

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **033967**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- | | |
|---|---|
| <p>(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.12.13</p> <p>(21) Номер заявки
201401232</p> <p>(22) Дата подачи заявки
2014.12.08</p> | <p>(51) Int. Cl. <i>C08G 18/10</i> (2006.01)
<i>C08G 18/12</i> (2006.01)
<i>C08G 18/28</i> (2006.01)
<i>C08G 18/71</i> (2006.01)
<i>C08J 9/14</i> (2006.01)</p> |
|---|---|

(54) ОДНОКОМПОНЕНТНАЯ СМЕСЬ ИЗОЦИАНАТНЫХ ПРЕПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВОГО ВСПЕНЕННОГО ПРОДУКТА ОДНОСТУПЕНЧАТЫМ СПОСОБОМ И СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ ПОЛИУРЕТАНОВОЙ ПЕНЫ

- | | |
|---|--|
| <p>(31) P.406843</p> <p>(32) 2014.01.14</p> <p>(33) PL</p> <p>(43) 2015.07.30</p> <p>(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
СЕЛЕНА ЛАБС СПУЛКА
З ОГРАНИЧОНА
ОДПОВЕДЗЯЛНОСЬЦЯ (PL)</p> <p>(72) Изобретатель:
Дворницкий Пшемьслав, Бартх
Марек, Павлюс Томаш (PL)</p> <p>(74) Представитель:
Ковальчук Н.С. (RU)</p> | <p>(56) WO-A2-2002090410
RU-A-2012116560
RU-A-2007123707
RU-A-2010127150
WO-A1-2005007721
DE-A1-10225982</p> |
|---|--|

- (57) Изобретение относится к области химии высокомолекулярных соединений, преимущественно к технологии получения пенополиуританов, а конкретнее, к составу однокомпонентной смеси с низким содержанием мономерного диизоцианата (2,2'-метилendifенилизотиоцианата, 2,4'-метилendifенилизотиоцианата и 4,4'-метилendifенилизотиоцианата) и способу приготовления однокомпонентной полиуретановой пены с использованием смеси указанного состава. Однокомпонентная смесь изоцианатных преполимеров для приготовления полиуретанового вспененного продукта одноступенчатым способом, содержащая мономерный метилendifенилдиизоцианат (МДИ) в количестве не более 3%, монофункциональный спирт, изоцианатный компонент или смесь изоцианатных компонентов, пропеллент, катализатор, стабилизатор и один или несколько полиолов, отличающаяся тем, что дополнительно содержит хлорпарафин фракций C₁₄-C₁₇ или C₁₈-C₂₀; монофункциональный спирт представляет собой эфиры этиленгликоля или пропиленгликоля, выбранные из группы, в состав которой входят 2-пропоксиэтанол, 1-метокси-2-пропанол, 1-этокси-2-пропанол, 1-пропокси-2-пропанол, 1-бутокси-2-пропанол; отношение NCO:OH составляет от 1 до 3. Способ приготовления однокомпонентной полиуретановой пены характеризуется тем, что он включает следующие этапы: подготавливают дозирующий контейнер, в контейнер транспортируют вышеуказанную однокомпонентную смесь изоцианатных преполимеров таким образом, чтобы пропеллент оставался за пределами дозирующего контейнера, дозирующий контейнер закрывают, после этого пропеллент подают в контейнер.

033967
B1

033967
B1

Изобретение относится к области химии высокомолекулярных соединений, преимущественно к технологии получения пенополиуританов, а конкретнее, к составу однокомпонентной пены с низким содержанием мономерного диизоцианата (2,2'-метилendiфенилизоцианата, 2,4'-метилendiфенилизоцианата и 4,4'-метилendiфенилизоцианата) и способу приготовления однокомпонентной полиуретановой пены с использованием указанного состава.

Полиуретановые преполимеры находят широкое промышленное применение. Многочисленные системы приготавливаются из изоцианатных систем, содержащих летучие изоцианатные мономеры, такие как метилendiфенилдиизоцианат (МДИ). К вышеупомянутым возможностям применения относятся, в частности, пены, клеи, покрытия шасси, системы шумоподавления, используемые на транспортных средствах, компоненты и изделия из эластомеров.

