



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014139360, 18.02.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.02.2013Дата регистрации:
02.08.2017

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
01.03.2012 EP 12157691.2

(43) Дата публикации заявки: 20.04.2016 Бюл. № 11

(45) Опубликовано: 02.08.2017 Бюл. № 22

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 01.10.2014(86) Заявка РСТ:
EP 2013/053152 (18.02.2013)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2013/127647 (06.09.2013)Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные
Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

КУНСТ Андреас (DE),
ЭЛИНГ Беренд (DE),
ШЮТТЕ Маркус (DE),
КОХ Зебастиан (DE),
ФРИККЕ Марк (DE),
КЕНИГ Кристиан (DE)(73) Патентообладатель(и):
БАСФ SE (DE)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: GB 1049126 A, 23.11.1966. US 2008/
0114086 A1, 15.05.2008. EP 0209823 A2,
28.01.1987. DE 19630281 A1, 29.01.1998. DE
4434694 C1, 07.03.1996. RU 2418814 C2,
20.05.2011.**(54) ПРОСТЫЕ ПОЛИЭФИРЫ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРПОЛИОЛОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕСТКИХ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ**

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к простому полиэфиру сложного полиэфирполиола. Описан простой полиэфир сложного полиэфирполиола, содержащий продукт взаимодействия а1) от 20 до 50% масс. одного или нескольких полиолов со средней функциональностью от 2,5 до 8, а2) от 5 до 30% масс. одного или нескольких сложных моноэфиров жирных кислот, а3) от 35 до 50% масс. одного или нескольких алкиленоксидов с числом атомов углерода от 2 до 4, отличающийся тем, что полиолы компонента а1) выбраны из группы, состоящей из сахаров, пентаэритрита, сорбита, триметилпропана, глицерина, этиленгликоля, пропиленгликоля и воды; сложный моноэфир жирных кислот компонента а2) выбран из группы, состоящей из моноэфиров

олеиновой кислоты, стеариновой кислоты, пальмитиновой кислоты и линоленовой кислоты; и простой полиэфир сложного полиэфирполиола имеет ОН-число от 200 до 700 мг КОН/г. Также описан способ получения жестких пенополиуретанов в присутствии указанного выше простого полиэфира сложного полиэфирполиола. Описана полиольная смесь для получения жестких пенополиуретанов, содержащая указанный выше простой полиэфир сложного полиэфирполиола. Технический результат – получение полиольного компонента для получения жестких пенополиуретанов, обладающего высокой растворимостью для физических вспенивающих средств и являющегося фазово-устойчивым. 5 н. и 6 з.п. ф-лы, 2 табл., 11

пр.

R U 2 6 2 6 9 6 0 C 2

R U 2 6 2 6 9 6 0 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2014139360, 18.02.2013**

(24) Effective date for property rights:
18.02.2013

Registration date:
02.08.2017

Priority:

(30) Convention priority:
01.03.2012 EP 12157691.2

(43) Application published: **20.04.2016** Bull. № 11

(45) Date of publication: **02.08.2017** Bull. № 22

(85) Commencement of national phase: **01.10.2014**

(86) PCT application:
EP 2013/053152 (18.02.2013)

(87) PCT publication:
WO 2013/127647 (06.09.2013)

Mail address:

**105064, Moskva, a/ya 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapelnikov i partnery"**

(72) Inventor(s):

**KUNST Andreas (DE),
ELING Berend (DE),
SHYUTTE Markus (DE),
KOKH Zebastian (DE),
FRIKKE Mark (DE),
KENIG Kristian (DE)**

(73) Proprietor(s):

BASF SE (DE)

(54) **SIMPLE POLYESTERS OF COMPLEX POLYEFIRPOLIOLS AND THEIR APPLICATION FOR OBTAINING HARD POLYURETHANES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: polyester of a polyester polyol is described, it has a reaction product of a1) between 20 and 50 wt % of one or more polyols with an average functionality of 2.5 to 8, a2) 5 to 30 wt % of one or more monoesters of fatty acids, a3) 35 to 50 wt % of one or more alkylene oxides having from 2 to 4 carbon atoms, characterized in that the polyols of component a1) are selected from the group consisting of sugars, pentaerythritol, sorbitol, trimethylolpropane, glycerol, ethylene glycol, propylene glycol and water; fatty acid monoester of component a2) is selected from the group consisting of monoesters of oleic acid, stearic acid,

palmitic acid and linolenic acid; and the polyether polyester polyol has an OH number of 200 to 700 mg KOH/g. A process of preparation of rigid polyurethane foams in the presence of the above polyether of polyester polyol is also described. A polyol mixture is described for the preparation of rigid polyurethane foams comprising the above polyester of polyester polyol.

EFFECT: preparation of a polyol component for the production of rigid polyurethane foams having high solubility for physical foaming agents and being phase-stable.

11 cl, 2 tbl, 11 ex

Изобретение касается простых полиэфиров сложных полиэфирполиолов, содержащих эти вещества полиоловых смесей, способа получения жестких пенополиуретанов с применением этих простых полиэфиров сложных полиэфирполиолов, а также самих жестких пенополиуретанов.

5 Жесткие пенополиуретаны известны уже давно и неоднократно были описаны. Использование жестких пенополиуретанов преимущественно осуществляется для теплоизоляции, например, в приборах для охлаждения, транспортных средствах или сооружениях, а также для изготовления строительных элементов, в частности сэндвичевых элементов.

10 Важно, что жесткие пенополиуретаны заполняют полые пространства равномерно и без усадочных пустот, так что в результате наилучшего соединения с покрывающими слоями получается устойчивая конструкция, которая обеспечивает хорошую термическую изоляцию. Чтобы предотвращать дефекты в пеноматериале, способная к вспениванию полиуретановая (ПУ) реакционная смесь должна вводиться в полое
15 пространство, которое следует изолировать, в течение короткого времени. Для заполнения пенистым материалом предметов такого типа обычно используются устройства низкого давления или предпочтительно высокого давления.

Обобщающий обзор, касающийся получения жестких пенополиуретанов и их применения в качестве покрывающего или внутреннего слоя в композиционных
20 элементах, а также их применения в качестве изолирующего слоя в технике для охлаждения или нагревания, находится, например, в публикации «Polyurethane», Kunststoff-Handbuch, Band 7, 3. Auflage 1993, под редакцией Dr. Günter Oertel, Carl-Hanser-Verlag, München/Wien.

Подходящие жесткие пенополиуретаны могут получаться известным способом в
25 результате взаимодействия органических полиизоцианатов с одним или несколькими соединениями, имеющими по меньшей мере два реакционно-способных атома водорода, в присутствии вспенивающих средств, катализаторов и при необходимости вспомогательных веществ и/или добавок.

В качестве соединений, имеющих по меньшей мере два атома водорода, реакционно-
30 способных по отношению к изоцианатным группам, при получении полиуретанов предпочтительно используют простые полиэфирспирты и/или сложные полиэфирспирты. Выбор этих полиолов осуществляется, в частности, с учетом затрат и желаемых свойств при применении (например, европейская заявка на патент EP-A 1632511, патент США US-B 6,495,722, международная заявка WO 2006/108833).

35 Обычно для получения жестких пеноматериалов на изоцианатной основе применяются полиолы с высокими функциональностями и незначительными молекулярными массами, чтобы обеспечить оптимальную полимерную сшивку пеноматериала. Предпочтительно используемые простые полиэфирспирты в большинстве случаев имеют функциональность от 4 до 8 и гидроксильное число в
40 диапазоне между 300 и 600, в частности между 400 и 500 мг КОН/г. Известно, что полиолы с очень высокой функциональностью и гидроксильным числом в диапазоне между 300 и 600 имеют очень высокую вязкость. Кроме того, известно, что полиолы такого типа являются очень полярными, а следовательно, имеют плохую растворяющую способность для углеводов. Чтобы устранить этот недостаток, к полиоловому
45 компоненту часто добавляются простые полиэфирспирты с функциональностями от 2 до 4 и гидроксильными числами от 100 до 350 мг КОН/г.

