(19) **RU** (11) **2 146 267** (13) **C1**

(51) МПК[7] **C 08 G 18/48, C 08 L 75/04**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: **96115189/04, 09.12.1994**

(24) Дата начала действия патента: **09.12.1994**

(30) Приоритет: **17.12.1993 US 08/169477**
23.11.1994 US 08/342299

(46) Дата публикации: **10.03.2000**

(56) Ссылки: **EP 0301302 A2, 01.02.89. WO 8908671 A1, 21.09.89. EP 0354511 A1, 14.02.90. RU 2010809 C1, 15.04.94.**

(85) Дата перевода заявки PCT на национальную фазу: **17.07.1996**

(86) Заявка PCT:
US 94/14495 (09.12.1994)

(87) Публикация PCT:
WO 95/16721 (22.06.1995)

(98) Адрес для переписки:
129010, Москва, ул.Большая Спасская, 25, стр.3, ООО "Городисский и Партнеры", Нач.отдела Лебедевой Н.Г.

(71) Заявитель:
Дзе Дау Кемикал Компани (US)

(72) Изобретатель: **Дебкумар Бхаттачарджи (US), Уоррен А.Каплан (US), Джеррам Б.Николз (US), Вогн М.Нэйс (US)**

(73) Патентообладатель:
Дзе Дау Кемикал Компани (US)

RU 2146267 C1

(54) ПОЛИМЕРЫ НА ПОЛИИЗОЦИАНАТНОЙ ОСНОВЕ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ КОМПОЗИЦИЙ, ВКЛЮЧАЮЩИХ НЕСИЛИКОНОВЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА, И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Полиуретановые, полиизоциануратные и полимочевиновые полимеры, в частности вспененные полимеры, получают из композиций, включающих несиликоновые полиэфирные поверхностно-активные вещества. Несиликоновые полиэфирные поверхностно-активные вещества представляют собой простые полиэфиры, содержащие от примерно 10 до примерно 90 вес.% оксиэтиленовых звеньев и от примерно 10 до примерно 90 вес.% оксиалкиленовых звеньев, включающих по меньшей мере 4 углеродных атома. Эти несиликоновые полиэфирные поверхностно-активные вещества могут быть использованы для приготовления вспененных материалов, свойства которых практически идентичны свойствам вспененных материалов, полученных с использованием известных поверхностно-активных веществ на силиконовой основе. 5 с. и 12 з.п. ф-лы, 9 табл.

RU 2146267 C1

(19) **RU** (11) **2 146 267** (13) **C1**

(51) Int. Cl.[7] **C 08 G 18/48, C 08 L 75/04**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **96115189/04, 09.12.1994**

(24) Effective date for property rights: **09.12.1994**

(30) Priority: **17.12.1993 US 08/169477**
23.11.1994 US 08/342299

(46) Date of publication: **10.03.2000**

(85) Commencement of national phase: **17.07.1996**

(86) PCT application:
US 94/14495 (09.12.1994)

(87) PCT publication:
WO 95/16721 (22.06.1995)

(98) Mail address:
129010, Moskva, ul.Bol'shaja Spasskaja, 25, str.3, OOO "Gorodisskij i Partnery", Nach.otdela Lebedevoj N.G.

(71) Applicant:
Dze Dau Kemikal Kompani (US)

(72) Inventor: **Debkumar Bkhattachardzhi (US), Uorren A.Kaplan (US), Dzherram B.Nikolz (US), Vogn M.Nehjs (US)**

(73) Proprietor:
Dze Dau Kemikal Kompani (US)

(54) POLYISOCYANATE-BASED POLYMERS PREPARED FROM COMPOSITIONS INCLUDING NONSILICONE SURFACTANTS AND METHOD OF PREPARATION THEREOF

(57) Abstract:

FIELD: polymer production. SUBSTANCE: polyurethane, polyisocyanurate, and urea resins, in particular, polymer foams are prepared from compositions including nonsilicone surfactants, which are ethers containing about 10 to 90% ethylene oxide units and about 10 to 90% alkylene oxide units with at least 4 carbon atoms. These polyether surfactants can be used for preparing foams that are essentially identical to foams prepared with known silicone-based surfactants. EFFECT: expanded synthetic possibilities for preparing polymer foams. 17 cl, 9 tbl, 19 ex