Предмет интереса со стороны представителей промышленности состоит в минимизации риска воздействия летучих изоцианатных мономеров, который может быть вредным для здоровья работников. Таким образом, существует потребность в том, чтобы уменьшить концентрацию изоцианатных мономеров в прекурсорах и полиуретановых преполимерах.

Одним из решений, известных из уровня техники, является удаление летучих изоцианатных мономеров из преполимерных систем с использованием метода дистилляции, например с помощью пленочного испарителя. См. Anderson et al., патент США US 5441808, столбец 6, строки 29-34, опублик. 15.08.1995. Это решение требует эксплуатации дополнительной установки, повышения капиталовложений и операционных расходов на приготовление таких преполимеров.

Еще одно решение, известное из уровня техники, охватывает приготовление преполимеров за двухступенчатый процесс, где на первом этапе многоатомные спирты реагируют с асимметричным изоцианатом с изоцианатными группами различной реактивности. Полиолы в предпочтительном случае реагируют с более реактивной группой. Этот процесс продолжается до тех пор, пока расчетное количество реагирующих быстрее изоцианатов не вступит в реакцию с многоатомными спиртами. Затем продукт этой реакции подвергается реакции с еще более быстрореагирующим симметричным изоцианатом для образования преполимера. Такой двухступенчатый процесс также требует эксплуатации дополнительной установки. Наличие дополнительного этапа и дополнительные расходы, требующиеся для обработки второго изоцианата, значительно повышают общие расходы на этот процесс (см. Volte et al., патент США US 6515164, опублик. 04.02.2003, и Bauriedel, патент США US 4623709, опублик. 18.11.1986) прилагаемые для справки. Этот процесс требует очень точного определения технологических условий переработки и из-за ограничения на рост цепочек обеспечивает более низкую эластичность с учетом планируемой для готового преполимера вязкости; кроме того, при его применении специалисты лишены возможности регулировать параметры преполимера для достижения желаемых свойств.

В европейской патентной заявке EP 2481764, опублик. 01.08.2012, раскрывается использование монофункционального спирта в составе преполимера с молекулярной массой не менее 130 г/моль и парафиновой структурой, благоприятной для 2-этилгексилового спирта. В вышеупомянутой патентной заявке два компонента формируются на первом этапе процесса. Компонент А приготавливали смешиванием при комнатной температуре в течение 20 мин, с добавлением следующих ингредиентов: касторового масла, этиленгликоля, диморфолинодизтилэфира (ДМДЭЭ), трихлорпропилфосфата (ТСПФ) и силиконосодержащего поверхностно-активного вещества (Tegostab B8870). Компонент В приготавливали отдельно, смешивая при комнатной температуре в течение 35 мин: сырой МДИ (Supersec 5025) с 2-этилгексильным спиртом, и после того как два компонента были смешаны, добавляли и затем перемешивали преполимер ТДИ с концевой NCO-группой. После этого компоненты А и В помещали в контейнер с клапаном и вводили порофоры. Следующий этап предполагал встряхивание контейнера в течение 2-3 мин.

Описанный выше метод представляет собой двухступенчатый способ приготовления однокомпонентной пены с низким содержанием МДИ. Однако этот способ относительно сложен. В связи с низким содержанием МДИ получаемая пена, являющаяся растворителем NCO-преполимера, имеет повышенную вязкость.

В международной патентной заявке номер PCT/PL 2013/050002, опублик. 14.08.2014, говорится о смеси однокомпонентных изоцианатных преполимеров для приготовления полиуретанового продукта за одноступенчатый процесс, где содержимое мономерного метилendiфенилдиизоцианата (МДИ) в названной смеси не превышает 3% от общей массы, содержащей третичный монофункциональный спирт, изоцианатный компонент или смесь изоцианатных компонентов, пропеллент, катализатор, стабилизатор и один или несколько полиолов.