Кроме того, известно, что текучесть полиоловых компонентов на основе высокофункциональных, полярных полиолов не всегда является удовлетворительной.

Однако из европейского патента EP 1138709 известно, что жесткие пеноматериалы с хорошей текучестью могут получаться, если полиоловый компонент содержит по меньшей мере один простой полиэфирспирт с гидроксильным числом от 100 до 250 мг КОН/г, который был получен в результате присоединения алкиленоксидов к Н-функциональным стартовым веществам, имеющим от 2 до 4 активных атомов водорода, в частности гликолям, триметилпропану, глицерину, пентаэритриту или ТДА (толуилендиамину).

Немецкая заявка на патент DE 19812174 описывает способ получения сложных полиэфирполиолов с использованием ОН-содержащих глицеридов жирных кислот, а также их использование для получения жестких пенополиуретанов с открытыми ячейками.

Из европейского патента EP 1923417 известно, что полиоловые компоненты, содержащие простые полиэфиры сложных полиэфирполиолов на основе жиров, не содержащих ОН-групп, таких как соевое масло, обладают улучшенными растворимостями для вспенивающих средств, а полученные из них жесткие пеноматериалы имеют малое время извлечения из формы.

Пеноматериалы, которые могут получаться согласно описанному выше уровню техники, могут удовлетворять еще не всем требованиям.

Поэтому существует задача предоставить полиоловый компонент для получения жестких пенополиуретанов, который обладает высокой растворимостью для физических вспенивающих средств и является фазово-устойчивым также при изменениях состава. Фазовая устойчивость должна достигаться в результате использования простых полиэфиров сложных полиэфирполиолов согласно изобретению. В результате применения простых полиэфиров сложных полиэфирполиолов с более высокой растворимостью для вспенивающего средства могут использоваться композиции с более высокой долей высокофункциональных сшивающих полиолов, которые должны обладать более высокой прочностью при сжатии.

Кроме того, такие композиции должны иметь незначительную вязкость и хорошие характеристики при переработке, в частности обладать хорошей текучестью и давать возможность быстрого извлечения из формы.

Задача решается при помощи простых полиэфиров сложных полиэфирполиолов, содержащих продукт взаимодействия

- а1) от 5 до 63% масс. одного или нескольких полиолов или полиаминов или их смеси со средней функциональностью от 2,5 до 8,
- а2) от 2 до 50% масс. одной или нескольких жирных кислот, сложных моноэфиров жирных кислот или их смеси,
- а3) от 35 до 70% масс. одного или нескольких алкиленоксидов с числом атомов углерода от 2 до 4.

В результате использования простых полиэфиров сложных полиэфирполиолов согласно изобретению может повышаться плотность сетчатой структуры получаемого в результате пеноматериала, а следовательно, улучшаться его прочность при сжатии. Это дает возможность изготавливать конструктивные элементы с более низкой плотностью, однако в остальном с такими же механическими свойствами.

Эти простые полиэфиры сложных полиэфирполиолов делают возможными композиции для пеноматериалов с повышенной прочностью при сжатии и улучшенными характеристиками извлечения из формы. Неожиданным образом эти композиции показывают очень хорошие характеристики текучести, хотя применяется очень мало или не применяется совсем полиолов с низкой вязкостью с функциональностью от 2

до 4 и ОН-числом менее 300 (так называемых текучих полиолов).

Предпочтительно полиолы, полиамины или смеси полиолов и/или полиаминов а1) имеют среднюю функциональность от 3 до 7, особенно предпочтительно от 3,5 до 6,5.

Предпочтительные полиолы или полиамины компонента а1) выбираются из группы, состоящей из сахаров и сахарных спиртов (глюкозы, маннита, сахарозы, пентаэритрита, сорбита), многоатомных фенолов, резолов, таких как, например, олигомерные продукты конденсации из фенола и формальдегида, триметилпропана, глицерина, толуолдиамин, этилена, этиленгликоля, пропиленгликоля и воды. Особенно предпочтительными являются сахара и сахарные спирты, такие как сахароза и сорбит, глицерин, вода и этиленгликоль, а также смеси из них, особенно предпочтительными являются смеси, содержащие два или более соединений, выбираемых из сахарозы, глицерина, воды и диэтиленгликоля.

В одном определенном варианте исполнения компонент а1) содержит смесь из глицерина и сахарозы.

Доля полиолов и/или полиаминов а1) в простых полиэфирах сложных полиэфирполиолов согласно изобретению, как правило, составляет от 5 до 63% масс., предпочтительно от 20 до 50% масс., особенно предпочтительно от 30 до 40% масс., и, в частности, от 32 до 38% масс., в пересчете на массу простых полиэфиров сложных полиэфирполиолов.

Как правило, жирные кислоты или сложные моноэфиры жирных кислот а2) выбираются из группы, состоящей из полигидроксижирных кислот, рицинолевой кислоты, гидроксимодифицированных масел, гидроксимодифицированных жирных кислот и сложных эфиров жирных кислот на основе миристинолеиновой кислоты, пальмитолеиновой кислоты, олеиновой кислоты, стеариновой кислоты, пальмитиновой кислоты, вакценовой кислоты, петрозелиновой кислоты, гадолеиновой кислоты, эруковой кислоты, нервоновой кислоты, линолевой кислоты, α - и γ -линоленовой кислоты, стеаридоновой кислоты, арахиноновой кислоты, тимнодоновой кислоты, клупанононовой кислоты и цервоновой кислоты. Предпочтительными сложными моноэфирами жирных кислот являются сложные метиловые эфиры. Предпочтительными являются олеиновая кислота, стеариновая кислота, пальмитиновая кислота, линоленовая кислота и их сложные моноэфиры, а также их смеси.

В одном предпочтительном варианте исполнения изобретения используются жирные кислоты или сложные моноэфиры жирных кислот, в частности, в форме сложных метиловых эфиров жирных кислот, биодизеля или чистых жирных кислот. Особенно предпочтительными являются биодизель и чистые жирные кислоты, в особенности предпочтительными являются чистые жирные кислоты, предпочтительно олеиновая кислота и стеариновая кислота, в частности олеиновая кислота.

В другом предпочтительном варианте исполнения настоящего изобретения жирная кислота или сложный моноэфир жирной кислоты а2) представляет собой олеиновую кислоту, или стеариновую кислоту, или производное этих жирных кислот, особенно предпочтительными являются олеиновая кислота, сложный метиловый эфир олеиновой кислоты, стеариновая кислота и сложный метиловый эфир стеариновой кислоты. Как правило, жирная кислота или сложный моноэфир жирной кислоты служат для того, чтобы улучшить растворимость вспенивающего средства при получении жестких пенополиуретанов.

Доля жирной кислоты или сложного моноэфира жирной кислоты в простом полиэфире сложного полиэфирполиола согласно изобретению, как правило, составляет от 2 до 50% масс., предпочтительно от 5 до 35 % масс., особенно предпочтительно от

8 до 30% масс., и, в частности, от 12 до 30% масс., в пересчете на массу простого полиэфира сложного полиэфирполиола.

Подходящими алкиленоксидами а3), содержащими от 2 до 4 атомов углерода, являются, например, тетрагидрофуран, 1,3-пропиленоксид, 1,2-или 2,3-бутиленоксиды, стиролоксид и предпочтительно этиленоксид и 1,2-пропиленоксид. Алкиленоксиды могут применяться по отдельности, чередуясь друг с другом, или в виде смесей.

Предпочтительными алкиленоксидами являются пропиленоксид и этиленоксид, особенно предпочтительными являются смеси из этиленоксида и пропиленоксида, имеющие >50% масс. пропиленоксида, особенно предпочтительным является чистый пропиленоксид.

