



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 2818/79

(51) Int.Cl.5

C 08 G 18/28

(22) Indleveringsdag: 04 jul 1979

(41) Alm. tilgængelig: 06 jan 1980

(44) Fremlagt: 13 apr 1993

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 05 jul 1978 US 922148

(71) Ansøger: The *Dow Chemical Company; 2030 Abbott Road; Midland; Michigan, US

(72) Opfinder: Robert Burton *Turner; US, Roy Edward *Morgan Jr.; US

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af en polyurethan af et organisk polyisocyanat eller polyisothiocyanat og tre forskellige forbindelser indeholdende aktive hydrogenatomer

(56) Fremdragne publikationer

DE off.g.skrift nr. 2751923
US pat. nr. 3558529

(57) Sammendrag:

2818-79

Polyurethan fremstillet ved blanding og reaktion af tre aktive hydrogenforbindelser med et organisk polyisocyanat eller polyisothiocyanat, hvor den ene af de aktive hydrogenforbindelser har en reaktionsdygtighed med et polyisocyanat, som er større end reaktionsdygtigheden af enhver af de to andre aktive hydrogenforbindelser. Når antallet af aktive hydrogenækvivalenter af den mest reaktionsdygtige hydrogenforbindelse er større end antallet af aktive hydrogenækvivalenter af den mest reaktionsdygtige aktive hydrogenforbindelse, er de tre aktive hydrogenforbindelser valgt således, at opløselighedsparameteren af hver aktiv hydrogenforbindelse er mere end 0,49 forskellig fra begge de andre. Polyurethanen har en bøjningsmodulfaktor ($-29^{\circ}\text{C}/70^{\circ}\text{C}$), der ikke er større end 3,4, og har mindst 3 varmeovergangstemperaturer mellem -100°C og dekomponeringstemperaturen af polyurethanen bestemt ved termomekanisk analyse.

Polyurethanerne kan forøges ved, at den reaktionsdygtige blanding indsprøjtes i forme, der kan modstå den eksoterme reaktion.

Den foreliggende opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af polyurethaner, der er egnede til reaktionssprøjtestøbning (RIM). Sådanne polyurethaner er ønskede til brug ved forskellige metallerstatningsformål for at nedsætte vægten. Når de fysiske egenskaber forbedres, bliver der stigende anvendelsesmuligheder for erstatning af autodele, der for tiden fremstilles af metal. Disse polyurethan RIM anvendelser er indgående diskuteret i en artikel af R.M. Gerkin og F. E. Critchfield, betegnet "The Properties of High Modulus RIM Urethanes", forelagt den 26. - 30. september 1977 ved et møde i the Society of Automotive Engineers og i en artikel af W.W. Ludwico og R. P. Taylor, betegnet "The Bayflex 110 Series-the New Generation RIM Materials" forelagt på samme møde.

Det er ønskeligt, at polyurethaner, der anvendes til metallerstatningsformål har modulværdier, der ikke er meget forskellige ved høje og lave temperaturer. Artiklen af Gerkin og Critchfield viste et forhold mellem bøjningsmodulværdien målt ved -23°C divideret med værdien målt ved 70°C for ufyldte præparater på mellem 5 og 7. Artiklen af Ludwico og Taylor beskrev forhold mellem bøjningsmodulværdier af ufyldte præparater målt ved -30°C og 65°C på 3,56.

Polyurethaner fremstillet ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse har forhold mellem bøjningsmodulværdierne målt på ufyldte præparater ved -29°C og 70°C på mindre end 3 endog mindre end 2. Disse polyurethaner har også mindst 3 varmeovergangstemperaturer målt ved termomekanisk analyse mellem -100°C og polyurethanens dekomponeringstemperatur.

US-patentskrifterne nr. 3.983.068 og 4.028.303 beskriver polyurethaner fremstillet ved reaktion af tre polyoler med et polyisocyanat. En af polyolerne skal være en med amin igangsatt polyol, som har en hydroxylækvivalentvægt fra 50 til mindre end 250. En anden polyol har en hydroxylækvivalentvægt på mindst 700, hvis den er en diol, og mindst 500, hvis den har en funktionalitet fra 3 til 8. En tredje polyol er en ikke-

amin igangsat polyol, som har en hydroxylækvivalentvægt mindre end 200. De i disse skrifter omhandlede polyurethaner er således hurtigt hærdende stive polyurethaner. I skrifterne nævnes ingen eksempler på polyurethaner fremstillet af en blanding af tre polyoler. Der er kun antydninger af, at tre polyoler kunne anvendes. Ifølge begge patentskrifter kræves en amin-igangsat polyol med en aktiv hydrogenækvivalentvægt mellem 50 og 750. Denne polyol bedømmes til at være den mest reaktionsdygtige aktive hydrogenforbindelse. Ingen af de øvrige aktive hydrogenforbindelser har en aktiv hydrogenækvivalentvægt mellem 50 og 100. Den laveste anførte ækvivalentvægt er 500.

Tysk offentliggørelsesskrift nr. 2.751.923 omhandler en polyolblanding, hvori en indviklet phenol-aldehyd-amin-harpiks er en afgørende komponent. Denne PFAR-harpiks fremstilles ved en fremgangsmåde, der begynder med en reaktionsrækkefølge angivet med strukturformler. De faktisk fremstillede PFAR-produkter har meget høje viskositeter, selv målt ved 99°C. Dette viser, at de har meget høje phenoliske funktionaliteter og/eller aminofunktionaliteter, som må ligge uden for omfanget af de tre aktive hydrogenforbindelser, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse. I det tyske offentliggørelsesskrift siges ikke noget om PFAR-produktets funktionalitet.

US-patentskrift nr. 3.558.529 omhandler anvendelse af en blanding af uforenelige polyoler til fremstilling af temperaturufølsomme urethanpolymerer. Blandingerne af uforenelige polyoler skal indeholde mindst én lavmolekylær polyol, der har et hydroxyltal fra 420 til 650 (gennemsnitlig aktiv hydrogenækvivalentvægt fra 133,6 til 83,3), og mindst én højmolekylær polyol med et hydroxyltal fra 34 til 56 (gennemsnitlig aktiv hydrogenækvivalentvægt fra 1650 til 1002). Der kan muligvis anvendes en tredje polyol, men i patentskriftet gives ingen instruktioner om, hvorledes en sådan skal vælges. Stivhedsmodulet målt på eksemplerne i skriftet synes at være beslægtet

med bøjningsmodulværdierne målt på eksemplerne ifølge nærværende beskrivelse. Fig. 2 er en kurve over stivhedsmodul som funktion af temperaturen i eksempel 1. Når stivhedsmodulet ved -29°C divideres med stivhedsmodulet ved 70°C , er værdien for eksempel 1 mindst 4. For eksempel 3, der vist på fig. 4, er forholdet mindst 10. I begge disse eksempler blev der kun anvendt to polyoler. Endvidere er det anført i eksempel 1 og 3, at de fremstillede polymerer kun har to varmeovergangstemperaturer. Den fra ovennævnte skrift kendte teknik har således ikke noget at gøre med den foreliggende opfindelse.

