



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN



(21) Patentansøgning nr.: 0312/81

(51) Int.Cl.⁴ C 08 G 18/65

(22) Indleveringsdag: 23 jan 1981

(41) Alm. tilgængelig: 25 jul 1981

(44) Fremlagt: 23 jan 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 24 jan 1980 US 114803

(71) Ansøger: THE *DOW CHEMICAL COMPANY; 2030 Dow Center; Abbott Road; Midland; Michigan 48640, US

(72) Opfinder: James Alan *Vanderhider; US, Gerald Martin *Lancaster; US

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af reaktionssprøjttestøbte polyurethanmaterialer under anvendelse af alifatiske aminkædeforlængelsesmidler

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 3267050, 3984360, 4102833

(57) Sammen drag:

vægtprocenten af det teoretiske reaktionsprodukt af aminhydrogenatomer af komponent (B-2) med en støkiometrisk mængde af (C) er fra 5-25 baseret på den samlede vægt af komponenterne (A), (B) og (C), og NCX indekset er fra 0,6:1 til 1,50:1 dog indtil 5:1, når der også indgår en NCX-trimeriseringskatalysator.

Medanvendelsen af komponent (B-2) forøger bøjningsmodul, slagstyrke, iturivningsstyrke og varmemodstandsdygtighed.

312-81

Reaktionssprøjttestøbte polyurethanmaterialer fremstilles ved omsætning af (A) en forholdsvis høj molekylær hydroxylholdig polyol og (B) en kædeforlænger med (C) et polyisocyanat, et polyisothiocyanat eller en blanding deraf. (B) er en blanding af (B-1) mindst en af (a) hydroxylholdige kædeforlængere, som er fri for alifatiske aminhydrogenatomer, har en gennemsnitlig hydroxylfunktionalitet fra 2-4 og en gennemsnitlig hydroxylækvivalentvægt fra 30-120 eller (b) aromatiske aminholdige kædeforlængere, som er fri for alifatiske aminhydrogenatomer, og som indeholder mindst to aromatiske aminhydrogenatomer, og (B-2) mindst en alifatisk, cykloalifatisk- eller heterocyklisk aminholdig kædeforlænger med mindst én primær alifatisk aminogruppe, en gennemsnitlig alifatisk aminhydrogenfunktionalitet fra 2-16 og en gennemsnitlig alifatisk aminhydrogenækvivalentvægt fra 15-500. Komponenterne (A), (B) og (C) findes i sådanne mængder, at

Reaktionssprøjttestøbte polyurethanmaterialer er velkendte i teknikken som beskrevet i en artikel "THE BAYFLEX 110 SERIES - THE NEW GENERATION OF RIM MATERIALS" af W.A. Ludwico og R.P. Taylor fremlagt ved SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS PASSENGER CAR MEETING, Detroit, Michigan, 26-30. september 1977, en artikel "THE PROPERTIES OF HIGH MODULUS RIM URETHANES" af R.M. Gerkin og F.E. Critchfield fremlagt på ovennævnte møde; britisk patentskrift nr. 1.534.258 med benævnelsen "PROCESS FOR THE PRODUCTION OF ELASTOMERIC POLYURETHANE-POLYUREA MOULDED PRODUCTS HAVING A COMPACT SURFACE SKIN" og en bog af F. Melvin Sweeny med titlen INTRODUCTION TO REACTION INJECTING MOULDING, Technomics, Inc., 1979.

Disse systemer anvender dioler, aromatiske aminer, cyanoethyle-rede polyoxyalkylenaminer og blandinger deraf som kædeforlængelsesmidler.

I den foreliggende beskrivelse anvendes også udtrykket "kæde-ekstender" som betegnelse for kædeforlængelsesmiddel.

Man har antaget som en generel regel, at alifatisk aminer er for hurtige til, at de hensigtsmæssigt kan anvendes i RIM-polyurethan-anligger. Det har nu vist sig, at visse mængder af alifatiske aminer forøger visse egenskaber, således at en eller flere egenskaber valgt blandt f.eks. bøjningsmodul, slagstyrke, iturivningsstyrke og varmemodstandsdygtighed kan forbedres ved deres anvendelse i sådanne RIM-polyurethan-materialer sædvanligvis uden en uacceptabel forringelse af andre af den polymeres egenskaber.

Den foreliggende opfindelse vedrører en fremgangsmåde til fremstilling af reaktionssprøjttestøbte (RIM) polyurethanmaterialer ved omsætning, eventuelt i nærværelse af en katalysator af (A) en højmolekylær polyol med en gennemsnitlig hydroxy-funktionalitet fra 2 til 8 og en gennemsnitlig hydroxylækvi-valentvægt fra 500 til 5000 og (B) et kædeforlængelsesmiddel

med (C) et polyisocyanat, et polyisothiocyanat eller en blanding deraf, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved det i krav 1's indledning kendetegnende del anførte.

5 En særlig fordelagtig udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at komponent (B-1-a) har en gennemsnitlig hydroxylfunktionalitet på 2 og en gennemsnitlig hydroxylækvivalentvægt fra 30-50, og komponent (B-2) har en gennemsnitlig alifatisk aminhydrogenfunktionalitet
10 fra 2-4 og en gennemsnitlig alifatisk aminhydrogenækvivalentvægt fra 80-150.

Udtrykket NCX-indeks er forholdet af det samlede antal NCO- og/eller NCS-grupper til det samlede antal aktive hydrogen-
15 atomer, som indgår i sammensætningen.

De højmolekylære polyoler, der kan anvendes ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse er med fordel de polyether- og polyester-
20 polyoler, som er fri for aktive aminhydrogenatomer og som har en gennemsnitlig hydroxylfunktionalitet fra 2-8, fortrinsvis fra 2-4 og bedst fra 2-3 og en gennemsnitlig hydrogenækvivalentvægt fra 500 til 5000, fortrinsvis fra 1000-3000 og bedst fra 1500 til 2500, inklusive blandinger deraf.