В одном предпочтительном варианте исполнения в качестве катализатора алкоксилирования используется амин, предпочтительно диметилэтаноламин или имидазол, особенно предпочтительным является имидазол.

Доля алкиленоксидов в простом полиэфире сложного полиэфирполиола согласно изобретению, как правило, составляет от 35 до 70% масс., предпочтительно от 38 до 65% масс., особенно предпочтительно от 39 до 50% масс. и, в частности, от 40 до 45% масс., в пересчете на массу простого полиэфира сложного полиэфирполиола.

Простые полиэфиры сложных полиэфирполиолов согласно изобретению имеют ОН-число от 300 до 800 мг КОН/г, предпочтительно от 400 до 700 мг КОН/г, особенно предпочтительно от 450 до 550 мг КОН/г и, в частности, от 475 до 550 мг КОН/г.

Как правило, простые полиэфиры сложных полиэфирполиолов согласно изобретению имеют среднюю функциональность от 2,5 до 8, предпочтительно от 3 до 7, особенно предпочтительно от 3,5 до 6 и, в частности, от 4,5 до 5,5.

Вязкость простых полиэфиров сложных полиэфирполиолов согласно изобретению, как правило, составляет <40000 мПа·с, предпочтительно <30000 мПа·с, особенно предпочтительно <25000 мПа·с и, в частности, <20000 мПа·с, соответственно при измерении при 25°C согласно стандарту DIN 53018. В частности, применение сложного метилового эфира олеиновой кислоты в качестве компонента а2) приводит к низкой вязкости.

Кроме того, изобретение касается способа получения жестких пенополиуретанов в результате взаимодействия

А) органических или модифицированных органических полиизоцианатов или смесей из них,

В) одного или нескольких простых полиэфиров сложных полиэфирполиолов согласно изобретению,

С) при необходимости сложных полиэфирполиолов,

Д) при необходимости простых полиэфирполиолов и

Е) одного или нескольких вспенивающих средств,

Ф) катализаторов, а также

Г) при необходимости других вспомогательных веществ и/или добавок.

Объектом настоящего изобретения также является полиоловая смесь, включающая в себя компоненты от В) до Г), следовательно

В) один или несколько простых полиэфиров сложных полиэфирполиолов,

С) при необходимости сложные полиэфирполиолы,

Д) при необходимости простые полиэфирполиолы,

Е) один или несколько вспенивающих средств,

Ф) катализаторы, а также

Г) при необходимости другие вспомогательные вещества и/или добавки.

Другими объектами настоящего изобретения также являются жесткие

пенополиуретаны, включая жесткие пенополиизоцианураты, которые могут получаться по способу согласно изобретению, а также применение простых полиэфиров сложных полиэфирполиолов согласно изобретению для получения жестких пенополиуретанов.

5 Как правило, доля простых полиэфиров сложных полиэфирполиолов согласно изобретению В) составляет >25% масс., предпочтительно >40 % масс., особенно предпочтительно >50% масс. и, в частности, предпочтительно >52% масс., в пересчете на сумму компонентов от В) до Г).

10 Для получения жестких пенополиуретанов в соответствии со способом согласно изобретению, помимо описанных выше специальных простых полиэфиров сложных полиэфирполиолов, находят применение известные структурные компоненты, в отношении которых подробно следует пояснить нижеследующее. Жесткие пенополиуретаны также включают в себя жесткие пенополиизоцианураты.

15 В качестве органических полиизоцианатов А) рассматривают известные алифатические, циклоалифатические, арилалифатические и предпочтительно ароматические многофункциональные изоцианаты. Органические полиизоцианаты при необходимости могут быть модифицированными.

В частности, в качестве примеров следует назвать алкилендиизоцианаты с числом атомов углерода в алкиленовом остатке от 4 до 12, такие как 1,12-додекандиизоцианат, 2-этилтетраметилендиизоцианат-1,4, 2-метилпентаметилендиизоцианат-1,5, 20 тетраметилендиизоцианат-1,4 и предпочтительно гексаметилендиизоцианат-1,6; циклоалифатические диизоцианаты, такие как циклогексан-1,3- и 1,4-диизоцианаты, а также любые смеси этих изомеров, 1-изоцианато-3,3,5-триметил-5-изоцианатометилциклогексан (ИФДИ), 2,4- и 2,6-гексагидротолуилендиизоцианаты, а также соответствующие смеси изомеров, 4,4'-, 2,2'- и 2,4'- 25 дициклогексилметандиизоцианаты, а также соответствующие смеси изомеров, и предпочтительно ароматические ди- и полиизоцианаты, такие как, например, 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианаты и соответствующие смеси изомеров, 4,4'-, 2,4'- и 2,2'-дифенилметандиизоцианаты и соответствующие смеси изомеров, смеси из 4,4'- и 2,2'-дифенилметандиизоцианатов, полифенилполиметиленполиизоцианаты, смеси из 4,4'-, 30 2,4'- и 2,2'-дифенилметандиизоцианатов и полифенилполиметиленполиизоцианатов (сырой МДИ) и смеси из сырого МДИ и толуилендиизоцианатов. Органические ди- и полиизоцианаты могут использоваться по отдельности или в форме их смесей.

Предпочтительными полиизоцианатами являются толуилендиизоцианат (ТДИ), дифенилметандиизоцианат (МДИ) и особенно смеси из дифенилметандиизоцианата и 35 полифенилполиметиленполиизоцианатов (полимерный МДИ или ПМДИ).

Часто также применяются модифицированные многофункциональные изоцианаты, то есть продукты, которые получаются в результате химического превращения органических полиизоцианатов. В качестве примеров следует назвать полиизоцианаты, содержащие сложноэфирные, карбамидные, биуретовые, аллофанатные, 40 карбодиимидные, изоциануратные, уретдионовые, карбаматные и/или уретановые группы.

Для получения жестких пенополиуретанов согласно изобретению наиболее предпочтительно используется полимерный МДИ.

45 Подходящие сложные полиэфирполиолы С) могут получаться, например, из органических дикарбоновых кислот с числом атомов углерода от 2 до 12, предпочтительно ароматических, или смеси ароматических и алифатических дикарбоновых кислот, и многоатомных спиртов, предпочтительно диолов, с числом атомов углерода от 2 до 12, предпочтительно с числом атомов углерода от 2 до 6. В

качестве дикарбоновых кислот рассматривают, например: янтарную кислоту, глутаровую кислоту, адипиновую кислоту, пробковую кислоту, азелаиновую кислоту, себациновую кислоту, декандикарбоновую кислоту, малеиновую кислоту, фумаровую кислоту, фталевую кислоту, изофталевую кислоту и терефталевую кислоту. При этом дикарбоновые кислоты могут применяться как по отдельности, так и в смеси. Вместо свободных дикарбоновых кислот также могут использоваться соответствующие производные дикарбоновых кислот, такие как, например, сложные эфиры дикарбоновых кислот со спиртами с числом атомов углерода от 1 до 4 или ангидриды дикарбоновых кислот. В качестве ароматических дикарбоновых кислот предпочтительно применяются фталевая кислота, ангидрид фталевой кислоты, терефталевая кислота и/или изофталевая кислота, в смеси или в индивидуальном виде. В качестве алифатических дикарбоновых кислот предпочтительно применяются смеси дикарбоновых кислот из янтарной, глутаровой и адипиновой кислот в количественных соотношениях, например, от 20 до 35:35 до 50:20 до 32 масс. частей и, в частности, адипиновая кислота. Примерами двух- и многоатомных спиртов, в частности диолов, являются: этандиол, диэтиленгликоль, 1,2- и 1,3-пропандиолы, дипропиленгликоль, 1,4-бутандиол, 1,5-пентандиол, 1,6-гександиол, 1,10-декандиол, глицерин, триметилпропан и пентаэритритол. Предпочтительно применяются этандиол, диэтиленгликоль, 1,4-бутандиол, 1,5-пентандиол, 1,6-гександиол или смеси по крайней мере двух из указанных диолов, в частности смеси из 1,4-бутандиола, 1,5-пентандиола и 1,6-гександиола. Кроме того, могут использоваться сложные полиэфирполиолы из лактонов, например ϵ -капролактона, или гидроксикарбоновых кислот, например ω -гидроксикапроновой кислоты.