10

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af en polyurethan ved blanding og reaktion af tre aktive hydrogenforbindelser med et organisk polyisocyanat eller polyisothiocyanat, idet ækvivalentforholdet mellem isocyanat og/eller isothiocyanat og aktivt hydrogen er fra 0,75:1 til 1,5:1, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at en af de aktive hydrogenforbindelser har en reaktionsdygtighed med et polyisocyanat, som er større end reaktionsdygtigheden af enhver af de to andre aktive hydrogenforbindelser, og en af de andre to aktive hydrogenforbindelser har en reaktionsdygtighed med et polyisocyanat, som er større end reaktionsdygtigheden af den mindst reaktionsdygtige aktive hydrogenforbindelse, hvorhos, når antallet af aktive hydrogenækvivalenter af den næstmest reaktionsdygtige aktive hydrogenforbindelse er større end antallet af aktive hydrogenækvivalenter af den mest reaktionsdygtige aktive hydrogenforbindelse, er opløselighedsparameteren af hver aktiv hydrogenforbindelse forskellige fra hinanden med en værdi større end 0,49, og en første og mindst reaktionsdygtig hydrogenforbindelse har en gennemsnitlig aktiv hydrogenækvivalentvægt fra 50 til 4.000 og en gennemsnitlig aktiv hydrogenfunktionalitet fra 2 til 8, en anden eller mest reaktionsdygtig aktiv hydrogenforbindelse har en gennemsnitlig aktiv hydrogenækvivalentvægt fra 50 til 4.000 og en gennemsnitlig aktiv hydrogenfunktionalitet fra 2 til 8, og en tredje eller næstmest reaktionsdygtig aktiv hydrogenforbindelse har en gennemsnitlig aktiv hydrogenækvivalentvægt fra 50 til 100 og en gennemsnitlig aktiv hydrogenfunktionalitet fra 2 til 6.

35

Polymererne fremstillet ved fengangsmåden ifølge opfindelsen har en bøjningsmodulfaktor ($-29^{\circ}\text{C}/70^{\circ}\text{C}$), der ikke er større end 3,4 og har mindst tre varmeovergangstemperaturer mellem -100°C og den polymeres dekomponeringstemperatur bestemt ved termomekanisk analyse. Dette er hidtil ukendte egenskaber, som ikke findes hos nogen tidligere beskrevne polymerer. Ønskeligheden af en bøjningsmodulfaktor under 3,4 er velkendt blandt fagfolk inden for området i de tilfælde, hvor der er brug for polymerer med forholdsvis lille varmfølsomhed.

Fortrinsvis er reaktionsdygtigheden af en af de aktive hydrogenforbindelser større end reaktionsdygtigheden af en anden aktiv hydrogenforbindelse, og reaktionsdygtigheden af den anden aktive hydrogenforbindelse er større end reaktionsdygtigheden af den tredje aktive hydrogenforbindelse. Det er hensigtsmæssigt, at bøjningsmodulfaktoren er så tæt ved 1 som mulig. Fortrinsvis har polyurethanerne en bøjningsmodulfaktor mindre end 3, fortrinsvis mindre end 2,75 og mest hensigtsmæssigt mindre end 2.

Udtrykket polyurethan, som anvendt i den foreliggende beskrivelse, betyder det polymere reaktionsprodukt af en forbindelse indeholdende aktivt hydrogen med en forbindelse indeholdende isocyanat og/eller isothiocyant. Produktet kan også indeholde andre reaktionsprodukter, såsom en isocyanat eller isothiocyantgruppe, der er reageret med en anden isocyanat eller isothiocyantgruppe. Reaktionsprodukterne indeholder alligevel flere af en eller flere af følgende grupper:

$\begin{array}{cccccc} \text{H O} & \text{H S} & \text{H O H} & \text{H S H} & \text{H O} & \text{H S} \\ \text{' ''} & \text{' ''} & \text{' '' '} & \text{' '' '} & \text{' ''} & \text{' ''} \end{array}$
 -N-C-O-; -N-C-O-; -N-C-N-; -N-C-N-; -N-C-S-; eller -N-C-S-

Udtrykket varmeovergangstemperatur som anvendt i den foreliggende beskrivelse er defineret som en ændring i lineær varmeudvidelseskoefficient som defineret i Macromolecules 1 Structure and Properties af Hans-Georg Elias, Plenum Press, 1977, kapitel 10.

Udtrykket bøjningsmodulfaktor som anvendt i den foreliggende beskrivelse er defineret som den bøjningsmodulværdi, der fås ved en temperatur divideret med bøjningsmodulværdien fremkommet ved en højere temperatur, idet de særlige temperaturer er vist i parentes efter udtrykket (-29°C /70°C) og betyder, at faktoren fremkom ved at dividere bøjningsmodulværdien fremkommet ved -29°C med den værdi, der fås ved 70°C.

Udtrykket aktiv hydrogenforbindelse i den foreliggende beskrivelse betyder en forbindelse, som har aktive hydrogenatomer, som er reaktionsdygtige med isocyanat eller isothiocyant-grupper, såsom f.eks.

-OH, -SH, -NH, -NH₂ og kombinationer deraf, dvs. to eller flere forskellige grupper på et enkelt molekyle.

Opløselighedsparametrene af de forskellige materialer kan bestemmes ved ligningen

$$\delta^2 = \frac{\Delta H_v - RT}{V_m}$$

hvor

δ er opløselighedsparameteren,

ΔH_v er den latente fordampningsvarme udtrykt som kalorier ved 25°C,

R er gaskonstanten (1,987 kalorier)
°K . mol

T er temperaturen i °K og

V_m er molrumfanget i cm³.

Opløselighedsparametrene af forskellige polymerer er diskuteret af P.A. Small "Some Factors Affecting the Solubility of Polymers", J. Appl. Chem., bind 3, februar 1953, side 71-80; af Hans-Georg Elias i Macromolecules 1 Structure and Properti-

es, Plenum Press, 1977, kapitel 6; og af R.F. Fedors i "A Method for Estimating Both Solubility Parameters and Molar Volumes of Liquids", Polymer Engineering and Science, februar 1974, bind 19, nr. 2, side 147-154.