В названной преполимерной смеси используются третичные спирты, которые до того, как они применяются в процессе, необходимо расплавить, прежде чем они будут использованы в первичном реакторе. Таким образом, требуются полиуретановые преполимеры, которые содержат низкие концентрации летучих изоцианатных мономеров, где преполимер можно приготовить, используя стандартные, коммерчески доступные изоцианатные мономерные системы, с применением обычных методов. Также требуются композиции и пеносистема, содержащие такой преполимер. Кроме того, требуются такие преполимеры, которые могут быть приготовлены без необходимости в эксплуатации отдельной установки или использования сложных технологических этапов, которые приходится разделять в силу их экзотермиче-

ских свойств, которые могут приводить к созданию в контейнере нежелательного чрезмерного давления - даже на этапе подготовки субстратов для реакции приготовления преполимера, т.е. плавления твердых третичных спиртов. Дополнительно требуется устранить дорогостоящие соединения, такие как ТДИ-преполимер. Наконец, полученные преполимер и пена должны показывать предел текучести, обычный для готовой пены.

Настоящая группа изобретений решает все вышеперечисленные проблемы.

Первым объектом группы изобретений является однокомпонентная смесь изоцианатных преполимеров для приготовления полиуретанового вспененного продукта одноступенчатым способом, содержащая мономерный метилendifенилдиизоцианат (МДИ) в количестве не более 3%, монофункциональный спирт, изоцианатный компонент или смесь изоцианатных компонентов, пропеллент, катализатор, стабилизатор и один или несколько полиолов, отличающаяся тем, что

дополнительно содержит хлорпарафин фракций C_{14} - C_{17} или C_{18} - C_{20} ;

монофункциональный спирт представляет собой эфиры этиленгликоля или пропиленгликоля, выбранные из группы, в состав которой входят 2-пропоксизэтанол, 1-метокси-2-пропанол, 1-этокси-2-пропанол, 1-пропокси-2-пропанол, 1-бутокси-2-пропанол;

отношение NCO:ОН составляет от 1 до 3.

В предпочтительном случае пропеллент представляет собой газ, выбранный из группы, в состав которой входят диметилэфир, изобутан и пропан, или их смеси в газообразной форме, или их смеси в количествах от 10 до 40%, в предпочтительном случае от 14 до 30% и в оптимальном случае от 18 до 24%. Желательно, чтобы количество катализатора составляло от 0,1 до 2%, в предпочтительном случае от 0,2 до 1,5% и в оптимальном случае от 0,3 до 1%. Желательно, чтобы стабилизатор с химическим составом химической композиции модифицированного кремнийорганического сополимера был взят из группы, в состав которой входят силиконгликолевый сополимер (например, Dabco DC198 или DC193 производства Air Products), негидролизуемый силиконгликолевый сополимер (например, DC5000 производства Air Products), силоксан-полиоксиалкиленовый сополимер (например, Niax L-6164 производства Momentive), метилсилоксан-полиоксиалкиленовый сополимер (например, Niax L-5348 производства Momentive), полиэфир-полисилоксановый сополимер (например, Tegostab B8870 производства Evonik), полидиметилсилоксан-полиэфирный сополимер (например, Tegostab B8526 производства Evonik), полиэфирсилоксан (например, Tegostab B8951 или B84702 производства Evonik), полиэфир-модифицированный полисилоксановый сополимер (например, Tegostab B8871 производства Evonik), а также их производные и их смеси. Более предпочтительным соотношением NCO:ОН является значение от 1 до 3, в равной степени предпочтительным от 1,5 до 2,7, более предпочтительным от 1,9 до 2,5. Полученная смесь содержит хлорпарафин, желательно фракции C_{14} - C_{17} со средней цепью в количестве от 5 до 70%, предпочтительно от 10 до 50%, более предпочтительно от 18 до 40%, или хлорпарафин фракции C_{18} - C_{20} с длинной цепью в количестве от 10 до 70%, предпочтительно от 30 до 60%, более предпочтительно от 40 до 50%. В более предпочтительном случае полученная смесь содержит трифункциональный полиол с молекулярной массой от 400 до 1000, предпочтительно один или несколько бифункциональных полиолов с молекулярной массой от 400 до 2000.