Для получения сложных полиэфирполиолов С) также рассматривают исходные вещества на природной основе и/или их производные, такие как, например, касторовое масло, пальмовое масло, полигидроксижирные кислоты, рицинолевуую кислоту, гидроксимодифицированные масла, масло виноградных косточек, масло черного тмина, тыквенное масло, масло семян бурачника, соевое масло, масло зародышей пшеницы, рапсовое масло, подсолнечное масло, арахисовое масло, масло из косточек абрикоса, фисташковое масло, миндальное масло, оливковое масло, масло ореха макадамии, масло авокадо, облепиховое масло, кунжутное масло, конопляное масло, масло лесного ореха, масло примулы, масло шиповника, сафлоровое масло, масло грецкого ореха, гидроксимодифицированные жирные кислоты и сложные эфиры жирных кислот на основе миристолеиновой кислоты, пальмитолеиновой кислоты, стеариновой кислоты, пальмитиновой кислоты, олеиновой кислоты, вакценовой кислотой, петрозелиновой кислоты, гадолеиновой кислоты, эруковой кислоты, нервоновой кислоты, линолевой кислоты, α - и γ -линоленовых кислот, стеаридоновой кислоты, арахидоновой кислоты, тимнодоновой кислоты, клупанодоновой кислоты и цервоновой кислоты.

Содержание сложных полиэфирполиолов С), как правило, составляет от 0 до 25% масс., в пересчете на сумму компонентов от В) до G). В одном предпочтительном варианте изобретения не применяются другие сложные полиэфирполиолы С).

Предпочтительные сложные полиэфирполиолы С) получают из адипиновой кислоты, ангидрида фталевой кислоты и/или ангидрида терефталевой кислоты в качестве дикарбоновых кислот и пропиленгликоля, дипропиленгликоля, этиленгликоля, диэтиленгликоля, глицерина и/или триметилпропана в качестве спиртового компонента, а также олеиновой кислоты или касторового масла и имеют ОН-число от 150 до 400 и функциональность от 2 до 4,5.

Также совместно могут применяться простые полиэфирполиолы D), которые

получаются по известным способам, например в результате анионной полимеризации с гидроксидами щелочных металлов, такими как, например, гидроксид натрия или калия, или алкоголятами щелочных металлов, такими как, например, метилат натрия, этилат натрия или калия или изопропилат калия, в качестве катализаторов, и с
5 добавлением по меньшей мере одного вида молекул инициатора, который в связанном виде содержит от 2 до 8, предпочтительно от 2 до 6 реакционно-способных атомов водорода, или в результате катионной полимеризации с кислотами Льюиса, такими как пентахлорид сурьмы, эфират фторида бора и другие, или каолином в качестве катализаторов из одного или нескольких алкиленоксидов с числом атомов углерода в
10 алкиленовом остатке от 2 до 4.

Подходящими алкиленоксидами являются, например, тетрагидрофуран, 1,3-пропиленоксид, 1,2- или соответственно 2,3-бутиленоксиды, стиролоксид и предпочтительно этиленоксид и 1,2-пропиленоксид. Эти алкиленоксиды могут применяться по отдельности, чередуясь друг с другом, или в виде смесей.
15 Предпочтительными алкиленоксидами являются пропиленоксид и этиленоксид, особенно предпочтительным является пропиленоксид.

В качестве молекул инициаторов рассматривают, например, воду, органические дикарбоновые кислоты, такие как янтарная кислота, адипиновая кислота, фталевая кислота и терефталевая кислота, алифатические и ароматические, при необходимости
20 N-моно-, N,N- и N,N'-диалкилзамещенные диамины с числом атомов углерода в алкильном остатке от 1 до 4, такие как при необходимости моно- и диалкилзамещенный этилендиамин, диэтилентриамин, триэтилентетрамин, 1,3-пропилендиамин, 1,3- или соответственно 1,4-бутилендиамины, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- и 1,6-гексаметилендиамины, фенилендиамин, 2,3-, 2,4- и 2,6-толуилендиамин и 4,4'-, 2,4'- и 2,2'-диаминодифенилметаны.

Кроме того, в качестве молекул инициаторов рассматривают алканоламины, такие как, например, этаноламин, N-метил- и N-этилэтаноламины, диалканоламины, такие как, например, диэтаноламин, N-метил- и N-этилдиэтаноламины, и триалканоламины, такие как, например, триэтаноламин, и аммиак.
25

Предпочтительно используются двух- или многоатомные спирты, такие как этандиол, пропандиолы-1,2 и -1,3, диэтиленгликоль, дипропиленгликоль, бутандиол-1,4, гександиол-1,6, глицерин, триметилпропан, пентаэритрит, сорбит и сахароза. Особенно предпочтительными являются указанные выше первичные амины, например 2,3-толуилендиамин.
30

Простые полиэфирполиолы D), предпочтительно полиоксипропиленполиолы и/или полиоксиэтиленполиолы, имеют функциональность предпочтительно от 2 до 6 и, в частности, от 2 до 5, и среднечисленную молекулярную массу от 150 до 3000, предпочтительно от 200 до 1500 и, в частности, от 250 до 750.
35

В одном особенно предпочтительном варианте исполнения изобретения в качестве простого полиэфирполиола D) совместно применяется пропоксилированный
40 толуилендиамин, в частности 2,3-толуилендиамин.

Кроме того, в качестве простых полиэфирполиолов подходят полимерномодифицированные простые полиэфирполиолы, предпочтительно привитые простые полиэфирполиолы, особенно таковые на основе стирола и/или акрилонитрила, которые получают в результате *in situ* полимеризации акрилонитрила, стирола или
45 предпочтительно смесей из стирола и акрилонитрила, например, в массовом соотношении от 90:10 до 10:90, предпочтительно от 70:30 до 30:70, в целесообразном варианте указанные выше простые полиэфирполиолы, аналогично характеристикам из немецких патентных публикаций DE 1111394, 1222669 (патенты США US 3,304,273,

3,383,351, 3,523,093), 1152536 (патент Великобритании GB 1040452) и 1152537 (патент Великобритании GB 987,618), а также дисперсии простых полиэфирполиолов, которые в качестве диспергированной фазы, обычно в количестве от 1 до 50% масс., предпочтительно от 2 до 25% масс., содержат, например, полимочевины, полигидразиды, полиуретаны, содержащие связанные третичные аминогруппы, и/или меламина, и которые описываются, например, в европейском патенте EP-B 011752 (патент США US 4,304,708), патентной заявке США US-A 4,374,209 и немецкой заявке на патент DE-A 3231497.

Простые полиэфирполиолы также могут применяться совместно в форме смесей. Кроме того, они могут смешиваться с привитыми простыми полиэфирполиолами или сложными полиэфирполиолами, а также содержащими гидроксильные группы сложными полиэфирамидами, полиацеталами, поликарбонатами и/или простыми полиэфирполиаминами.

В качестве содержащих гидроксильные группы полиацеталей рассматривают, например, соединения, которые могут получаться из гликолей, таких как диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, 4,4'-дигидроксиэтоксидифенилдиметилметан, гександиола и формальдегида. Подходящие полиацеталы могут получаться также в результате полимеризации циклических ацеталей.