5

Egnede aktive hydrogenforbindelser, der kan anvendes ifølge opfindelsen, indbefatter f.eks. polyetherpolyoler, polyesterpolyoler, phosphorsyre igangsatte polyoler og amin igangsatte polyoler, polythioethere, polyacetaler, polycarbonater, polyesteramider, polyaminer indeholdende primære og sekundære aminogru-
pper og blandinger deraf.

10

Egnede igangsættere, der kan anvendes til at fremstille polyetherpolyolerne, indbefatter de forbindelser, som har 2-8 aktive hydrogenatomer, f.eks. vand, ethylenglycol, propylen-
glycol, butandiol, hexandiol, glycerin, trimethylolpropan, pentaerythrit, hexantriol, sorbit, saccharose, hydroquinon, resorcin, pyrocatequin, bisphenoler, novolakharpikser og
blandinger deraf.

15

Egnede amin igangsættere, der kan anvendes som polyol eller til fremstilling af en amin igangsat polyol, indbefatter f.eks. ammoniak, ethylendiamin, 1,3-diaminopropan, 1,4-diaminobutan, 1,5-diaminopentan, 1,6-diaminohexan, diethylentriamin, triethylentetramin, tetraethylenpentamin, pentaethylenhexamin, ethanolamin, aminoethylethanolamin, anilin, 2,4-toluendiamin, 2,6-toluendiamin, diaminodiphenyloxid (oxydianilin), 2,4'-diaminodiphenylmethan, 4,4'-diaminodiphenylmethan, 1,3-phenylendiamin, 1,4-phenylendiamin, naphtylen-1,5-diamin, triphenylmethan-4,4',4"-triamin, 4,4'-di(methylamino)-diphenylmethan, 1-methyl-2-methylamino-4-aminobenzen, 1,3-diethyl-
2,4-diaminobenzen, 2,4-diaminomesitylen, 1-methyl-3,5-diethyl-2,4-diaminobenzen, 1-methyl-3,5-diethyl-2,6-diaminobenzen, 1,3,5-triethyl-2,6-diaminobenzen, 2,5,3',5'-tetraethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan og amin-aldehyl kondensationsprodukter, såsom de polyphenyl-polymethylenpolyaminer, der fremstilles af anilin og formaldehyd og blandinger deraf.

20

25

30

35

Egnede igangsættere eller polyoler indbefatter også thiol-
som f.eks. ethandithiol, propandithiol, butandithiol, pentan-
dithiol; hexandithiol, propantrithiol, hexantrithiol og
blandinger deraf.

5

Egnede alkylenoxider eller vicinale epoxyforbindelser, der
kan bringes til at reagere med de hydroxyl- eller thioholdige
aminholdige forbindelser eller phosphorsyre, indbefatter
f.eks. ethylenoxid, 1,2-propylenoxid, 1,2-butylenoxid, 2,3-
butylenoxid, styroloxid, epichlorhydrin, epibromhydrin,
epijodhydrin og blandinger deraf.

10

Egnede polyesterpolyoler, der kan anvendes ifølge opfindel-
sen, indbefatter f.eks. de der fremstilles ved reaktion af
en polycarboxylsyre eller et anhydrid deraf med en polyva-
lent alkohol. Polycarboxylsyrerne kan være alifatiske, cy-
kloalifatiske, aromatiske og/eller heterocykliske og kan
være substituerede (f.eks. med et halogenatom) og/eller u-
mættede. Eksempler på carboxylsyrer af denne art indbefat-
ter ravsyre; adipinsyre; korksyrer; azelainsyre; sebacinsyre;
phthalsyre; isophthalsyre; trimellitsyre; phtalsyreanhy-
drid; tetrahydrophthalsyreanhydrid; hexahydrophthalsyrean-
hydrid; tetrachlorphthalsyreanhydrid; endomethylen-tetrahydro-
phthalsyreanhydrid, glutarsyreanhydrid; maleinsyre; malein-
syreanhydrid; fumarsyre; dimere og trimere fedtsyrer; såsom
oliesyre, der kan være i blanding med monomere fedtsyrer,
terephthalsyredimethylester; terephthalsyrebisglycolester og
lignende. Blandinger af sådanne syrer eller anhydrider kan
også anvendes.

15

20

25

30

Eksempler på egnede polyvalente alkoholer indbefatter ethylen-
glycol, 1,2-propylenglycol; 1,3-propylenglycol; 1,4-, 1,2-
og 2,3-butylenglycol; 1,6-hexadiol; 1,8-octandiol; neopentyl-
glycol; cyklohexandimethanol (1,4-bis-hydroxymethylcyklohexan)
2-methyl-1,3-propandiol; glycerin; trimethylolpropan; 1,2,6-
hexan-triol; 1,2,4-butantriol; trimethylolethan; pentaerythrit;

35

quinitol; mannit; sorbit; methylglycosid; diethylenglycol; triethylenglycol; tetraethylenglycol; polyethylenglycol; dipropylenglycol; polypropylenglycoler; dibutylenglycol; og polybutylenglycoler. Polyesterne kan indeholde nogle endestillede carboxylgrupper. Det er også muligt at anvende polyestere af lactoner, såsom caprolacton eller hydroxycarboxylsyrer, såsom hydroxycapronsyre.

Egnede polythioethere, der kan anvendes, indbefatter f.eks. kondensationsprodukterne af thiodiglycol alene eller thiodiglycol med andre glycoler, dicarboxylsyrer, formaldehyd, aminocarboxylsyrer eller aminoalkoholer. Produkterne kan karakteriseres som blandede polythioethere, polythioetherestere eller polythioetheresteramider afhængende af de anvendte medkomponenter.

Eksempler på egnede polyacetaler indbefatter forbindelserne, der fås af formaldehyd og glycoler, såsom diethylenglycol, triethylenglycol, 1,1'-isopropyliden-bis-(p-phenylenoxy)diethanol-2 og hexandiol. Polyacetaler egnede til brug ifølge opfindelsen kan også fås ved at polymerisere cykliske acetal-er.

Egnede polycarbonater indeholdende hydroxylgrupper er de af den type, der er almindelig kendte, og som kan fås ved reaktion af dioler, såsom 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, diethylenglycol, triethylenglycol eller tetraethylenglycol med diarylcarbonater f.eks. diphenylcarbonat eller phosgen.