Вторым объектом группы изобретений является способ приготовления однокомпонентной полиуретановой пены, характеризующейся тем, что он содержит следующие этапы:

подготавливают дозирующий контейнер,

в контейнер транспортируют смесь, определенную в одном из пп.1-6 формулы, таким образом, чтобы пропеллент оставался за пределами контейнера,

дозированный контейнер закрывают, после этого пропеллент подают в дозирующий контейнер.

Изобретение, относящееся к составу однокомпонентной пены (OCF) с низким содержанием мономерного диизоцианата (2,2'-метилendifенилдиизоцианата, 2,4'-метилendifенилдиизоцианата и 4,4'-метилendifенилдиизоцианата), позволяет использовать коммерчески доступные изоцианаты, полиолы, стабилизаторы, которые обычно присутствуют при приготовлении OCF. Единственное отличие заключается в том, что в настоящем изобретении нет необходимости использовать дополнительные преполимеры в отличие от решений, известных из уровня техники, так как отпадает необходимость в начальном подогреве субстрата, т.е. третичных спиртов, благодаря чему приготовление преполимерной смеси осуществляется быстрее, становится менее проблематичным и стоит дешевле.

Пример

В образцах, описанных ниже (1-4), приготавливали смесь полиолов, для чего сначала добавляли трифункциональный полиэфирполиол, коммерчески выпускаемый как Rokopol G1000 (Rokita), добавляли трифункциональный полиэфирполиол с молекулярной массой 400-1000, добавляли бифункциональный полиэфирполиол с молекулярной массой 400-2000, добавляли хлорпарафин фракции C_{14} - C_{17} со средней цепью или фракции C_{18} - C_{20} с длинной цепью, или их смесь, добавляли моноспирт, в предпочтительном случае 1-метокси-2-пропанол, который коммерчески выпускается как Dowanol PM (DOW), добавляли стабилизатор, в предпочтительном случае смесь стабилизаторов, которые, например, берутся из группы, в состав которых входят: Dabco DC198 (AirProducts), Dabco DC193 (AirProducts), Dabco DC5000 (AirProducts), Dabco DC5357 (AirProducts), Niax L-6164 (Momentive), Niax L-5348 (Momentive), Tegostab

B84702 (Evonik), Tegostab B8870 (Evonik), Tegostab B8526 (Evonik), Tegostab B8951 (Evonik), Tegostab B8871 (Evonik); добавляли катализатор, который коммерчески выпускается как Jeffcat DMDLS (химическое наименование: 2,2'-диморфолинодиэтилэфир).

Затем смесь полиолов смешивали в герметично закрытом сосуде, защищенном от влаги, при комнатной температуре в течение 10 мин. В одноразовый герметичный контейнер добавляли смесь полиолов и технический дифенилдиизоцианат с содержанием NCO порядка 31 мас.%, который коммерчески выпускается как Desmodure 44V70L (Bayer) или Lupranat M70 (BASF) или их смесь. В герметичный контейнер подавали диметилэфир и изобутен, после чего контейнер встряхивали до полного смешивания полиолов с изоцианатами. Доля содержания мономеров от общей массы композиции составляло менее 1%.

Смесь изомера и гомологов метилendifенилизоцианата (Desmodure 44V70L/Lupranate M70)	Опыт	Опыт	Опыт	Опыт
	1	2	3	4
	196	196	196	196
Полиэфирполиол (Rokopol G1000)	46	46	46	46
Полиэфирполиол - триол (Мол. масса 400-1000)	27	27	27	27
Полиэфирполиол - диол (Мол. масса 400-2000)	12	12	12	12
1-метокси-2-пропанол	24	24	24	24
Стабилизатор	12	18	12	18
Хлорпарафин фракции C14-C17 со средней цепью	483			198
Хлорпарафин фракции C18-C20 с длинной цепью		477	483	279
Катализатор	4	4	4	4
Пропан	32	32	32	32
Изобутан	74	74	74	74
Диметилэфир	90	90	90	90
ИТОГО	1000	1000	1000	1000