В качестве содержащих гидроксильные группы поликарбонатов принимают во внимание такие поликарбонаты известного вида, которые могут получаться, например, в результате взаимодействия диолов, таких как пропандиол-1,3, бутандиол-1,4 и/или гександиол-1,6, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля или тетраэтиленгликоля с диарилкарбонатами, например дифенилкарбонатом, алкиленкарбонатами или фосгеном.

К сложным полиэфирамидам причисляют, например, преимущественно линейные конденсаты, полученные из многоосновных, насыщенных и/или ненасыщенных карбоновых кислот или соответственно их ангидридов и многоатомных насыщенных и/или ненасыщенных аминспиртов или смесей из многоатомных спиртов и аминспиртов и/или полиаминов.

Подходящие простые полиэфирполиамины могут получаться из указанных выше простых полиэфирполиолов по известным способам. В качестве примеров следует назвать цианоалкилирование полиоксиалкиленполиолов и последующее гидрирование образовавшегося нитрила (патент США US 3267050) или частичное или полное аминирование полиоксиалкиленполиолов аминами или аммиаком в присутствии водорода и катализаторов (немецкий патент DE 1215373).

Как правило, доля простого полиэфирполиола D) составляет от 75 до 55% масс., предпочтительно от 55 до 30% масс., особенно предпочтительно от 30 до 5% масс., в пересчете на сумму компонентов от B) до G).

К вспенивающим средствам E), которые применяются для получения жестких пенополиуретанов, относятся предпочтительно вода и физические вспенивающие средства, такие как низкокипящие углеводороды и их смеси. Подходящими являются жидкости, которые являются инертными по отношению к органическим, при необходимости модифицированным полиизоцианатам, и при атмосферном давлении имеют температуру кипения ниже 100°C, предпочтительно ниже 50°C, так что под влиянием экзотермической реакции полиприсоединения они испаряются. Примерами такого рода жидкостей, которые предпочтительно могут применяться, являются алканы, такие как гептан, гексан, n- и изопентаны, предпочтительно технические смеси из n- и изопентанов, n- и изобутаны и пропан, циклоалканы, такие как циклопентан и/или циклогексан, простые эфиры, такие как фуран, простой диметиловый эфир и диэтиловый эфир, кетоны, такие как ацетон и метил этил кетон, сложные алкиловые эфиры

карбоновых кислот, такие как метилформиат, диметилноксалат и этилацетат. Также могут применяться смеси этих низкокипящих жидкостей друг с другом и/или с другими замещенными или незамещенными углеводородами. Кроме того, подходящими являются органические карбоновые кислоты, такие как, например, муравьиная кислота, уксусная кислота, щавелевая кислота, рицинолевая кислота, и содержащие карбоксильные группы соединения.

Предпочтительно в качестве вспенивающих средств не применяют муравьиную кислоту и не применяют галогенированных углеводородов. Предпочтительно применение находят вода, все изомеры пентана, а также смеси из воды и изомеров пентана.

Вспенивающие средства полностью растворены в полиоловом компоненте (то есть, В+С+Е+F+G) или добавляются непосредственно перед вспениванием к полиоловому компоненту при помощи статического смесителя.

Используемое количество физического вспенивающего средства или соответственно смеси вспенивающих средств составляет от 1 до 45% масс., предпочтительно от 10 до 30% масс., особенно предпочтительно от 10 до 20% масс., соответственно в пересчете на сумму компонентов от В) до G).

Вода в качестве вспенивающего средства предпочтительно добавляется к компоненту В) в количестве от 0,2 до 5% масс., в пересчете на компонент В). Добавление воды может осуществляться в сочетании с введением других описанных вспенивающих средств. Предпочтительно вода используется в комбинации с пентаном.

В качестве катализаторов (F) для получения жестких пенополиуретанов применяются, в частности, соединения, которые сильно ускоряют реакцию соединений компонентов от В) до G), содержащих реакционно-способные атомы водорода, в частности гидроксильные группы, с органическими, при необходимости модифицированными полиизоцианатами А).

В целесообразном варианте применяются основные катализаторы образования полиуретанов, например третичные амины, такие как триэтиламин, трибутиламин, диметилбензиламин, дициклогексилметиламин, диметилциклогексиламин, простой N,N,N',N'-тетраметилдиаминодиэтиловый эфир, бис(диметиламинопропил)мочевина, N-метил- или соответственно N-этилморфолин, N-циклогексилморфолин, N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин, N,N,N',N'-тетраметилбутандиамин, N,N,N',N'-тетраметилгександиамин-1,6, пентаметилдиэтилентриамин, диметилпиперазин, N-диметиламиноэтилпиперидин, 1,2-диметилимидазол, 1-аза-бицикло-(2,2,0)-октан, 1,4-диазабицикло(2,2,2)октан (DABCO) и соединения алканоламинов, такие как триэтаноламин, триизопропаноламин, N-метил- и N-этилдиэтаноламины, диметиламиноэтанол, 2-(N,N-диметиламиноэтокси)этанол, N,N',N''-трис(диалкиламиноалкил)гексагидротриазины, например N,N',N''-трис(диметиламинопропил)-s-гексагидротриазин, и триэтилендиамин. Однако подходящими также являются соли металлов, такие как хлорид железа(II), хлорид цинка, октоат свинца, и предпочтительно соли олова, такие как диоктоат олова, диэтилгексоат олова и дибутилоловодилаурат, а также, в частности, смеси из третичных аминов и органических солей олова.

Кроме того, в качестве катализаторов рассматривают амидины, такие как 2,3-диметил-3,4,5,6-тетрагидропиримидин, гидроксиды тетраалкиламмония, такие как гидроксид тетраметиламмония, гидроксиды щелочных металлов, такие как гидроксид натрия, и алкоголяты щелочных металлов, такие как метилат натрия и изопропилат калия, а также щелочные соли длинноцепных жирных кислот с числом атомов углерода от 10 до 20 и при необходимости с боковыми ОН-группами. Предпочтительно

применяется от 0,001 до 5% масс., в частности от 0,05 до 2% масс., катализатора или соответственно комбинаций катализаторов, в пересчете на массу компонентов от В) до G). Также существует возможность позволить реакции проходить без катализа. В этом случае используется каталитическая активность полиолов, инициированных

5 аминами.

Если при вспенивании применяется большой избыток полиизоцианата, то в качестве катализаторов для реакции тримеризации избыточных NCO-групп между собой рассматривают, кроме того, катализаторы, образующие изоциануратные группы, например ионы аммония или соли щелочных металлов, в индивидуальном виде или в

10

комбинации с третичными аминами. Образование изоциануратов приводит к огнестойким ПИР-пеноматериалам, которые предпочтительно используются в технических жестких пеноматериалах, например, в строительстве в качестве изоляционных плит или сэндвичевых элементов.

Другие данные, относящиеся к указанным и другим исходным веществам, могут

15

быть взяты из специализированной литературы, например издания *Kunststoffhandbuch*, Band VII, Polyurethane, Carl Hanser Verlag München, Wien, 1., 2. und 3. Auflage 1966, 1983 и 1993.

К реакционной смеси для получения жестких пенополиуретанов при необходимости могут еще добавляться другие вспомогательные вещества и/или добавки G). Следует

20

назвать, например, поверхностно-активные вещества, стабилизаторы образования пены, регуляторы образования ячеек, наполнители, красители, пигменты, огнезащитные средства, средства для защиты от гидролиза, вещества с фунгистатическим и бактериостатическим действием.