Polyesteramiderne og polyamiderne, der er egnede til brug ifølge opfindelsen, indbefatter de overvejende lineære kondensater, der fås af polyvalente mættede og umættede carboxylsyrer eller deres anhydrider og polyvalente mættede og umættede aminoalkoholer, diaminer og polyaminer og blandinger deraf.

Polyhydroxylforbindelser, der allerede indeholder urethan eller urinstofgrupper, og modificerede naturlige polyoler, såsom ricinusolie, kulhydrater eller stivelse kan også anvendes. Additionsprodukter af alkylenoxider med phenol-formaldehydharpikser eller endog med urinstof-formaldehydharpikser kan også anvendes ifølge opfindelsen.

Eksempler på de mange og varierede typer forbindelser med aktiv hydrogen, som er egnede til brug ifølge opfindelsen, er beskrevet f.eks. i High Polymers, bind 16, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", af Sanders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, bind 1, 1962, side 32-42 og side 44-54, og bind 2, 1964, side 5-6 og 198-199.

Andre polyoler, der kan anvendes ifølge opfindelsen, indbefatter polymerholdige polyoler, såsom de der er beskrevet i de amerikanske RE patenter 29.118, 28.715, 29.014 og amerikansk nr. 3.869.413.

Også egnede som aktive hydrogenforbindelserne er aminerede polyglycoler, såsom f.eks. de der er beskrevet i de amerikanske patenter nr. 3.236.895; 3.666.788; 3.838.076; 3.847.992 og 4.070.530; polyalkylenpolyaminer, som f.eks. diethylen-triamin og aromatiske polyaminer, såsom methyldianilin.

Den første aktive hydrogenforbindelse har en gennemsnitlig aktiv hydrogenækvivalentvægt fra 50 til 4000, fortrinsvis fra 70 til 3000 og mest hensigtsmæssigt fra 85 til 2500, og har en gennemsnitlig aktiv hydrogenfunktionalitet fra 2 til 8, fortrinsvis fra 2 til 4. Den anden aktive hydrogenforbindelse har en gennemsnitlig aktiv hydrogenækvivalentvægt fra 50 til 4000, fortrinsvis fra 65 til 1000 og især fra 65 til 500, og har en gennemsnitlig hydrogenfunktionalitet fra 2 til 8, fortrinsvis fra 3 til 4. Den tredje aktive hydrogenforbindelse har en gennemsnitlig aktiv hydrogenækvivalentvægt fra 50 til 100, og har en gennemsnitlig aktiv hydrogenfunktionalitet fra 2 til 6, fortrinsvis fra 2 til 4 og mest hensigtsmæssigt fra 2 til 3.

Egnede organiske aromatiske polyisocyanater, der kan anvendes ifølge opfindelsen, indbefatter f.eks. ethvert polyisocyanat, som har 2 eller flere isocyanatgrupper pr. molekyle, f.eks. 2,4-toluendiisocyanat, 2,6-toluendiisocyanat, p,p'-diphenylmethandiisocyanat, p-phenylendiisocyanat, naphthalindiisocyanat, polymethylenpolyphenylisocyanat og blandinger deraf.

Egnede er også organiske aromatiske polyisocyanater og forpolymere fremstillede af sådanne polyisocyanater og forbindelser med 2 eller flere aktive hydrogenatomer.

Egnede organiske alifatiske polyisocyanater indbefatter foruden de hydrogenerede derivater af de ovennævnte organiske aromatiske polyisocyanater, 1,6-hexamethylendiisocyanat, 1,4-cyklohexyldiisocyanat, 1,4-bis-isocyanatomethyl-cyklohexan og blandinger deraf.

Egnede er også de tilsvarende polyisothiocyanater.

Ækvivalentforholdet mellem isocyanat og/eller isothiocyanat og aktiv hydrogen er fra 0,75:1 til 1,5:1, fortrinsvis fra 0,75:1 til 1,25:1 og bedst fra 0,95:1 til 1,25:1 og helst fra 1,01:1 til 1,0:1.

Polyurethanerne kan fremstilles enten i nærværelse eller fravær af en katalysator. De polyurethener, der fremstilles af aminholdige polyoler eller polyaminer, kræver i reglen ikke en katalysator, men katalysatorer kan anvendes, hvis det ønskes. På den anden side fremstilles de polyurethener, der fremstilles af polyoler, som ikke indeholder nitrogenatomer, fortrinsvis i nærværelse af en katalysator.

Egnede katalysatorer, der kan anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, indbefatter f.eks. organometalforbindelser, tertiære aminer, alkalimetalkoxyder og blandinger deraf.

Egnede organometalkatalysatorer indbefatter f.eks. organometalforbindelser af tin, zink, bly, kviksølv, cadmium,

vismuth, antimon, jern, mangan, kobolt, kobber, vanadin og lignende, f.eks. metalsalte af en carboxylsyre med fra ca. 2 til ca. 20 carbonatomer indbefattende f.eks. stannooctoat, dibutyltindilaurat, dibutyltindiacetat, ferriacetylacetonat, 5 blyoctoat, blyoleat, phenylmercuripropionat, blynaphtenat, mangannaphtenat, kobbernaphthenat, vanadrylnaphtenat, kobolt-octoat, koboltacetat, kobberoleat, vanadinpentoxid og blandinger deraf.

10 Egnede aminkatalysatorer indbefatter f.eks. triethylendiamin, triethylamin, tetramethylbutandiamin, N,N-dimethylethanolamin, N-ethylmorpholin, bis-(2-dimethylaminoethyl)ether, N-methylmorpholin, N-ethylpiperidin, 1,3-bis-(dimethylamino)-2-propanol, N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin og blandinger 15 deraf.

Egnede alkalimetalkoxider, der kan anvendes som katalysatorer til urethandannelse, indbefatter f.eks. natriumetoxid, kaliumetoxid, natriumpropoxid, kaliumpropoxid, natriumbutoxid, 20 kaliumbutoxid, lithiumetoxid, lithiumpropoxid, lithiumbutoxid, alkalimetalsalte af polyoler som beskrevet i amerikansk patent nr. 3.728.308 og blandinger deraf.

25 Fortrinsvis er disse urethankatalysatorer i væskeform, men hvis de naturligt er faste stoffer ved anvendelsestemperaturen, kan de opløses i en passende væske f.eks. dipropylenglycol.

30 Når der benyttes katalysatorer, kan de anvendes i mængder fra ca. 0,001 til 5, fortrinsvis fra ca. 0,01 til 1 del pr. 100 dele samlet aktiv hydrogenforbindelse afhængende af katalysatorens aktivitet. Meget svage katalysatorer kan muligvis anvendes i mængder over 5 dele pr. 100 dele polyol.