25 Velegnede højmolekylære polyetherpolyoler, der kan anvendes heri, omfatter dem, som fremstilles ved at omsætte et alkylenoxid, halogensubstitueret eller aromatisk substitueret alkylenoxid eller blandinger deraf med en aktiv hydrogenholdig initiatforbindelse.
30

Sådanne oxider omfatter hensigtsmæssigt f.eks. et ethylenoxid, propylenoxid, 1,2-butylenoxid, 2,3-butylenoxid, styrenoxid, epichlorhydrin, epibromhydrin og blandinger deraf.

35 Egnede initiatforbindelser omfatter f.eks. vand, ethylen-glycol, propylenglycol, butandiol, hexandiol, glycerol, trimethylolpropan, pentaerythritol, hexantriol, sorbitol, sucrose, hydroquinon, resorcinol, catechol, bisphenoler, novolakharpikser, phosphorsyre og blandinger deraf.

Som initiatorer for de forholdsvis højmolekylære polyoler egner sig også f.eks. ammoniak, ethylendiamin, diamino=propaner, diaminobutaner, diaminopentaner, diaminohexaner, diethylentriamin, triethylentetramin, tetraethylenpentamin, pentaethylenhexamin, ethanolamin, aminoethylethanolamin, anilin, 2,4-toluendiamin, 2,6-toluendiamin, diaminodiphenyl=oxid (oxydianilin), 2,4'-diaminodiphenylmethan, 4,4'-diamino=

5 diphenylmethan, 1,3-phenylendiamin, 1,4-phenylendiamin, naphthylen-1,5-diamin, triphenylmethan-4,4',4"-triamin,

10 4,4'-di(methylamino)-diphenylmethan, 1-methyl-2-methylamino-4-aminobenzen, 1,3-diethyl-2,4-diaminobenzen, 2,4-diamino=mesitylen, 1-methyl-3,5-diethyl-2,4-diaminobenzen, 1-methyl-3,5-diethyl-2,6-diaminobenzen, 1,3,5-triethyl-2,6-diamino=

15 benzen, 3,5,3',5'-tetraethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan og aminaldehydkondensationsprodukter, såsom polyphenyl-poly=methylenpolyaminer fremstillet af anilin og formaldehyd, og blandinger deraf.

Egnede polyesterpolyoler, der kan anvendes heri, omfatter

20 f.eks. dem, som fremstilles ved at omsætte en polycarboxyl=syre eller et anhydrid deraf med en polyvalent alkohol. Polycarboxylsyrerne kan være alifatiske, cykloalifatisk, aromatiske og/eller heterocykliske og kan være substituerede (f.eks. med halogenatom) og/eller umættede. Eksempler på

25 carboxylsyrer af denne art omfatter ravsyre, adipinsyre, suberinsyre, azelainsyre, sebacinsyre, phthalsyre, iso=phthalsyre, trimellitsyre, phthalsyreanhydrid, tetrahydro=

30 phthalsyreanhydrid, hexahydrophthalsyreanhydrid, tetrachlor=phthalsyreanhydrid, endomethylentetrahydrophthalsyreanhydrid, glutarsyreanhydrid, maleinsyre, maleinsyreanhydrid, fumar=syre, dimere og trimere fedtsyrer såsom oliesyre, som kan

være i blanding med monomere fedtsyrer, terephthalsyre, dimethylester og terephthalsyrebiglycolester. Blandinger af sådanne syrer eller anhydrider kan også anvendes.

35

Eksempler på egnede polyvalente alkoholer omfatter ethylen= glycol, 1,2-propylenglycol, 1,3-propylenglycol, 1,4-butylen= glycol, 1,2-butylenglycol, 2,3-butylenglycol, 1,6-hexandiol, 5 1,8-octandiol, neopentylglycol, cyklohexandimethanol (1,4-bis-hydroxymethylcyklohexan), 2-methyl-1,3-propandiol, glycerol, trimethylolpropan, 1,2,6-hexantriol, 1,2,4-butantriol, tri= methylolpropan, pentaerythritol, quinitol, mannitol, sorbitol, methylglycosid, diethylenglycol, triethylenglycol, tetra= 10 ethylenglycol, polyethylenglycol, dipropylenglycol, polypropylenglycol, dibutylenglycol og polybutylenglycoler. Polyesterne kan indeholde nogle endestillede carboxylgrupper. Det er også muligt at anvende polyestere af lactoner såsom caprolacton eller hydroxycarboxylsyrer såsom hydroxycapron- 15 syre.

Andre polyoler, der kan anvendes ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse, omfatter polymerholdige poly- oler, såsom f.eks. dem, der er beskrevet i US patentskrift 20 nr. RE 29.118, RE 28.715, RE 29.014 og 3.869.413. Disse polyoler indeholder fra 10 til 50 vægt% af en polymer dannet ved polymerisation af ethylenisk umættede monomerer. Disse polymerer har en molekylvægt på mindst 5000 og foreligger som stabil dispersion i polyolen.

Egnede hydroxyholdige kædeekstendere, komponent (B-1-a), 25 der er fri for alifatiske aminhydrogenatomer, omfatter f.eks. ethylenglycol, propylenglycol, trimethylolpropan, 1,4-butandiol, diethylenglycol, dipropylenglycol, bisphe- noler, hydroquinon, catecol, resorcinol, triethylenglycol, 30 tetraethylenglycol, dicyklopentadiendiethanol, glycerol, lavmolekylær ethylen- og/eller propylenoxidderivater af glyce- rol, ethylendiamin, diethylentriamin og blandinger deraf.

Egnede alifatiske aminholdige kædeekstendere med mindst én primær amingruppe, komponent (B-2), der kan anvendes, omfatter f.eks. ethylendiamin, 1,3-diaminopropan, 1,4-diaminobutan, isophorondiamin, diethylentriamin, ethanolamin, aminoethylethanolamin, diaminocyklohexan, hexamethylendiamin, methyliminobispropylamin, iminobispropylamin, bis(aminopropyl)-piperazin, aminoethylpiperazin, 1,2-diaminocyklohexan, polyoxyalkylenaminer, bis-(p-aminocyklohexyl)methan, triethylen-tetramin, tetraethylenpentamin og blandinger deraf.