В качестве поверхностно-активных веществ рассматривают, например, соединения,

25

которые служат для обеспечения гомогенизации исходных веществ и при необходимости также подходят для того, чтобы регулировать ячеистую структуру синтетического материала. Следует назвать, например, эмульгаторы, такие как натриевые соли сульфатов касторового масла или жирных кислот, а также соли жирных кислот с аминами, например олеат диэтиламина, стеарат диэтаноламина, рицинолеат

30

диэтаноламина, соли сульфокислот, например щелочные или аммонийные соли додецилбензол- или динафтилметандисульфокислоты и рицинолевой кислоты; стабилизаторы пенообразования, такие как смешанные полимеры силоксанов и оксиалкиленов и другие органополисилоксаны, оксиэтилированные алкилфенолы, оксиэтилированные жирные спирты, парафиновые масла, сложные эфиры кислот

35

касторового масла или соответственно рицинолевой кислоты, ализаринового масла и арахисового масла, и регуляторы образования ячеек, такие как парафины, жирные спирты и диметилполисилоксаны. Кроме того, для улучшения эмульгирующего действия структуры ячеек и/или стабилизации пены подходят описанные выше олигомерные акрилаты с полиоксиалкиленовыми и фторалкановыми остатками в качестве боковых

40

групп. Поверхностно-активные вещества обычно применяются в количествах от 0,01 до 5% масс., в пересчете на массу компонентов от В) до G).

В качестве наполнителей, в частности наполнителей с усиливающим действием, следует понимать известные традиционные органические и неорганические наполнители, усиливающие агенты, утяжеляющие средства, средства для улучшения износостойкости

45

в пигментированных лакокрасочных покрытиях, покровные средства и т.д. В частности, следует назвать, например, неорганические наполнители, такие как силикатные минералы, например слоистые силикаты, такие как антигорит, змеевик, роговая обманка, амфибол, хризотил и тальк, оксиды металлов, такие как каолин, оксиды алюминия,

оксиды титана и оксиды железа, соли металлов, такие как мел, тяжелый шпат, и неорганические пигменты, такие как сульфид кадмия и сульфид цинка, а также стекло и другие.

Предпочтительно применяются каолин (фарфоровая глина), силикат алюминия и продукты соосаждения из сульфата бария и силиката алюминия, а также природные и синтетические волокнистые минералы, такие как волластонит, металлические и особенно стеклянные волокна различной длины, которые при необходимости могут быть шлихтованными. В качестве органических наполнителей рассматривают, например, уголь, меламин, канифоль, циклопентадиенильные смолы и привитые сополимеры, а также целлюлозные волокна, полиамидные, полиакрилонитрильные, полиуретановые волокна, волокна из сложных полиэфиров на основе сложных эфиров ароматических и/или алифатических дикарбоновых кислот и, в частности, углеродные волокна.

Неорганические и органические наполнители могут применяться по отдельности или в виде смеси и добавляются к реакционной смеси в количествах от 0,5 до 50% масс., предпочтительно от 1 до 40% масс., в пересчете на массу компонентов от А) до Е), однако при этом содержание матов, нетканых материалов и тканей из природных и синтетических волокон может достигать величины до 80% масс.

Более подробные указания в отношении указанных выше других обычных вспомогательных веществ и добавок можно взять из специализированной литературы, например монографии J.H. Saunders и K.C. Frisch «High Polymers» Band XVI, Polyurethanes, Teil 1 und 2, Verlag Interscience Publishers 1962 или соответственно 1964, или издания Kunststoff-Handbuch, Polyurethane, Band VII, Hanser-Verlag, München, Wien, 1. und 2. Auflage, 1966 и 1983.

Для получения жестких пенополиуретанов согласно изобретению при необходимости модифицированные органические полиизоцианаты А), специальные простые полиэфирполиололы В), при необходимости сложные полиэфирполиололы С) и при необходимости простые полиэфирспирты и/или другие соединения по меньшей мере с двумя реакционно-способными по отношению к изоцианатам группами D) вводятся во взаимодействие в таких количествах, что эквивалентное соотношение NCO-групп полиизоцианата А) и суммы реакционно-способных атомов водорода компонентов В), при необходимости С), при необходимости D), а также Е) и F), составляет от 1 до 3:1, предпочтительно от 1,1 до 2:1 и, в частности, от 1 до 1,5:1.

В предпочтительном варианте исполнения полиоловый компонент включает в себя: от 40 до 100% масс. простых полиэфиров сложных полиэфирполиололов В), 0% масс. других сложных полиэфирполиололов С), от 5 до 40% масс. простых полиэфирполиололов D), от 10 до 25% масс. вспенивающих средств Е), от 1,0 до 3% масс. катализаторов F), а также от 1 до 4% масс. вспомогательных веществ и/или добавок G), причем сумма компонентов В) и от D) до G) составляет 100% масс.

Особенно предпочтительно полиоловый компонент включает в себя: от 50 до 80% масс. простых полиэфиров сложных полиэфирполиололов В), 0% масс. других сложных полиэфирполиололов С), от 5 до 30% масс. простых полиэфирполиололов D), от 10 до 20% масс. вспенивающих средств Е), от 1,0 до 2,5% масс. катализаторов F), а также от 1,5 до 3% масс. других вспомогательных веществ и/или добавок G), причем сумма

компонентов В) и от D) до G) составляет 100% масс.

Жесткие пенополиуретаны предпочтительным образом получают по одностадийному способу, например с помощью технологии высокого давления или низкого давления, в открытой или закрытой пресс-форме, например металлической 5 пресс-форме. Обычным также является непрерывное нанесение реакционной смеси на подходящий ленточный транспортер для изготовления панелей.

Исходные компоненты смешиваются при температуре от 15 до 90°C, предпочтительно от 20 до 60°C и, в частности, от 20 до 35°C, и вводятся в открытую или при 10 необходимости под повышенным давлением в закрытую пресс-форму. Это смешивание, как уже было представлено, может проводиться механически с помощью мешалки или смесительного шнека. В целесообразном варианте температура пресс-формы составляет от 20 до 110°C, предпочтительно от 30 до 70°C и, в частности, от 40 до 60°C.

Жесткие пенополиуретаны, полученные по способу согласно изобретению, имеют плотность от 10 до 300 г/л, предпочтительно от 15 до 100 г/л и, в частности, от 20 до 15 40 г/л.

Изобретение более подробно поясняется при помощи следующих ниже примеров.

Примеры

Растворимость пентана

Растворимость пентана определяли путем того, что пентан постепенно добавляли 20 в компонент, предназначенный для измерения. В точности к 100 г компонента, подлежащего исследованию, добавляли пентан в зависимости от ожидаемой растворимости пентана и перемешивали. Если смесь не была ни мутной, ни двухфазной, то должен был добавляться дополнительный пентан и снова перемешиваться.

Если смесь была двухфазной, стакан оставляли стоять открытым при комнатной 25 температуре, пока избыточный пентан не испарялся и оставшийся раствор не становился прозрачным, и потом снова взвешивали растворенное количество пентана.

При помутнении стакан закрывали и давали стоять при комнатной температуре так долго, пока не образовывались две фазы. После этого осуществлялось испарение и повторное взвешивание.

30 Пример 1. Совместимость с пентаном простых полиэфиров сложных полиэфирполиолов согласно изобретению в сравнении с традиционными полиолами

В качестве полиола для сравнения служит полиол сахароза/глицерин/ПО с ОН-числом 450 и функциональностью 5,0. Примеры согласно изобретению имеют указанную 35 дополнительно к исходным веществам сахароза/глицерин/ПО (в % масс.) долю жирной кислоты или сложного эфира жирной кислоты.