RU 2146267 C1

RU 2146267 C1

Данная патентная заявка является частичным продолжением американской заявки серийный номер 08/169477, поданной 17 декабря 1993 г., озаглавленной "Полимеры на полиизоцианатной основе, полученные из композиций, включающих несиликоновые поверхностно-активные вещества, и способ их получения", в настоящее время находящейся на рассмотрении в Ведомстве Соединенных Штатов по патентованию и товарным знакам.

Предпосылки к созданию изобретения

Настоящее изобретение относится к полимерам на полиизоцианатной основе, полученным из композиций, включающих несиликоновые поверхностно-активные вещества. Настоящее изобретение конкретно относится к полиуретановым, полиизоциануратным и полимочевиновым вспененным материалам, полученным из композиций, включающих несиликоновые поверхностно-активные вещества.

Полезность полимеров на полиизоцианатной основе известна. Полезными мономерами для полиизоцианатов являются метилендифенилдиизоцианат (МДИ) и толуилендиизоцианат (ТДИ). Полимерные изоцианаты, в особенности полимерный метилендифенилдиизоцианат (иногда называемый также полиметиленполифенилполиизоцианатом, в дальнейшем обозначенным как ПМДИ), представляют собой очень полезные полимерные промежуточные материалы. Их применяют прежде всего в качестве компонентов в термореактивных и термопластичных полимерных эластомерах, жестких и эластичных полиуретановых, полимочевиновых и полиизоциануратных вспененных материалах. Эластомеры на полиизоцианатной основе применяют в таких областях техники, как изготовление деталей автомобилей реакционно-инжекционным формованием, литье под давлением колес для скейтбордов и экструзия компонентов пеленок одноразового использования.

Полимерные изоцианаты особенно ценят за превосходные изоляционные свойства изготовленных из них вспененных материалов. Диапазон применения этих изолирующих вспененных материалов может охватывать от строительства дома до морозильных камер, холодильников и даже до таких областей техники, как изготовление изоляции на трубопроводах и резервуарах. Такие вспененные материалы обычно являются жесткими.

Эластичные полиуретановые вспененные материалы находят самое широкое применение, такое как изготовление матрацев, деталей мягкой мебели, автомобильных сидений, подголовников, приборных щитков, упаковочных принадлежностей, игрушек и тому подобного. Такие вспененные материалы обычно готовят реакцией номинально би- или трифункционального полиола высокого эквивалентного веса с полиизоцианатом в присутствии порообразователя, а иногда также в присутствии небольшого количества сшивающего агента.

В зависимости от метода изготовления эти вспененные материалы обычно разделяют на два типа. Формованные вспененные материалы готовят взаимодействием полиуретанобразующих компонентов в закрытой форме, получая вспененные материалы, обладающие заданной формой. В противоположность им вспененные материалы в виде листовых заготовок изготовляют, позволяя образующим вспененные материалы компонентам свободно подниматься, преодолевая собственный вес.

В технике приготовления полимерных вспененных материалов, когда одним из реагентов является полиизоцианат, известно использование поверхностно-активных веществ с целью обеспечить смешиваемость компонентов реакционной смеси и стабилизировать образование вспененных материалов. Часто такие поверхностно-активные вещества являются продуктами на силиконовой основе. Так, например, в американском патенте N 5064872, выданном на имя Monstrey и др., описано приготовление полиизоциануратных вспененных материалов из композиций, включающих полиалкилсилоксановый полиэфирный сополимерный стабилизатор пены. В американских патентах NN 4097406 и 4172187, выданных на имя Scott и др. , описано приготовление полиуретановых вспененных материалов из композиций, включающих продукт реакции тетрагалогенида кремния с водой и спиртом с последующей переэтерификацией с полиэфирполиолом.

