisatorer i det polyolkomponentene fremstilles av oleokjemiske minst partielt umettede triglycerider med epoksydasjon og etterfølgende ringåpning med en alkohol

k a r a k t e r i s e r t v e d at

15 (a) epoksyderte triglycerider og en minst delvis olefinisk umettet fettsyreholdig fettsyreblending underkastes for en fullstendig ringåpning med en eller flere alkoholer med 1-12 C-atomer

20 (b) triglyceridderivatene alkoholiseres henholdsvis omfor-
estres i nærvær av en eller flere alkoholer med 1-12 C-atomer

25 (c) den således dannede polyolkomponent med isocyanatkomponenten og akseleratorer og flammebeskyttelsesmidler i drivmidlet og eventuelt flytendegjørere, farvestoffer og/eller stabilisator blandes med hverandre ved temperaturer på 5-30°C under trykk.

30 10.

Fremgangsmåte ifølge krav 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes epoksydert soyaolje, linolje eller ricinusolje.

35 11.

Fremgangsmåte ifølge krav 9 og 10, k a r a k t e r i s e r t

v e d at den fullstendige ringåpning samt alkoholyse henholdsvis omforestring med en enverdig C_{1-12} -alkohol gjennomføres.

12.

Fremgangsmåte ifølge krav 11, k a r a k t e r i s e r t
v e d at reaksjonen gjennomføres med en alkohol fra gruppen metanol, etanol, n-propanol og i-propanol eller en blanding av de nevnte alkoholer.

13.

Fremgangsmåte ifølge krav 11 og 12 k a r a k t e r i s e r t
v e d at reaksjonen gjennomføres med metanol.