10 Særligt velegnede er de aminerede polyoxypropylenglycoler med en gennemsnitlig aminhydrogenækvivalentvægt fra 60-110.

Udtrykket alifatisk amin anvendes heri også til at omfatte de cykloalifatiske aminer og heterocykliske alifatiske aminer, når blot de indeholder mindst én primær amingruppe.

15 Egnede aromatiske aminer, der kan anvendes heri som kædeekstendere, der er fri for alifatiske aminhydrogenatomer, komponent (B-1-b), omfatter f.eks. 2,4-bis-(p-aminobenzyl)-anilin, 2,4-diaminotoluen, 2,6-diaminotoluen, 1,3-phenylen-diamin, 1,4-phenylendiamin, 2,4'-diaminodiphenylmethan, 20 4,4'-diaminodiphenylmethan, naphthalen-1,5-diamin, triphenylmethan-4,4',4"-triamin, 4,4'-di-(methylamino)-diphenylmethan, 1-methyl-2-methylamino-4-aminobenzen, polyphenyl-polymethylen-polyaminer, 1,3-diethyl-2,4-diaminobenzen, 2,4-diaminomesitylen, 1-methyl-3,5-diethyl-2,4-diaminobenzen, 1-methyl-3,5-diethyl-25 2,6-diaminobenzen, 1,3,5-triethyl-2,6-diaminobenzen, 3,5,3',5'-tetraethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 4,4'-methylen-bis(2,6-diisopropylanilin) og blandinger deraf.

Egnede polyisocyanater omfatter de organiske og aromatiske og alifatiske polyisocyanater eller blandinger deraf.

30 Egnede organiske og aromatiske polyisocyanater, der kan anvendes heri, omfatter f.eks. ethvert sådant polyisocyanat, som har to eller flere NCO-grupper pr. molekyle, såsom f.eks.

2,4-toluendiisocyanat, 2,6-toluendiisocyanat, p,p'-diphenylmethandiisocyanat, p-phenylendiisocyanat, naphthalendiisocyanat, polymethylenpolyphenylisocyanater og blandinger deraf.

5 Velegnede er også organiske, aromatiske polyisocyanater og de prepolymere fremstillet af sådanne polyisocyanater og forbindelser med to eller flere aktive hydrogenatomer.

10 Egnede organiske, alifatiske polyisocyanater omfatter foruden de hydrogenerede derivater af de ovennævnte organiske, aromatiske polyisocyanater 1,6-hexamethylendiisocyanat, 1,4-cyklohexyldiisocyanat, 1,4-bis-isocyanatmethylcyklohexan og blandinger deraf.

Egnede er også de tilsvarende polyisothiocyanater.

15 Polyurethanerne kan fremstilles enten i nærværelse eller fraværelse af en katalysator. De polyurethaner, der fremstilles af aminholdige polyoler, kræver ikke sædvanligvis en katalysator, selv om katalysatorer kan anvendes om ønsket. På den anden side fremstilles de polyurethaner, der fremstilles af polyoler, som ikke indeholder nitrogenatomer, i nærværelse af en katalysator.

20 Egnede katalysatorer, der kan anvendes heri, omfatter f.eks. organometalforbindelser, tertiære aminer, alkalimetalkoxider og blandinger deraf.

25 Egnede organometalkatalysatorer omfatter f.eks. organometalforbindelser af tin, zink, bly, kviksølv, cadmium, vismuth, antimon, jern, mangan, kobolt, kobber og vanadium, såsom f.eks. metalsalte af en carboxylsyre med fra 2-20 carbonatomer inklusive f.eks. stannooctoat, dimethyltindilaurat, dibtyltindilaurat, dibutyltindiacetat, ferriacetylacetonat, blyoctoat, blyoleat, phenylmercuripropionat, blynaphthenat, 30 mangannaphthenat, kobbernaphthenat, vanadynaphthenat, koboltoctoat, koboltacetat, kobberoleat, vanadiumpenoxid og blandinger deraf.

Egnede aminkatalysatorer indeholder 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'-tetramethylendiamin og blandinger deraf.

Egnede alkalimetalkoxider, der kan anvendes som katalysatorer for urethandannelse, omfatter f.eks. natriumethoxid, kaliumethoxid, natriumpropoxid, kaliumpropoxid, natriumbutoxid, kaliumbutoxid, lithiumethoxid, lithiumpropoxid, lithiumbutoxid, alkalimetalsalte af polyoler, såsom de i US patentskrift nr. 3.728.308 beskrevne, og blandinger deraf.

Disse urethankatalysatorer foreligger fortrinsvis i flydende form, men hvis de er faste ved anvendelsestemperaturen, kan de så opløses i en egnet væske, såsom f.eks. dipropylenglycol.

Når katalysatorerne anvendes, kan de anvendes i mængder fra 0,001 til 5, fortrinsvis fra 0,01 til 1 del pr. 100 dele af den samlede mængde anvendt polyol afhængig af katalysatorens virkning. Meget svage katalysatorer kan muligvis anvendes i mængder over 5 dele pr. 100 dele polyol.