Наиболее важной проблемой в однокомпонентных пенах является вязкость преполимеров в герметичном контейнере. Известно, что мономерный МДИ является хорошим растворителем NCO-полимеров, однако его содержание в раскрываемом изобретении составляет менее 1%. Таким образом, пены с низким содержанием мономеров имеют более высокую вязкость. Чтобы изменить вязкость преполимера пены в герметичном сосуде, важно добавить определенную пропорцию пропеллента, в частности диметилэфира (ДМЭ). Диметилэфир использовали в пропорции 1:1.17 к смеси изобутана и пропана. В пенах с низким содержанием мономеров предел текучести пены ниже из-за низкого содержания свободных мономеров, содержащих группы NCO и ограниченной выработки CO₂, что компенсировалось добавлением порофора.

В рассматриваемом изобретении могут использоваться хлорпарафины со средней цепью и хлорпарафины с длинной цепью или их смесь. Из соображений экологического характера предпочтительным является использование хлорпарафина с длинной цепью. При этом длинной следует считать цепочку, состоящую из более 17 атомов.

Важным фактором является низкое отношение содержания NCO:ОН от 1 до 3, в предпочтительном случае от 1,5 до 2,7, в оптимальном случае от 1,9 до 2,5. Низкое отношение NCO:ОН очень важно для получения содержания мономеров на уровне ниже 3%, предпочтительно ниже 2%, в оптимальном случае ниже 1%. Замена третичных спиртов гликольэфирами сократило время приготовления на 20% и позволило уменьшить энергопотребление на 15%. Таким образом, процесс стал более быстрым и более энергетически эффективным.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Однокомпонентная смесь изоцианатных преполимеров для приготовления полиуретанового вспененного продукта одноступенчатым способом, содержащая мономерный метилendifенилдиизоцианат (МДИ) в количестве не более 3%, монофункциональный спирт, изоцианатный компонент или смесь изоцианатных компонентов, пропеллент, катализатор, стабилизатор и один или несколько полиолов, отличающаяся тем, что

дополнительно содержит хлорпарафин фракций C₁₄-C₁₇ или C₁₈-C₂₀;

монофункциональный спирт представляет собой эфиры этиленгликоля или пропиленгликоля, выбранные из группы, в состав которой входят 2-пропоксиэтанол, 1-метокси-2-пропанол, 1-этокси-2-

пропанол, 1-пропокси-2-пропанол, 1-бутокси-2-пропанол; и отношение NCO:ОН составляет от 1 до 3.

2. Смесь по п.1, отличающаяся тем, что пропеллент представляет собой газ, выбранный из группы, состоящей из диметилэфира, изобутана, пропана и их смесей в газообразной форме.

3. Смесь по любому из пп.1, 2, отличающаяся тем, что содержит катализатор в количестве от 0,1 до 2%.

4. Смесь любому из пп.1, 2, отличающаяся тем, что содержит стабилизатор, выбранный из группы, состоящей из силиконгликолевого сополимера, негидролизуемого силиконгликолевого сополимера, силоксан-полиоксиалкиленового сополимера, метилсилоксан-полиоксиалкиленового сополимера, полиэфир-полисилоксанового сополимера, полидиметилсилоксан-полиэфирного сополимера, полиэфирсилоксана, полиэфир-модифицированного полисилоксанового сополимера, а также их смесей.

5. Смесь по любому из пп.1, 2, отличающаяся тем, что содержание хлорпарафина C₁₄-C₁₇ составляет от 5 до 70% или хлорпарафина C₁₈-C₂₀ составляет от 10 до 70%.

6. Смесь по любому из пп.1, 2, отличающаяся тем, что полиолы содержат трифункциональный полиол с молекулярной массой от 400 до 1000.

7. Способ приготовления однокомпонентной полиуретановой пены, характеризующийся тем, что он включает следующие этапы:

подготавливают дозирующий контейнер,

в дозирующий контейнер транспортируют смесь, определенную в одном из пп.1-6, таким образом, чтобы пропеллент оставался за пределами дозирующего контейнера,

дозированный контейнер закрывают, после этого пропеллент подают в дозирующий контейнер.