40

45

Таблица 1

	Состав	ОН- число	Функцио- нальность	Совместимость с пентаном [%]
5	Глицерин (7,6 %) - сахароза (25,0 %) – пропиленоксид (ПО) (67,4 %); Пример для сравнения	450	5,10	12,0
10	Глицерин (8,77 %) - сахароза (22,01 %) – сложный метиловый эфир олеиновой кислоты (5 %) - ПО (63,98 %)	459,8	5,01	16,6
15	Глицерин (8,77 %) - сахароза (22,07 %) - сложный метиловый эфир олеиновой кислоты (12 %) – ПО (57,11 %)	450,8	5,02	25,9
20	Глицерин (9,56 %) - сахароза (24,02 %) - сложный метиловый эфир олеиновой кислоты (25 %) – ПО (41,37 %)	473,4	5,00	21,3
25	Глицерин (6,48 %) - сахароза (24,5 %) - олеиновая кислота (5 %) – ПО (63,98 %)	455	5,02	16
30	Глицерин (4,89 %) - сахароза (26,19 %) - олеиновая кислота (8,5 %) – ПО (60,37 %)	447,4	5,02	21,9
35	Глицерин (3,33%) - сахароза (27,84 %) - олеиновая кислота (12,01 %) – ПО (56,8 %)	459,6	5,01	30,0

Пример для сравнения показывает, что совместимость с пентаном для полиола может повышаться в результате совместного применения жирных кислот и сложных моноэфиров жирных кислот.

Пример для сравнения и Примеры 2 и 3

Подвергали взаимодействию нижеследующие компоненты (все данные в % масс.):

Полиол А из сахара 24,5%; глицерина 6,48%; ПО 63,98%; олеиновой кислоты 5%, ОН-число 456 мг КОН/г;

Полиол В из сахара 20,04%; глицерина 12,7%; ПО 41,2%; сложного метилового эфира олеиновой кислоты 25,6%, ОН-число 489 мг КОН/г;

Полиол С из вицинального толуилендиамина (ТДА) 24,9%; ПО 75,1%; ОН-число 400 мг КОН/г;

Полиол D из вицинального ТДА 9,2%; ЭО 8,6%; ПО 82,2%; ОН-число 160 мг КОН/г;

Полиол Е представляет собой простой полиэфирспирт на основе сахарозы, глицерина и пропиленоксида, при катализе КОН, с функциональностью 5,1 и ОН-числом 450 мг КОН/г;

Стабилизатор 1: силиконсодержащий стабилизатор пенообразования (Tegostab® B8474 фирмы Evonik)

Стабилизатор 2: силиконсодержащий стабилизатор пенообразования (Tegostab® B8491 фирмы Evonik)

Катализатор 1: диметилциклогексиламин (DMCHA)

Катализатор 2: пентаметилдиэтилентриамин (PMDETA)

Катализатор 3: N,N,N-трисдиметиламинопропилгексагидротриазин

Катализатор 4: диметилбензиламин

Изоцианат: полимерный МДИ с содержанием NCO-групп 31,5% масс. (Lupranat® M20)

Из приведенного исходного сырья (все данные в % масс.) получали полиоловый компонент. При помощи установки высокого давления Puromaten® PL) 30/80 IQ (Elastogran GmbH) при количестве выгружаемого материала 250 г/с полиоловый компонент смешивали с требуемым количеством указанного изоцианата, так что достигался изоцианатный индекс (если не указано другое) 116,7. Реакционную смесь впрыскивали в термостатированную пресс-форму с размерами 2000 мм × 200 мм × 50 мм или соответственно 400 мм × 700 мм × 90 мм и давали там вспениваться.

Переполнение составляло 14,5%, то есть использовали на 14,5% больше реакционной смеси, чем было бы необходимо для полного заполнения формы пеной.

Таблица 2

	Пример для сравнения	Пример 2	Пример 3
5	Полиол А	73	
	Полиол В		60
	Полиол С	11	30
	Полиол D	6	
	Полиол Е	58	
10	Стабилизатор 1	2	2
	Стабилизатор 2	0,75	0,75
	H ₂ O	2,55	2,55
	Катализатор 1	0,618	0,44
	Катализатор 2	0,918	0,71
15	Катализатор 3	0,459	0,35
	Циклопентан 95 %	13	13
	НСО-индекс	116,7	118
	Время схватывания [с]	38	37
20	Плотность при свободном вспенивании [г/л]	24,99	22,73
	Устойчивость полиоловой смеси с циклопентаном при T _{комн.}	прозрачный	прозрачный
25	Устойчивость полиоловой смеси с циклопентаном при 6 °С	прозрачный	прозрачный
	Последующее расширение [%]		
	3 мин	3,6	3,11
30	4 мин	2,17	1,78
	5 мин	1,44	1,00
	7 мин	0,55	0,33
	Теплопроводность [мВт/м*К]	18,83	19,1
35	Текучесть	1,31	1,28
	Прочность при сжатии [Н/мм ²] при 31 г/л	0,152	0,144

Пример 2 неожиданным образом показывает по сравнению с композицией, соответствующей Примеру для сравнения 1, прочность при сжатии, повышенную на 5,26%, при сохраняющихся характеристиках текучести и извлечения из формы. Этого нельзя было ожидать, поскольку специалисту известно, что повышенное введение сшивающих полиолов и понижение доли текучего полиола приводит к ухудшению характеристик текучести.

Пример 3 неожиданным образом показывает по сравнению с Примером для сравнения 1 последующее расширение, пониженное на 0,22% - 0,49%, а следовательно, улучшение характеристик извлечения из формы, а также улучшенную текучесть.

Эти описанные преимущества следуют из специальной химической структуры простых полиэфиров сложных полиэфирполиолов согласно изобретению и возможной благодаря

этому свободы составления композиции, а также возможности получать новые композиции, совместимые со вспенивающими средствами.

Пример 4

20,2 г глицерина, 0,1 г имидазола, 50,8 г сахарозы, а также 11,5 г сложного метилового эфира олеиновой кислоты при 25°C помещали в реактор объемом 300 мл. Затем в этом реакторе создавали инертную атмосферу при помощи азота. Сосуд нагревали до 130°C и добавляли 147,5 г пропиленоксида. Спустя время последующей реакции 9 часов вакуумировали в течение 30 минут при полном вакууме при 100°C, а затем охлаждали до 25°C. Получали 217 г продукта.

Полученный простой полиэфир сложного эфира имел следующие характеристики:
ОН-число: 459,8 мг КОН/г
Вязкость (25°C): 11324 мПа·с
Кислотное число: меньше 0,01 мг КОН/г
Содержание воды: меньше 0,01%.

Пример 5. Получение простого полиэфира сложного эфира со сложным метиловым эфиром олеиновой кислоты

20,2 г глицерина, 0,1 г имидазола, 50,8 г сахарозы, а также 27,6 г сложного метилового эфира олеиновой кислоты при 25°C помещали в реактор объемом 300 мл. Затем в этом реакторе создавали инертную атмосферу при помощи азота. Сосуд нагревали до 130°C и добавляли 131,4 г пропиленоксида. Спустя время последующей реакции 5 часов вакуумировали в течение 40 минут при полном вакууме при 100°C, а затем охлаждали до 25°C. Получали 219 г продукта.

Полученный простой полиэфир сложного эфира имел следующие характеристики:
ОН-число: 450,8 мг КОН/г
Вязкость (25°C): 9453 мПа·с
Кислотное число: 0,05 мг КОН/г
Содержание воды: 0,04%.

Пример 6. Получение простого полиэфира сложного эфира со сложным метиловым эфиром олеиновой кислоты

477,9 г глицерина, 2,5 г имидазола, 1250,2 г сахарозы, а также 1250,2 г сложного метилового эфира олеиновой кислоты при 25°C помещали в реактор объемом 5 л. Затем в этом реакторе создавали инертную атмосферу при помощи азота. Сосуд нагревали до 130°C и добавляли 2068,5 г пропиленоксида. Спустя время последующей реакции 3,5 часа вакуумировали в течение 60 минут при полном вакууме при 100°C, а затем охлаждали до 25°C. Получали 4834,8 г продукта.

Полученный простой полиэфир сложного эфира имел следующие характеристики:
ОН-число: 473,4 мг КОН/г
Вязкость (25°C): 11892 мПа·с
Кислотное число: 0,17 мг КОН/г
Содержание воды: 0,021%.