Egnede trimeriseringskatalysatorer, der kan anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen omfatter f.eks. de i US-patentskrift nr. 4.111.914 beskrevne ar-sulfoniumarenoxid-zwitterioner. Specifikke forbindelser, som er ar-sulfoniumarenoxider er 4-tetrahydrothiophenium-2-methylphenoxid, 4-hydrothiophenium-2,6-dimethylphenoxid og 4-tetrahydrothiopheniumphenoxid. Andre egnede katalysatorer er de tertiære aminer, der er beskrevet i US-patentskrift nr. 4.126.741, såsom N,N-dialkylpiperaziner, trialkylaminer, N,N',N''-tris(dialkylaminoalkyl)hexahydrotriaziner, mono-, di- og tri-(dialkylaminoalkyl)monovalente phenoler eller thiophenoler, N,N,N',N'-tetraalkylalkylendiaminer, N-alkylmorpholiner og N,N,N',N'-tetraalkylquanidiner. Desuden

skal nævnes alkalimetalsalte af lavere alkansyrer, som beskrevet i US-patentskrift nr. 4.126.741, såsom natrium-, kalium- eller lithiumsulte af myresyre, eddikesyre, propionsyre, butansyre, isobutansyre, valerianosyre, capronsyre og heptansyre, caprylsyre, 2-methylhexansyre og 2-ethyl-hexansyre.

5

Zwitterionerne kan også fungere som katalysator for urethandannelsen, dvs. NCX-OH-reaktionen.

10 Densiteterne af de heri dannede polyurethaner kan om ønsket reduceres ved, at der inkorporeres et drivmiddel i sammensætningen. Sådanne drivmidler er beskrevet f.eks. i US-patentskrift nr. 4.125.487, såsom methylenchlorid, trichlormonofluor-
15 methan, 1,2-dibromtetrafluorethan, 1,1,1-trichlortrifluorethan, acetone, 1,1,1-trichlorethan, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$ og NH_4HCO_3 . Desuden skal nævnes de i US-patentskrift nr. 3.753.933 beskrevne faste
20 partikelformede stoffer med en dekomponerings- eller dehydratiseringstemperatur over $250^\circ C$, en minimal partikelstørrelse på under 2 mm og et overfladeareal på mindst $0,2 m^2$ per gram. Sådanne drivmidler omfatter metalpulvere, organiske polymerpulvere og uorganiske forbindelser.

20

En anden velegnet fremgangsmåde til reduktion af densiteten er ved skumdannelse ved, at der injiceres en inaktiv gas i
25 blandingen af urethandannende komponenter. Sådanne inaktive gasser omfatter hensigtsmæssigt f.eks. nitrogen, oxygen, carbondioxid, xenon, helium og blandinger deraf såsom luft.

25

30 Om ønsket kan der anvendes celleregulerende midler, specielt når der fremstilles skumstoffer eller produkter af reduceret densitet og/eller til at gøre det muligt at male med polyurethanen. Egnede celleregulerende midler, der kan anvendes heri, omfatter siliconeolier såsom f.eks. DC-193, DC-195,
35 DC-197 og DC-198, der er i handelen fra Dow Corning Corp.; SF-1034, PFA-1635, PFA-1700 og PFA-1660, der er i handelen fra General Electric Company; og L-520, L-5320 og L-5340, der er i handelen fra Union Carbide Corp.; og B-1048, der er i handelen fra PH. Goldsmidt, AG., og blandinger deraf.

35

Polyurethanmaterialerne fremstillet ifølge den foreliggende opfindelse kan eventuelt om ønsket indeholde farvende midler, formlipmidler, brandhæmmende midler, fyldstoffer og modificerende midler.

- 5 Egnede flydende og faste modificerende midler er f.eks. de i US-patentskrift nr. 4.000.105 beskrevne forbindelser med et kogepunkt over 150°C og valgt blandt hydroxylholdige og ikke-hydroxylholdige polyalkylenforbindelser, estermodificerede
- 10 polyoxyalkylenforbindelser, organiske phosphater, organiske phosphitter, organiske phosphonater, cykliske ethere, aromatiske forbindelser, især hydrogenerede aromatiske forbindelser, organiske carbonater, chlorerede alifatiske forbindelser, cykliske sulfoner, estere af carboxylsyrer og blandinger af
- 15 de ovennævnte forbindelser. Desuden skal nævnes de i US-patentskrift nr. 4.154.716 beskrevne faste modificerende midler, nemlig faste forbindelser med et overfladeareal på under $0,2\text{ m}^2$ per gram og en dekomponerings- eller dehydratiseringstemperatur over reaktionsblandingens exoterme reaktionstemperatur.
- 20 De faste stoffer reagerer i alt væsentligt ikke med polyolerne og polyisocyanaterne.

- Særligt velegnede som modificerende stoffer eller fyldstoffer er fiberglas, forstærkningfibre, specielt fibre med en længde
- 25 fra ca. $0,16\text{ cm}$ til $1,27\text{ cm}$ og formalede glasfibre med en maksimal længde på $0,16\text{ cm}$ eller $0,64\text{ cm}$. Andre særligt velegnede fyldstoffer er glimmer og wollastonit.

- Komponenterne, der reagerer under dannelsen af polyurethanerne fremstillet
- 30 ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse, kan formes til nyttige genstande ved at indsprøjte den reaktive blanding i forme, som er i stand til at modstå den polymeriserende masses eksoterme reaktion og ikke reagerer med og er uopløselige i kontakt med den flydende, reaktive blanding. Særligt vel-
- 35 egnede forme er forme fremstillet af metal, såsom aluminium, kobber, messing og stål. I nogle tilfælde kan der

anvendes ikke-metalliske forme såsom forme fremstillet af f.eks. polyethylen, polypropylen, polyethylenterephthalat og siliconeelastomere.

5 Særligt velegnede indsprøjtningemetoder til RIM-anvendelserne omfatter dem, som er angivet i de førnævnte artikler af Ludwico et al., Gerkin et al., britisk patentskrift nr. 1.534.258 og S. Melwin Sweeney's bog.

10 For at sikre at den størknende masse ikke klæber til formoverfladen, kan det være nødvendig forud at overtrække formoverfladen med en film af et egnet formslipmiddel, såsom f.eks. hydrocarbonvoks eller et polysiloxanpræparat eller en polytetrafluorethylenbelægning eller anvende et indvendigt formslipmiddel i materialet.