35 Hvis det ønskes, kan rumvægtene af de fremstillede polyurethaner reduceres ved inkorporering af et opskunningsmiddel i præparatet. Egnede opskunningsmidler er nærmere beskrevet

i de amerikanske patenter 4.125.487 og 3.753.933. Særligt egnede opskumningsmidler indbefatter de lavtkogende halogene-rede kulbrinter, såsom methylenchlorid og trichlormonofluor=metan.

5

En anden egnet metode til at nedsætte rumvægten er ved opskumning ved indsprøjtning af en indifferent gas i blandingen af urethandannende komponenter. Egnede indifferente gasarter indbefatter f.eks. nitrogen, oxygen, kuldioxid, xenon, helium og blandinger deraf, såsom luft.

10

Hvis det ønskes, kan der anvendes celleregulerende midler, især når der fremstilles skum eller produkter med nedsat rumvægt, og/eller til at bidrage til polyurethanets evne til at kunne males.

15

Egnede cellereguleringsmidler, der kan anvendes, indbefatter siliconeolier, f.eks. "DC-193", "DC-195", "DC-197" og "DC-198", der fås i handelen fra Dow Corning Corp.; "SF-1034", "PFA-1635", "PFA-1700" og "PFA-1660", der fås i handelen fra General Electric Company; og "L-520" og "L-5320", der fås i handelen fra Union Carbide Corp., og blandinger deraf.

20

Hvis det ønskes, kan polyurethanerne fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen yderligere indeholde farvende midler, formfrigørelsesmidler, brandhæmmende midler, fyldstoffer og modificeringsmidler.

25

Flydende modificeringsmidler med kogepunkt på mindst 150°C og faste modificeringsmidler med et overfladeareal på mindre end 0,1 m²/g er beskrevet i US-patentskrift nr. 3.773.697. Ethvert sådant modificeringsmiddel beskrevet deri, som opfylder definitionen af enhver af de aktive hydrogenforbindelser beskrevet i den foreliggende ansøgning, betragtes imidlertid ikke som modificeringsmidler men snarere som en af de aktive hydrogenforbindelser.

30
35

Særligt egnede som modificeringsmidler eller fyldstoffer er fiberglasarmeringsfibre, især de der har længder fra ca. 0,16

cm til ca. 1,27 cm. Et andet særligt egnet fyldstof er mica.

5 Komponenterne, som reagerer til dannelse af polyurethanerne ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, kan formgives eller formes til nyttige genstande ved at hælde eller indsprøjte den reaktionsdygtige blanding i forme, som kan modstå den ekso-
10 terme reaktion af den polymeriserede masse, og som ikke er reaktionsdygtige med og er uopløselige, når de er i kontakt med den flydende reaktionsdygtige blanding. Særligt egnede forme er de, der er fremstillet af metal, såsom aluminium, kobber, messing og stål. I nogle tilfælde kan anvendes forme, som ikke er af metal, såsom de der er fremstillet f.eks. af polyethy-
15 len, polypropylen, polyethylenterephthalat og siliconeelastomerer.

15 For at hindre den størknende masse i at klæbe til formoverfladen kan det være nødvendigt at forbelægge formoverfladen med en film af et egnet formfrigørelsesmiddel, f.eks. en kulbrintevoxs eller en polysiloxan eller en belægning af polytetrafluorethylen eller at anvende et indre formfrigørelsesmid-
20 del i præparatet.

Når en forholdsvis hurtigthærdende blanding hældes i massive metalforme kan det være nødvendigt for hurtigt at kunne ud-
25 tage den støbte genstand af formen at forvarme formene til en passende temperatur, således at formen ikke vil optage polymerisationsvarmen fra den reaktionsdygtige masse og forhale den forventede størkningstid af et givet præparat for meget. På den anden side kan tyndvæggede metalforme udvise en minimal varmebortførelsesvirkning på støbninger med forholdsvis stort
30 tværsnit, og disse tyndvæggede metalforme kræver derfor ikke nødvendigvis forvarmning.

De følgende eksempler illustrerer opfindelsen.

Eksempel 1 - 10 og sammenligningsforsøg A

Det følgende er en liste over anvendte materialer i eksemplerne og sammenligningsforsøget.

5

Aktiv hydrogenforbindelse A er reaktionsproduktet af glycerin og propylenoxid i et molforhold på 1 til 6, og som har en ækvivalent på 150. Forbindelsen A anvendes som udgangsmateriale ved fremstilling af de aktive hydrogenforbindelser B, C og D.

10

Aktiv hydrogenforbindelse B er reaktionsproduktet af aktiv hydrogenforbindelse A med en blanding af 92% propylenoxid og 8 vægt% ethylenoxid med de i tabel 1 anførte egenskaber.

15

Aktiv hydrogenforbindelse C er reaktionsproduktet af aktiv hydrogenforbindelse A med propylenoxid og derefter endefæsluttet med ethylenoxid. Ethylenoxidindholdet er 10 vægt% af den samlede mængde tilsatte oxid. Egenskaberne er anført i tabel 1.

20

Aktiv hydrogenforbindelse D er reaktionsproduktet af aktiv hydrogenforbindelse A med propylenoxid og derefter endefæsluttet med ethylenoxid. Mængden af ethylenoxid er 17 vægt% af den samlede mængde tilsatte oxid. Egenskaberne er anført i tabel 1.

25

Aktiv hydrogenforbindelse E er reaktionsproduktet af aminoethylethanolamin med propylenoxid i et molforhold på 1 til 3. Egenskaberne er anført i tabel 1.

30

Aktiv hydrogenforbindelse F er reaktionsproduktet af glycerin med propylenoxid i et molforhold på 1 til 3. Egenskaberne er anført i tabel 1.

35

Aktiv hydrogenforbindelse G er en polyoxypropylenglycol. Egenskaberne er anført i tabel 1.

Aktiv hydrogenforbindelse H er diethylenglycol. Egenskaberne er anført i tabel 1.

5 Aktiv hydrogenforbindelse I er triethylenglycol. Egenskaberne er anført i tabel 1.

Aktiv hydrogenforbindelse J er tetraethylenglycol. Egenskaberne er anført i tabel 1.

10 Aktiv hydrogenforbindelse K er en polyoxypropylenglycol endeaftsluttet med NH_2 grupper. Denne polyol fås i handelen fra Jefferson Chemical Company som "D-2000". Egenskaberne er anført i tabel 1. Fabrikanten meddeler, at ækvivalentvægten er 1000 beregnet på primære aminhydrogener.