Пример 7. Получение простого полиэфира сложного эфира с олеиновой кислотой

14,9 г глицерина, 0,1 г имидазола, 56,4 г сахарозы, а также 11,6 г олеиновой кислоты при 25°C помещали в реактор объемом 300 мл. Затем в этом реакторе создавали инертную атмосферу при помощи азота. Сосуд нагревали до 130°C и добавляли 147,1 г пропиленоксида. Спустя время последующей реакции 7 часов вакуумировали в течение 40 минут при полном вакууме при 100°C, а затем охлаждали до 25°C. Получали 216,9 г продукта.

Полученный простой полиэфир сложного эфира имел следующие характеристики:

ОН-число: 455 мг КОН/г

Вязкость (25°C): 20212 мПа·с

Кислотное число: меньше 0,01 мг КОН/г

Содержание воды: меньше 0,01%

5 Пример 8. Получение простого полиэфира сложного эфира с олеиновой кислотой 244,4 г глицерина, 2,5 г имидазола, 1309,5 г сахарозы, а также 425,1 г олеиновой кислоты при 25°C помещали в реактор объемом 5 л. Затем в этом реакторе создавали инертную атмосферу при помощи азота. Сосуд нагревали до 130°C и добавляли 3019,1 г пропиленоксида. Спустя время последующей реакции 4,5 часов вакуумировали в течение 40 минут при полном вакууме при 100°C, а затем охлаждали до 25°C. Получали 4926,8 г продукта.

Полученный простой полиэфир сложного эфира имел следующие характеристики:

ОН-число: 447,4 мг КОН/г

Вязкость (25°C): 20477 мПа·с

15 Кислотное число: меньше 0,01 мг КОН/г

Содержание воды: 0,03%

Пример 9. Получение простого полиэфира сложного эфира с олеиновой кислотой 7,7 г глицерина, 0,1 г имидазола, 64,0 г сахарозы, а также 27,6 г олеиновой кислоты при 25°C помещали в реактор объемом 300 мл. Затем в этом реакторе создавали инертную атмосферу при помощи азота. Сосуд нагревали до 130°C и добавляли 130,6 г пропиленоксида. Спустя время последующей реакции 7 часов вакуумировали в течение 30 минут при полном вакууме при 100°C, а затем охлаждали до 25°C. Получали 211,9 г продукта.

Полученный простой полиэфир сложного эфира имел следующие характеристики:

25 ОН-число: 459,6 мг КОН/г

Вязкость (25°C): 41321 мПа·с

Кислотное число: меньше 0,13 мг КОН/г

Содержание воды: меньше 0,01%

Пример 10. Получение простого полиэфира сложного эфира со сложным метиловым эфиром олеиновой кислоты

30 50,7 кг глицерина, 0,2 кг имидазола, 81,8 кг сахарозы, а также 102,4 кг сложного метилового эфира олеиновой кислоты при 25°C помещали в реактор объемом 600 л. Затем в этом реакторе создавали инертную атмосферу при помощи азота. Сосуд нагревали до 120°C и добавляли 165,0 кг пропиленоксида. Спустя время последующей реакции 4 часа вакуумировали в течение 30 минут при полном вакууме при 120°C, а затем охлаждали до 25°C. Получали 377,0 кг продукта.

Полученный простой полиэфир сложного эфира имел следующие характеристики:

ОН-число: 458,0 мг КОН/г

Вязкость (25°C): 8783 мПа·с

40 Кислотное число: меньше 0,01 мг КОН/г

Содержание воды: меньше 0,01%

Пример 11. Получение простого полиэфира сложного эфира с олеиновой кислотой 25,9 кг глицерина, 0,2 кг имидазола, 98,0 кг сахарозы, а также 20,1 кг олеиновой кислоты при 25°C помещали в реактор объемом 600 л. Затем в этом реакторе создавали инертную атмосферу при помощи азота. Сосуд нагревали до 120°C и добавляли 255,8 кг пропиленоксида. Спустя время последующей реакции 1 час вакуумировали в течение 30 минут при полном вакууме при 120°C, а затем охлаждали до 25°C. Получали 390,0 кг продукта.

Полученный простой полиэфир сложного эфира имел следующие характеристики:

ОН-число: 456,0 мг КОН/г

Вязкость (25°C): 17367 мПа·с

Кислотное число: меньше 0,01 мг КОН/г

5 Содержание воды: 0,01%

(57) Формула изобретения

1. Простой полиэфир сложного полиэфирполиола, содержащий продукт взаимодействия

10 а1) от 20 до 50% масс. одного или нескольких полиолов со средней функциональностью от 2,5 до 8,

а2) от 5 до 30% масс. одного или нескольких сложных моноэфиров жирных кислот,

а3) от 35 до 50% масс. одного или нескольких алкиленоксидов с числом атомов углерода от 2 до 4, отличающийся тем, что

15 полиолы компонента а1) выбраны из группы, состоящей из сахаров, пентаэритрита, сорбита, триметилпропана, глицерина, этиленгликоля, пропиленгликоля и воды;

сложный моноэфир жирных кислот компонента а2) выбран из группы, состоящей из моноэфиров олеиновой кислоты, стеариновой кислоты, пальмитиновой кислоты и линоленовой кислоты; и

20 простой полиэфир сложного полиэфирполиола имеет ОН-число от 200 до 700 мг КОН/г.

2. Простой полиэфир сложного полиэфирполиола по п. 1, отличающийся тем, что компонент а1) содержит смесь из глицерина и сахарозы.

3. Простой полиэфир сложного полиэфирполиола по п. 1, отличающийся тем, что алкиленоксид компонента а3) представляет собой пропиленоксид.

4. Простой полиэфир сложного полиэфирполиола по одному из пп. 1-3, отличающийся тем, что он имеет функциональность от 2,5 до 8.

5. Способ получения жестких пенополиуретанов путем взаимодействия

30 А) органических или модифицированных органических полиизоцианатов или смесей из них,

В) одного или нескольких простых полиэфиров сложных полиэфирполиолов по одному из пп. 1-4,

С) при необходимости сложных полиэфирполиолов,

Д) при необходимости простых полиэфирполиолов,

35 Е) одного или нескольких вспенивающих средств,

Ф) катализаторов и

Г) при необходимости других вспомогательных веществ и/или добавок.

6. Жесткий пенополиуретан, который получают по способу по п. 5.

40 7. Полиольная смесь для получения жестких пенополиуретанов, содержащая в качестве компонентов

В) один или несколько простых полиэфиров сложных полиэфирполиолов по одному из пп. 1-4,

С) при необходимости сложные полиэфирполиолы,

Д) при необходимости простые полиэфирполиолы,

45 Е) один или несколько вспенивающих средств,

Ф) катализаторы, а также

Г) при необходимости другие вспомогательные вещества и/или добавки.

8. Полиольная смесь по п. 7, содержащая

от 50 до 80% масс. простых полиэфиров сложных полиэфирполиолов В),

от 5 до 30% масс. простых полиэфирполиолов D),

от 10 до 20% масс. вспенивающих средств E),

от 1,0 до 2,5% масс. катализаторов F),

5 от 1,5 до 3% масс. других вспомогательных веществ и/или добавок G), причем сумма компонентов В) и от D) до G) составляет 100% масс.

9. Полиольная смесь по п. 7, отличающаяся тем, что она не содержит других сложных полиэфирполиолов С).

10. Полиольная смесь по одному из пп. 7-9, отличающаяся тем, что в качестве
10 простого полиэфирполиола D) она содержит пропоксилированный толуилендиамин.

11. Применение простых полиэфиров сложных полиэфирполиолов по одному из пп. 1-4 для получения жестких пенополиуретанов.

15

20

25

30

35

40

45