15 Når der indsprøjtes en forholdsvis hurtigt hærdende blanding i massive metalforme, kan det være nødvendigt til hurtig fjernelse fra formen at opvarme formene forud til en passende temperatur, således at formen ikke vil fjerne polymerisationsvarmen fra den reaktive masse og på u hensigtsmæssig måde forlænge størkningstiden, som forventes af en given sammensætning. På den anden side kan tyndvæggede metalforme udøve en minimal "varmefjernende" virkning på de støbte emner med forholdsvis store tværsnit, og disse tyndvæggede 20 metalforme behøver således måske ikke forudgående opvarmning.

25 De følgende eksempler belyser den foreliggende opfindelse.

30 I det følgende findes en liste over materialer :

Polyol A er reaktionsproduktet af glycerol og propylenoxid i et molært forhold på henholdsvis 1 til 6 og med en ækvivalentvægt . på 150.

35

Polyol B er reaktionsproduktet af polyol A med propylenoxid og derpå ende-afsluttet med 8 vægt% ethylenoxid til en hydroxylækvivalentvægt på 1000.

5 Polyol C er reaktionsproduktet af polyol A med propylenoxid og derpå ende-afsluttet med ethylenoxid. Mængden af ethylenoxid er 17 vægt% af den samlede mængde tilsatte oxid. Hydroxylækvivalentvægten er 2361.

10 Polyol D er reaktionsproduktet af glycerol med propylenoxid, derpå ende-afsluttet med 15 vægt% ethylenoxid. Hydroxylækvivalentvægten er 1567.

15 Polyol E er en polyethertriol, som indeholder 30 vægt% polyacrylonitril. Denne copolymerpolyol har en gennemsnitlig hydroxylækvivalentvægt på 2045 og er i handelen fra Union Carbide Corporation som NIAX 3123.

20 Polyol F er polyetherpolyol D, som indeholder 21 vægt% af en copolymer, som består af 80% acrylonitril og 20 vægt% styren. Produktet har en gennemsnitlig hydroxylækvivalentvægt på 1800.

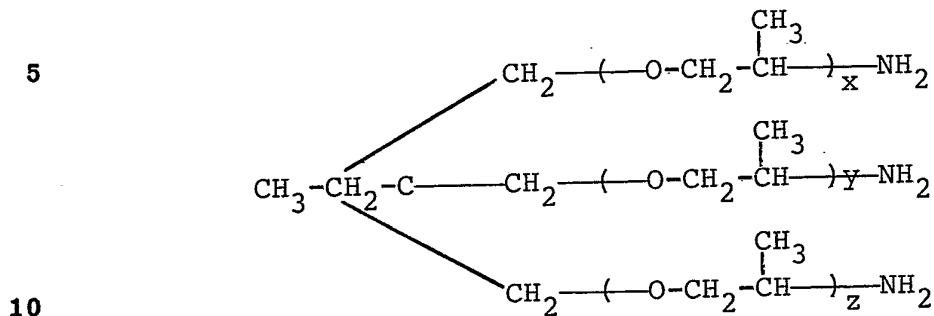
25 Kædeekstender A (B-1-a) er et ethylenglycol med en gennemsnitlig hydroxyækvivalent på 31.

Kædeekstender C (B-2) er ethylenamin med en gennemsnitlig aminhydrogenækvivalentvægt på 15.

30 Kædeekstender D (B-1-a) er diprolylen glycol med en gennemsnitlig hydroxylækvivalentvægt på 67.

35 Kædeekstender E (B-2) er diethylenamin med en gennemsnitlig aminhydrogenækvivalentvægt på 21.

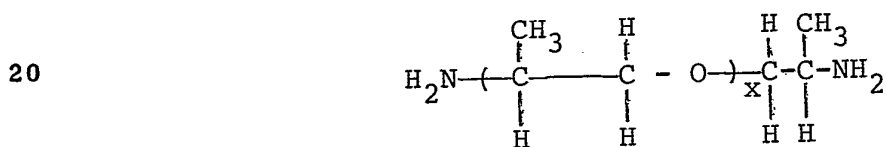
Kædeekstender F (B-2) er reaktionsproduktet af trimethylolpropan med propylenoxid indeholdende endestillede amingrupper illustreret ved hjælp af formlen



hvori $x + y + z$ har en værdi på 5,3. Den gennemsnitlige aminhydrogenækvivalentvægt er 67, og produktet er i handelen fra Jefferson Chemical Company som JEFFAMIN T-403.

15

Kædeekstender G (B-2) er en amineret polyoxypropylenglycol, der kan illustreres ved hjælp af formlen



hvori x har en værdi på 5,6. Dette produkt har en gennemsnitlig aminhydrogenækvivalentvægt på 100 og er i handelen fra Jefferson Chemical Co. som JEFFAMINE D-400.

25

Kædeekstender H (B-2) er en amineret polyoxyalkylenglycol, der kan illustreres ved hjælp af den samme formel som i G ovenfor, hvori x har en gennemsnitsværdi på 2,6. Dette produkt har en gennemsnitlig aminhydrogenækvivalentvægt på 57,5 og er i handelen fra Jefferson Chemical Co. som JEFFAMIN D-230.

30

Kædeekstender I (B-2) er bis-(p-aminocyklohexyl)methan med en gennemsnitlig aminhydrogenækvivalentvægt på 52,5.

35

Kædeekstender J (B-2) er en blanding af 94,95% aminoethylpiperazin, 4,05% kædeekstender E og 1% urenheder med en gennemsnitsfunktionalitet på 3,04 og en gennemsnitlig aminhydrogenækvivalentvægt på 41,4.

5

Kædeekstender K (B-1-b) er en polymethylenpolyphenylamin med en gennemsnitlig aminaktiv hydrogenfunktionalitet på 4,6 og en gennemsnitlig aminhydrogenækvivalentvægt på 51,5 og er i handelen fra Upjohn Co. som CURETHANE 103.