15 Polyisocyanat A er en blanding af 2,4- og 2,6-toluendiisocyanat i et vægtforhold på 80%/20%.

20 Polyisocyanat B er en forpolymer fremstillet ved reaktion af polyisocyanat A med polyol F i et molforhold på 6,7 til 1. Den forpolymere indeholder 30,1% NCO grupper efter vægt og har en isocyanatækvivalentvægt på 141.

25 Polyisocyanat C er en polymethylenpolyphenylisocyanat med en gennemsnitlig funktionalitet på 2,7 og en isocyanatækvivalentvægt på 135, der fås i handelen fra The Upjohn Company som "PAPI 135".

30 Polyisocyanat D er et modificeret diphenylmethandiisocyanat indeholdende en højt procentmængde ren diphenylmethandiisocyanat, en mindre mængde polycarbodiimidaddukter og en isocyanatækvivalentvægt på 144, som fås i handelen fra The Upjohn Company som "ISONATE 143L".

35 Polyisocyanat E er et flydende alifatisk diisocyanat, som antages at være 4,4'-diisocyanatodicyklohexylmethan indeholdende 31,8% NCO efter vægt, og med en isocyanatækvivalent-

vægt på 132, der fås i handelen fra E. I. duPont deNemours and Company som HYLENE[®] W.

5 Fyldstof A er 0,16 cm valsede glasfibre, der fås i handelen fra Owens Corning Fiberglass Corporation som "P117B-1/16" valsedede glasfibre.

10 Modificeringsmiddel A er en ikke-reaktionsdygtig halogenholdig organisk phosphatester, der fås i handelen fra Monsanto Company som "PHOSGARD" C-22-R.

Katalysator A er et organotin-sulfid, der fås i handelen fra Witco Chemical Corporation som "FOMREZ" UL-6.

15 Katalysator B er stannooctoat, der fås i handelen fra M&T Chemical, Inc. som "T-9".

Tabel 1

	<u>Aktiv hydrogenforbindelse</u>	<u>Ækvivalentvægt</u>	<u>Funktionalitet</u>	<u>Opløselighedsparameter ifølge Small</u>	<u>Reaktionsdygtighed ifølge gelprøve sekunder</u>
	B	1000	3	9,0	210
	C	1000	3	9,9	135
25	D	2428	3	8,9	170
	E	69	4	12,3	5
	F	86	3	8,9	54
	G	1000	2	7,8	210
	H	53	2	14,24	34
30	I	75	2	12,81	32
	J	97	2	11,81	32
	K	500	4	8,25	0,5

35 Ækvivalentvægtene af forbindelserne B-J blev bestemt ved først at måle hydroxyltallet for hver polyol under anvendelse af ASTM D2849. Ækvivalentvægten beregnes ved at dividere 56.100

med hydroxyltallet. For forbindelsen K angives molekylvægten af fabrikanten at være 2.000. Forbindelsen K er en diamin, så den har en aktiv hydrogen funktionalitet på 4. Ækvivalentvægten af forbindelse K beregnes ved at dividere molekylvægten med den aktive hydrogenfunktionalitet. Funktionaliteterne af forbindelserne B-J er kendt fra forbindelsernes molekylstruktur. Forbindelserne B, C, D og F er trioler, forbindelsen E er en tetrol, og forbindelserne G, H, I og J er dioler. Trioler har en aktiv hydrogenfunktionalitet på 3, for tetroler er funktionaliteten 4 og for dioler er funktionaliteten 2.

De relative reaktionsdygtigheder af de aktive hydrogenforbindelser B til K blev bestemt ved at blande den aktive hydrogenforbindelse i en mængde, som giver et forhold mellem isocyanat og aktiv hydrogen på 1:1, med 67,5 g polyisocyanat C i nærværelse af 0,25 cm³ katalysator B. Tiden fra blanding indtil en gel var dannet blev målt. Jo kortere geltiden er, des større er reaktionsdygtigheden. Gel-tiderne er anført i tabel 1.

Graden af reaktionsdygtighed af de aktive hydrogenforbindelser med isocyanat kan også bestemmes ved anvendelse af et infrarødt spektrofotometer ved at følge forsvindingen af isocyanatbåndet og/eller fremkomsten af carbonylbåndet som en funktion af tiden. En relativ rangfølge af polyoler ud fra data fremkommet ved denne teknik svarer nøje til den relative rangfølge under anvendelse af gel-tider.

Polyurethanmaterialer blev fremstillet i eksempel 1-10 og sammenligningsforsøg A under anvendelse af en af følgende 3 fremgangsmåder:

Fremgangsmåde A

35

Polyolkomponenterne blev befriet for gas ved stuetemperatur under vakuum. Komponenterne blev så sat til en egnet blande-

beholder i vilkårlig rækkefølge, med undtagelse af at når der blev anvendt en katalysator og/eller en amin igangsat eller aminholdig aktiv hydrogenforbindelse blev de tilsat sidst. Alle komponenterne blev tilsat ved stuetemperatur. Efter hånd-

5 blanding af komponenterne blev den fremkomne blanding holdt i en form, forvarmet til mellem 80 og 100°C dannet ved at anbringe 0,32 cm afstandsstykker mellem aluminiumplader, således at den deraf fremstillede støbte plade var enten 15,24 cm x 30,48 cm x 0,32 cm eller 30,48 cm x 45,72 cm x 0,32 cm.

10 Formhulheden var blevet belagt med et formfrigørelsesmiddel. De således dannede plader blev derefter udtaget af formen indenfor mindre end 5 minutter og efterhærdet ved 121°C i 30 minutter, før de blev skåret i stykker til afprøvning.

15 Fremgangsmåde B

Denne fremgangsmåde anvendte en reaktionssprøjttestøbningsmaskine med et højtryksblandehoved. To strømme blev ført til blandehovedet med regulerede hastigheder, således at de gav

20 der ønskede forhold mellem NCO og aktiv hydrogen. Den ene strøm indeholdt polyisocyanatet forvarmet til en temperatur mellem 21°C og 43°C. Den anden strøm indeholdt alle de andre komponenter og var forvarmet til en temperatur mellem 27°C og 54°C. Den fremkomne blanding blev indsprøjtet i en "P-20"

25 form af værktøjsstål, hvis nedre halvdel var 50,8 cm x 30,48 cm x 0,32 cm, og hvis øvre halvdel var 50,8 cm x 30,48 cm x 0,64 cm, og som i toppen havde et tværsnit på 10,16 cm x 20,32 cm x 1,27 cm. Formen var belagt med et formfrigørelsesmiddel og var forvarmet til en temperatur mellem 38°C og

30 104°C. Den formede plade blev fjernet fra formen inden for 5 minutter efter blandingen og blev efterhærdet ved 121°C i 60 minutter, før den blev skåret i stykker til afprøvning.

Fremgangsmåde C

35

Der blev anvendt samme fremgangsmåde som B med følgende undtagelser.

1. Fiberglas eller micafyldstof blev anvendt og var indeholdt i begge strømme.

5 2. Fyldstofferne var tørrede ved 121°C natten over før blanding med indholdet af reservoirene til de to strømme.

3. Den støbte genstand havde en tykkelse på ca. 0,32 cm.

10 4. Formen var af stål og var forvarmet til en temperatur mellem 52°C og 74°C .

I disse eksempler og sammenligningsforsøgene blev egenskaberne bestemt ved følgende metoder.

15 Varmeovergangene blev bestemt ved anvendelse af en duPont 990 varmeanalysator med en duPont 943 termomekanisk analysator (TMA) drevet under en nitrogenatmosfære med en strømningshastighed på 40 cm^3 pr. minut, en temperaturskala på 20°C pr. 2,5 cm kort, en programhastighed ved opvarmningen på
20 20°C pr. minut ved en forskydningsindstilling på 12 1/2 cm.

TMA-aksen var indstillet på en skala af 1,25 cm pr. 2,5 cm kort under anvendelse af ekspansionsmønsteret indstillet til belastningen 0 og $dY(10x)$ i $[0,025\text{ mm/minut}]$ pr. 2,5 cm
25 indstillet til 2. Antallet af varmeovergange mellem -100°C og 180°C eller dekomponeringstemperaturen for polyurethanen, afhængende af hvilken der forekom først, blev noteret.

Bøjningsmodulværdierne blev bestemt ved anvendelse af ASTM
30 metode D-790-66 under anvendelse af 1,27 cm x 0,32 cm x 12,7 cm prøver med en 5,08 cm spændvidde og en krydshovedhastighed på 1,27 cm pr. minut. Det viste tal er et gennemsnit af tre prøver i stedet for fem prøver. I eksempel 10 var prøvens størrelse 2,54 cm x 0,32 cm x 12,7 cm.

35

Sammensætningerne og egenskaberne af forskellige polyurethaner er anført i tabel 2.

I tabel 2 under overskriften sammensætninger står forkortelsen vgd for vægtdele. Ækvivalenterne, der er anført for de aktive hydrogenforbindelser, er beregnet ud fra vgd-værdierne som gram og gramækvivalentvægten af forbindelserne. Ækvivalenterne er beregnet med det formål at beregne ækvivalentforholdet mellem isocyanat og aktivt hydrogen.

Mængden af katalysator sat til en sammensætning er udtrykt som vægt% beregnet på den samlede vægt af de tre aktive hydrogenforbindelser. Mængderne af fyldstof eller modificeringsmiddel er udtrykt som vægt% beregnet på den samlede vægt af sammensætningen inklusive fyldstof eller modificeringsmiddel. Sammensætningen i eksempel 4 indeholdt yderligere 5,5 vægt% trichlormonofluormethan som opskumningsmiddel og 1,25 vægt% af en silicone som cellereguleringsmiddel beregnet på den samlede vægt af de tre polyoler.

20

25

30

35

Tabel 2

	1	2	3
<u>Sammensætninger/ eksempler og sammenlignings- forsøg</u>			
Første aktive hydrogen- forbindelse, type vgd/ækv.	3) B/50/0,05	3) B/50/0,05	3) B/50/0,05
Anden aktive hydroøen- forbindelse, type vgd/ækv.	1) E/69/1,0	1) E/69/1,0	1) E/69/1,0
Tredje aktive hydrogen- forbindelse, type vgd/ækv.	2) I/41,25/0,55	2) I/41,25/0,55	2) I/41,25/0,55
Polyisocyanat, type vgd/ækv.	D/173/1,20	D/196/1,36	D/242/1,68
NCO: aktiv hydrogenforhold	0,75 : 1	0,85 : 1	1,05 : 1
Tilsat katalysator, type/%	ingen	ingen	A/0,2
Fyldstof, type/%	intet	intet	intet
Modificeringsmiddel	intet	intet	intet
Blandingsmetode	A	B	B
<u>Egenskaber af produkt</u>			
Antal overgange	4	3	3
Bøjningsmodul -29°C, kg/cm ² x 10 ⁻⁵	0,26	0,28	0,27
70°C, kg/cm ² x 10 ⁻⁵	0,07	0,17	0,14
Faktor	2,5	1,62	1,94

Sammensætninger/
eksempler og sammenlignings-
forsøg

	4	5	6
Første aktive hydrogen- forbindelse, type vgd/ækv.	3) B/50/0,05	3) B/50/0,05	3) B/50/0,05
Anden aktive hydrogen- forbindelse, type vgd/ækv.	1) E/69/1,0	1) E/69/1,0	1) E/103,5/1,5
Tredje aktive hydrogen- forbindelse, type vgd/ækv.	2) I/41,25/0,55	2) I/41,25/0,55	2) H/29,15/0,55
Polyisocyanat vgd/ækv.	D/242/1,68	D/242/1,68	B/237/1,58
NCO: Aktiv hydrogenforhold	1,05 : 1	1,05 : 1	0,8 : 1
Tiltsat katalysator, type/%	A/0,2	ingen	ingen
Fyldstof, type/%	intet	A/18	intet
Modificeringsmiddel, type/%	intet	intet	intet
Blandingsmetode	B	C	B
<u>Egenskaber af produkt</u>			
Antal overgange	3	3	3
Bøjningsmodul -29°C, kg/cm ² x 10 ⁻⁵	0,23	0,44	0,41
70°C, kg/cm ² x 10 ⁻⁵	0,11	0,3	0,24
Faktor	2,06	1,49	1,68

<u>Sammensætninger/ eksempler og sammenlignings- forsøg</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>
Første aktive hydrogen- forbindelse, type vgd/ækv.	3) B/50/0,05	3) G/50/0,05	3) H/29,15/0,55
Anden aktive hydrogen- forbindelse, type vgd/ækv.	1) E/103,5/1,5	1) H/29,15/0,55	1) K/25/0,05
Tredje aktive hydrogen- forbindelse, type vgd/ækv.	2) H/29,15/0,55	2) F/88,7/1,03	2) E/86,25/1,25
Poliisocyanat vgd/ækv.	C/298/2,2	D/240/1,67	D/278/1,93
NCO: Aktiv hydrogenforhold	1,05 : 1	1,02 : 1	1,04 : 1
Tilsat katalysator, type/%	ingen	D/0,5	ingen
Fyldstof, type/%	intet	intet	intet
Modificeringsmiddel, type/%	A/25	intet	intet
Blandingsmetode	B	A	A
<u>Egenskaber af produkt</u>			
Antal overgange	3	3	3
Bøjningsmodul -29°C, kg/cm ² x 10 ⁻⁵	0,42	0,29	0,30
70°C, kg/cm ² x 10 ⁻⁵	0,16	0,11	0,18
Faktor	2,64	2,56	1,66