10

Kædeekstender L (B-1-b) er en polymethylenpolyphenylamin med en gennemsnitlig aminhydrogenfunktionalitet på 6 og en gennemsnitlig aminhydrogenækvivalentvægt på 51,5 og er i handelen fra E.I. DuPont de Nemours and Co., Inc.

15

Polyisocyanat A er et flydende, modificeret diphenylmethandiisocyanat, som indeholder en stor procentdel ren diphenylmethandiisocyanat og en mindre mængde polycarbodiimidaddukter, som er i handelen fra Upjohn Company som ISONATE 143L. Den gennemsnitlige isocyanatækvivalentvægt er 143.

20

Polyisocyanat B er en flydende, modificeret polyisocyanatprepolymer med en NCO-procent på 26,4 og en isocyanatækvivalentvægt på 159, der er i handelen fra Mobay Chemical Company som Mondur E-509.

25

Polyisocyanat C er et flydende, modificeret polyisocyanat med et NCO-indhold på 22,6% \pm 0,6% og et isocyanatækvivalentvægt på 185, som er i handelen fra Mobay Chemical Company som Mondur PF.

30

Katalysator A er FOMREZ UL-28, der er i handelen fra Witco Chemical Co.

35

Katalysator B er et flydende blykompleks, som indeholder 36% bly og er i handelen fra Tenneco Corporation som Nuodex.

De fysiske egenskaber blev bestemt ved hjælp af de følgende metoder.

	<u>Egenskab</u>	<u>Enheder</u>	<u>Testmetode</u>
5	Bøjningsmodul	MPa	ASTM D790-66
	Forlængelse	%	ASTM D638-68
	Iturivningsstyrke	g/lineær cm (N/lineær meter)	ASTM D62Y Die C
10	Varmenedbøjning 250 ^o /60 min.	cm nedbøjning	6MTZZZ006AA (General Motors)
	Densitet	g/cm ³	ASTM D792

Eksemplerne 1-25 og sammenligningsforsøg A-C

15 Disse eksempler og sammenligningsforsøg blev gennemført ved anvendelse af højtrykstødblandingsudstyr under anvendelse af en af de følgende typer enheder: Admiral HP-40, Hennecke HK 245 eller Krauss Maffei PU 80/40. Der blev støbt prøver i opvarmede, polerede stålforme til fremstilling af en 3,2

20 mm tyk polymerplade, som blev udtaget af formen 60 sek. efter indsprøjtningen. Polyolkomponenterne blev holdt ved en temperatur på 24-60^oC. Isocyanatkomponenterne blev holdt ved en temperatur fra 24-49^oC. Komponenterne blev indsprøjtet i formen ved tryk på 10340-17240 KPa. Indsprøjtningshastighederne varierede fra 11 kg/min. til 100 kg/min. Formtemperaturerne varierede fra 52^oC til 79^oC.

25

Komponenterne og de fysiske egenskaber er angivet i den efterfølgende tabel. De fysiske egenskaber blev opnået, efter

30 at prøverne var blevet efterhærdet ved 121^oC i 60 min.

TABEL

Eksempel eller sam- menlignings- eks. nr.	KATALYSATOR		POLYOL		HYDROXYL-HOLDIG KÆDEKSTENDER		AROMATISK AMIN KÆDEKSTENDER	
	Type/dele	Type/dele/OH-ækvivalent	Type/dele/OH-ækvivalent	Type/dele/OH-ækvivalent	Type/dele/OH-ækvivalent	Type/dele/amin	H-ækvivalent	
Sammenlignings- eksempel A								
Eks. 1	A/0,18	C/100/0,0424		A/17/0,5484			Ingen	
Eks. 2	A/0,19	C/100/0,0424		A/17/0,5484			Ingen	
Eks. 3	A/0,2	C/100/0,0424		A/17/0,5484			Ingen	
Eks. 4	A/0,18	C/100/0,0424		A/17/0,5484			Ingen	
Eks. 5	A/0,2	C/100/0,0424		A/17/0,5484			Ingen	
Eks. 6	A/0,19	C/100/0,0424		A/15/0,4839			Ingen	
Eks. 7	A/0,23	C/100/0,0424		A/15/0,4839			Ingen	
	A/0,53	D/100/0,0638		A/8/0,2581			Ingen	
Eks. 8	A/0,72	C/100/0,0424		D/3/0,0448			Ingen	
Eks. 9	A/0,27	C/100/0,0424		A/40/1,2903			Ingen	
Eks. 10	A/0,26	C/100/0,0424		A/17/0,5484			Ingen	
Eks. 11	A/0,27	E/100/0,0489		A/17/0,5484			Ingen	
Eks. 12	A/0,31	F/100/0,0556		A/17/0,5484			Ingen	

TABEL (forts.)

Eksempel eller sam- menlignings- eks. nr.	KATALYSATOR		POLYOL		HYDROXYL-INDHOLD KÆDEKSTENDER		AROMATISK AMIN KÆDEKSTENDER	
	Type/dele	Type/dele	Type/dele	Type/dele	Type/dele	Type/dele	Type/dele	H-ækvivalent
Eks. 13	A/0,27	C/100/0,0424	A/17/0,5484	K/6/0,1165				
Eks. 14	A/0,14	C/100/0,0424	A/17/0,5484	K/9/0,1748				
Eks. 15	A/0,29	C/100/0,0424	A/17/0,5484	K/12/0,2330				
Eks. 16	A/0,21	C/100/0,0424	A/13/0,4194	L/14/0,2718				
Eks. 17	A/0,21	C/100/0,0424	A/13/0,4194	L/14/0,2718				
Eks. 18	A/0,21	C/100/0,0424	A/13/0,4194	L/14/0,2718				
Eks. 19	A/0,21	C/100/0,0424	A/13/0,4194	L/14/0,2718				
Eks. 20	A/0,22	C/100/0,0424	A/15/0,4839	L/14/0,2718				
Eks. 21	A/0,21	C/100/0,0424	A/13/0,4194	L/14/0,2718				
Sammenlignings- eks. B	A/0,24	C/100/0,0388	A/19,3/0,6234	Ingen				
Sammenlignings- eks. C	A/0,24	C/100/0,0388	A/21,2/0,6834	Ingen				
Eks. 22	A/0,24	C/100/0,0388	A/21,2/0,6834	Ingen				
Eks. 23	A/0,26	B/100/0,1000	A/17,0/0,5484	Ingen				
Eks. 24	A/0,41, B/0,14	C/100/0,0424	A/30,0/0,9677	Ingen				
Eks. 25	A/0,26	D/100/0,0638	A/17,0/0,5484	Ingen				

TABEL (forts.)

Eksempel eller sam- menlignings- eks. nr.	ALIFATISK AMIN KÆDEKSTENDER		ISOCYANAT		DRIVMIDDEL Type/dele
	Type/dele/amin H-ækvivalent	Type/dele/amin af NCO-gruppen/NCO-indeks	Type/dele/ækvivalente af NCO-gruppen/NCO-indeks	Type/dele	
Sammenlignings- eks. A	Ingen				
Eks. 1	G/ 7,5 /0,0750	A/ 88,56/0,6193/1,05		A/3,69	
Eks. 2	G/13,5 /0,135	A/ 99,8 /0,6979/1,05		A/4,16	
Eks. 3	E/ 4 /0,1905	A/108,8 /0,7609/1,05		A/4,53	
Eks. 4	G/13,5 /0,135	A/106,02/0,7414/0,95		A/4,42	
Eks. 5	E/ 2 /0,0952	A/117,12/0,8190/1,00		A/4,88	
Eks. 6	I/14 /0,2667	A/ 98,93/0,6918/0,87		-	
Eks. 7	F/11 /0,1642	A/103,5 /0,7238/1,05		-	
Eks. 8	G/ 6 /0,06	A/ 64,06/0,4267/1,05		-	
Eks. 9	C/ 4 /0,2667	A/221,4 /1,5483/0,97		-	
Eks. 10	G/13,5 /0,135	A/117,5 /0,8217/1,02		-	
Eks. 11	J/ 3,25/0,0785	A/124,3 /0,8692/1,01		-	
Eks. 12	H/10 /0,1739	A/118,7 /0,8301/1,00		-	
	E/ 2 /0,0952	A/119,7 /0,8371/1,00		-	
	G/13,5 /0,135				
	E/ 2 /0,0952				

TABEL (forts.)

Eksempel eller sam- menlignings- eks. nr.	ALIFATISK AMIN KÆDEKSTENDER		ISOCYANAT		DRIVMIDDEL Type/dele
	Type/dele/ H-ækvivalent	Type/dele/ amin	Type/dele/ af NCO-grupper/NCO-indeks	ækvivalente	
Eks. 13	G/13,5 /0,135		A/118,4 /0,8280/0,98		-
Eks. 14	G/13,5 /0,135		A/122,8 /0,8587/0,95		-
Eks. 15	G/13,5 /0,135		A/127,2 /0,8895/0,93		-
Eks. 16	G/10 /0,100		B/117,2 /0,7371/0,88		-
Eks. 17	G/12,5 /0,125		B/120,6 /0,7585/0,88		-
Eks. 18	G/15 /0,150		B/124,8 /0,7849/0,89		-
Eks. 19	G/15 /0,150		C/145,2 /0,7849/0,89		-
Eks. 20	G/15 /0,150		C/157,7 /0,8524/0,90		-
Eks. 21	G/10 /0,100		C/135,5 /0,7324/0,88		-
Sammenlignings- eks. B	Ingen		A/ 99,7 /0,6948/1,05		A/2,4
Sammenlignings- eks. C	Ingen		A/108,8 /0,7582/1,05		A/2,4
Eks. 22	G/31,5 /0,315		A/150,0 /1,0769/1,04		A/2,4
Eks. 23	G/13,5 /0,135		A/121,9 /0,8524/1,05		-
Eks. 24	G/ 7,5 /0,075		A/162,9 /1,1394/1,05		-
Eks. 25	G/13,5 /0,135		A/115,6 /0,8084/1,05		-

TABEL (forts.)

Eksempel eller sam- menlignings- eks. nr.	Vægt% af reaktions- produkt af alifatisk amin med isocyanat	Forlæn- gelse %	Trækstyrke MPa	Iturvinningsstyrke		Varmened- bøjning 121°C cm.	Densitet g/cm ³
				KN	m		
Sammenlignings- eks. nr. A	0	480	19	70	1,02	1,0	
Eks. 1	8,13	474	22	126	0,89	1,11	
Eks. 2	13,71	400	20	114	0,94	1,0	
Eks. 3	13,76	250	28	123	2,54	1,13	
Eks. 4	13,19	333	26	181	6,86	1,18	
Eks. 5	22,87	133	24	79	1,52	1,14	
Eks. 6	15,02	247	20	106	1,27	1,0	
Eks. 7	8,05	545	12	57	N.D.	1,055	
Eks. 8	11,53	270	28	145	0,64	1,04	
Eks. 9	18,82	273	23	116	2,29	1,15	
Eks. 10	19,93	236	27	140	0,76	1,08	
Eks. 11	19,27	212	25	118	0,89	1,07	
Eks. 12	19,2	156	27	127	0,18	1,07	

¹N.D. = ikke bestemt

TABEL (forts.)