<u>Sammensætninger/ eksempler og sammenlignings- forsøg</u>	<u>10</u>	<u>Sammenligningsforsøg A</u>
Første aktive hydrogen- forbindelse, type vgd/ækv.	3) D/121,4/0,05	3) C/50/0,05
Anden aktive hydrogen- forbindelse, type vgd/ækv.	1) E/69/1,0	1) E/13,8/0,2
Tredje aktive hydrogen- forbindelse, type vgd/ækv.	2) J/48,5/0,5	2) J/38,8/0,4
Polyisocyanat, type vgd/ækv.	E/232/1,76	D/97,6/0,68
NCO: Aktiv hydrogenforhold	1,14 : 1	1,05 : 1
Tilsat . katalysator, type/%	ingen	ingen
Fyldstof, type/%	intet	intet
Modificeringsmiddel, type/%	intet	intet
Blandingsmetode	A	A
<u>Egenskaber af produkt</u>		
Antal overgange	3	2
Bøjningsmodul -29°C, kg/cm ² x 10 ⁻⁵	0,10	0,17
70°C, kg/cm ² x 10 ⁻⁵	0,041	0,016
Faktor	2,43	10,44
1) Den mest reaktionsdygtige forbindelse over for isocyanatforbindelser.		
2) Den næstmest reaktionsdygtige forbindelse over for isocyanatforbindelser.		
3) Den mindst reaktionsdygtige forbindelse over for isocyanatforbindelser.		

Sammenligningsforsøg A viser, at et polyurethanmateriale med en bøjningsmodulfaktor større end 3,4, og som har mindre end 3 varmeovergange, blev fremstillet, når sammensætningen indeholdt flere ækvivalenter aktiv hydrogenforbindelse J end ækvivalenter af aktiv hydrogenforbindelse E, og forskellen mellem opløselighedsparametre af aktiv hydrogenforbindelse E og J er 0,49. I eksempel 8 indeholder sammensætningen flere ækvivalenter af aktiv hydrogenforbindelse F end aktiv hydrogenforbindelse H, men den mindste forskel i opløselighedsparametre af vilkårlige to aktive hydrogenforbindelser er 1,2. I eksempel 10 er den mindste forskel i opløselighedsparametre mellem vilkårlige to af de aktive hydrogenforbindelser 0,49, men sammensætningen indeholder flere ækvivalenter aktiv hydrogenforbindelse E end aktiv hydrogenforbindelse J. Sammensætningen i eksempel 9 kontrasterer til sammensætningen i eksempel 8. I begge eksempler er det den tredje aktive hydrogenforbindelse, som har det største antal ækvivalenter aktiv hydrogenforbindelse. I eksempel 8 er det den anden aktive hydrogenforbindelse, som har det næststørste antal ækvivalenter aktiv forbindelse. I eksempel 9 er det den første aktive hydrogenforbindelse, som har den næststørste antal ækvivalenter aktiv hydrogenforbindelse. I eksempel 8 er det den første aktive hydrogenforbindelse, som har det mindste antal ækvivalenter aktiv hydrogenforbindelse, mens det i eksempel 9 er den anden aktive hydrogenforbindelse, som har det mindste antal ækvivalenter aktiv hydrogenforbindelse. Denne variation giver stadig polymerer med bøjningsmodulfaktorer mindre end 3,4.

Forskellene i reaktionsdygtighed vedrører kun de tre aktive hydrogenforbindelser i sammensætningen. Aktive hydrogenforbindelser har en reaktionsdygtighed.

Rangfølgen af de relative reaktionsdygtigheder af en vilkårlig aktiv hydrogenforbindelse er vigtig først og fremmest inden for de tre aktive hydrogenforbindelser i en sammensætning. Bemærk f.eks. at aktiv hydrogenforbindelse H har en relativ reaktionsdygtighed på 34 sekunder. I eksempel 9 er aktiv hydro-

genforbindelse H den langsomste med hensyn til reaktionsdygtighed. I eksempel 8 er forbindelse H den hurtigste med hensyn til reaktionsdygtighed af de tre aktive hydrogenforbindelser. I eksempel 6 og 7 har forbindelse H en reaktionsdygtighed, der ligger mellem forbindelserne E og B.

P a t e n t k r a v .

10 Fremgangsmåde til fremstilling af en polyurethan ved blanding og reaktion af tre aktive hydrogenforbindelser med et organisk polyisocyanat eller polyisothiocyanat, idet ækvivalentforholdet mellem isocyanat og/eller isothiocyanat og aktivt hydrogen er fra 0,75:1 til 1,5:1, k e n d e t e g n e t ved, at en af de aktive hydrogenforbindelser har en reaktionsdygtighed med et polyisocyanat, som er større end reaktionsdygtigheden af enhver af de to andre aktive hydrogenforbindelser, og en af de andre to aktive hydrogenforbindelser har en reaktionsdygtighed med et polyisocyanat, som er større end reaktionsdygtigheden af den mindst reaktionsdygtige aktive hydrogenforbindelse, hvorhos, når antallet af aktive hydrogenækvivalenter af den næstmest reaktionsdygtige aktive hydrogenforbindelse er større end antallet af aktive hydrogenækvivalenter af den mest reaktionsdygtige aktive hydrogenforbindelse, er opløselighedsparameteren af hver aktiv hydrogenforbindelse forskellig fra hinanden med en værdi større end 0,49, og en første og mindst reaktionsdygtig hydrogenforbindelse har en gennemsnitlig aktiv hydrogenækvivalentvægt fra 50 til 4000 og en gennemsnitlig aktiv hydrogenfunktionalitet fra 2 til 8, en anden eller mest reaktionsdygtig aktiv hydrogenforbindelse har en gennemsnitlig aktiv hydrogenækvivalentvægt fra 50 til 4000 og en gennemsnitlig aktiv hydrogenfunktionalitet fra 2 til 8, og en tredje eller næstmest reaktionsdygtig aktiv hydrogenforbindelse har en gennemsnitlig aktiv hydrogenækvivalentvægt fra 50 til 100 og en gennemsnitlig aktiv hydrogenfunktionalitet fra 2 til 6.