Eksampel eller sam- menlignings- eksempel nr.	Vægt% af reaktions- produkt af alifatisk amin med isocyanat	Forlæn- gelse %	Trækstyrke MPa	Iturvinningsstyrke $\frac{KN}{m}$	Varmened- bøjning 121°C ctr	Densitet g/cm ³
Eks. 13	12,87	311	26	158	1,40	1,10
Eks. 14	12,51	237	25	145	0,76	1,11
Eks. 15	1216	369	31	157	1,47	1,15
Eks. 16	10,19	116	29	113	0,13	1,108
Eks. 17	12,45	119	30	118	0,38	1,109
Eks. 18	14,56	128	30	(99)	0,18	1,108
Eks. 19	14,88	108	32	127	1,05	1,119
Eks. 20	14,17	111	34	142	0,8	1,125
Eks. 21	10,46	130	31	127	1	1,117
Sammenlignings- eks. B	0	650	15	95	1,30	1,000
Sammenlignings- eks. C	0	571	16	95	1,19	0,970
Eks. 22	25	330	24	105	2,51	0,999
Eks. 23	13	302	27	113	3,18	1,132
Eks. 24	6,07	288	29	126	0,46	1,104
Eks. 25	13,33	331	23	116	1,91	1,119

TABEL (forts.)

Eksempel eller sam- menlignings- eks. nr.	BØJNINGSMODUL			FAKTOR
	Stuetemperatur 23°C. MPa	-29°C. MPa	70°C. MPa	
Sammenlignings- eks. A				
Eks. 1	124	N.D. ¹	N.D.	N.D.
Eks. 2	211	489	108	4,52
Eks. 3	365	784	163	4,81
Eks. 4	503	1025	182	5,63
Eks. 5	540	1612	73	22,2
Eks. 6	234	397	73	5,45
Eks. 7	331	696	103	6,73
Eks. 8	560	896	366	N.D.
Eks. 9	348	667	159	2,45
Eks. 10	464	899	192	4,2
Eks. 11	539	1190	222	4,68
Eks. 12	668	1188	295	5,36
				4,02

¹N.D. = ikke bestemt

TABEL (forts.)

Eksempel eller sam- menlignings- eks. nr.	BØJNINGSMODUL				FAKTOR
	Stuetemperatur		70°C		
	-23°C	-29°C	MPa	MPa	
Eks. 13	552	966	201	4,81	
Eks. 14	502	864	211	4,10	
Eks. 15	464	847	148	5,72	
Eks. 16	514	759	331	2,29	
Eks. 17	525	845	313	2,7	
Eks. 18	541	833	310	2,68	
Eks. 19	827	1241	466	2,67	
Eks. 20	965	1389	445	3,12	
Eks. 21	720	1153	358	3,22	
Sammenlignings- eks. B	116	248	54	4,55	
Sammenlignings- eks. C	139	323	71	4,55	
Eks. 22	332	780	84	9,32	
Eks. 23	159	477	62	7,7	
Eks. 24	915	1452	534	2,7	
Eks. 25	260	776	105	7,4	

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til fremstilling af reaktionssprøjtestøbte
5 polyurethanmaterialer ved omsætning, eventuelt i nærværelse af en
katalysator af (A) en højmolekylær polyol med en gennemsnitlig
hydroxyfunktionalitet fra 2 til 8 og en gennemsnitlig hydroxyl-
ækvivalentvægt fra 500 til 5000 og (B) et kædeforlængelsesmid-
del med (C) et polyisocyanat, et polyisothiocyanat eller en
10 blanding deraf, k e n d e t e g n e t ved, at kædeforlængel-
sesmidlet, komponent (B), er en blanding, som indeholder

1) mindst ét af

(a) et hydroxylgruppeholdigt kædeforlængelsesmiddel, der
15 er fri for alifatiske aminhydrogenatomer, har en gennem-
snitlig hydroxylfunktionalitet fra 2 til 4 og har en
gennemsnitlig hydroxylækvivalentvægt fra 30 til 120,
eller

(b) et aromatisk aminholdigt kædeforlængelsesmiddel, som
20 er fri for alifatiske aminhydrogenatomer, og som inde-
holder mindst to aromatiske aminhydrogenatomer, og

2) mindst et alifatisk, cykloalifatisk eller heterocyklisk
25 alifatisk aminholdigt kædeforlængelsesmiddel med mindst
én primær amingruppe, en gennemsnitlig alifatisk amin-
hydrogenfunktionalitet fra 2 til 16 og en gennemsnitlig
aminhydrogenækvivalentvægt fra 15 til 500, og hvori

30

komponenterne (A), (B) og (C) indgår i sådanne mængder, at
vægtprocenten af det teoretiske reaktionsprodukt af amin-
hydrogenatomer af komponent (B-2) med en støkiometrisk mængde
af komponent (C) beregnet på den samlede vægt af komponenterne
35 (A), (B) og (C) er fra 5 til 25, og NCX-indekset er fra 0,6:1 til
1,50:1 med den forudsætning, at når der også indgår en NCX-
trimeriseringskatalysator er indekset indtil 5:1.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at komponent (B-1-a) har en gennemsnitlig hydroxylfunktionalitet fra 2-3 og en gennemsnitlig hydroxylækvivalentvægt fra 30-70,
5 og komponent (B-2) er et alifatisk aminholdigt materiale med en gennemsnitlig alifatisk aminhydrogenfunktionalitet fra 2-12 og en gennemsnitlig alifatisk aminhydrogenækvivalentvægt fra 50-200.

10 3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at komponent (B-1-a) har en gennemsnitlig hydroxylfunktionalitet på 2 og en gennemsnitlig hydroxylækvivalentvægt fra 30-50, og komponent (B-2) har en gennemsnitlig alifatisk aminhydrogen=
15 funktionelitet fra 2-4 og en gennemsnitlig alifatisk aminhydrogenækvivalentvægt fra 80-150.

4. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1, 2 eller 3, k e n d e t e g n e t ved, at komponent (B-1-a) er ethylenglycol, diethylglycol, propylenglycol, dipropylenglycol eller 1,4-
20 butandiol, komponent (B-1-b) er en polyphenyl-polyamin med en funktionalitet fra 2-5, 1-methyl-3,5-diethyl-2,4-diamino=benzen, 3,5,3',5'-tetraethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan eller blandinger deraf, komponent (B-2) er en amineret poly=
25 oxypropylenglycol med en gennemsnitlig aminhydrogenækvivalentvægt fra 60-110.

30

35