Хотя применение силиконовых поверхностно-активных веществ в качестве стабилизаторов в полимерных композициях является весьма общеизвестным, оно не всегда представляет собой наилучшее техническое решение в каждой области применения. Одним из недостатков силиконовых поверхностно-активных веществ является их стоимость. Силиконовые поверхностно-активные вещества часто являются одним из самых дорогостоящих компонентов полимерной композиции. Таким образом, в технике получения полимеров из композиций, включающих полиизоцианаты, было бы желательно вводить в такую композицию несиликоновое поверхностно-активное вещество, которое значительно дешевле силиконовых поверхностно-активных веществ, придавая ей практически те же самые свойства, что и у вспененных материалов, изготовленных с их использованием.

Краткое изложение существа изобретения

В одном аспекте предметом настоящего изобретения является содержащая активный водород композиция, включающая (А) полифункциональное, содержащее активный водород соединение, (Б) необязательный порообразователь, (В) необязательный катализатор и (Г) несиликоновое поверхностно-активное вещество, где поверхностно-активным веществом служит простой полиэфир, содержащий от примерно 10 до примерно 90 вес.% оксиэтиленовых звеньев и от примерно 10 до примерно 90 вес.% оксиалкиленовых звеньев, включающих, по меньшей мере, по 4 углеродных атомов, и практически свободный от оксипропиленовых звеньев. Композиция может содержать также силиконовое поверхностно-активное вещество.

В другом аспекте предметом настоящего

RU 2146267 C1

RU 2146267 C1

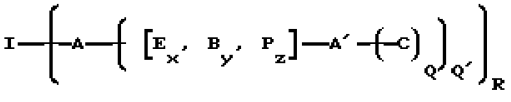
изобретения является полимер, полученный из композиции, включающей (1) полиизоцианат, (2) полифункциональное, содержащее активный водород соединение, (3) необязательный порообразователь, (4) необязательный катализатор и (5) несиликоновое поверхностно-активное вещество, где поверхностно-активным веществом служит простой полиэфир, содержащий от примерно 10 до примерно 90 вес.% оксиэтиленовых звеньев и от примерно 10 до примерно 90 вес.% оксиалкиленовых звеньев, включающих, по меньшей мере, 4 углеродных атома, и в основном свободный от оксипропиленовых звеньев.

Еще одним предметом настоящего изобретения является способ получения полимера, состоящий в смешении полимерной композиции, включающей (1) полиизоцианат, (2) полифункциональное, содержащее активный водород соединение, (3) необязательный порообразователь, (4) необязательный катализатор и (5) несиликоновое поверхностно-активное вещество, где поверхностно-активным веществом служит простой полиэфир, содержащий от примерно 10 до примерно 90 вес. % оксиэтиленовых звеньев и от примерно 10 до примерно 90 вес.% оксиалкиленовых звеньев, включающих, по меньшей мере, 4 углеродных атома, и в основном свободный от оксипропиленовых звеньев.

Тем не менее другим предметом настоящего изобретения является усовершенствование в способе получения полимерного вспененного материала из композиции, включающей (1) полиизоцианат, (2) полифункциональное, содержащее активный водород соединение, (3) порообразователь, (4) необязательный катализатор и (5) поверхностно-активное вещество, состоящее в использовании композиции, включающей несиликоновое поверхностно-активное вещество, где поверхностно-активным веществом служит простой полиэфир, содержащий от примерно 10 до примерно 90 вес.% оксиэтиленовых звеньев и от примерно 10 до примерно 90 вес.% оксиалкиленовых звеньев, включающих по меньшей мере 4 углеродных атома, и в основном свободный от оксипропиленовых звеньев.

Настоящее изобретение относится также к соединению, приготовленному по способу, состоящему в блокировании простого полиэфира, содержащего от примерно 10 до примерно 90 вес.% оксиэтиленовых звеньев и от примерно 10 до примерно 90 вес.% оксиалкиленовых звеньев, включающих по меньшей мере 4 углеродных атома, и в основном свободного от оксипропиленовых звеньев, со способным взаимодействовать с амином или гидроксилом материалом.

Еще одним предметом настоящего изобретения является вещество, отвечающее общей формуле



,

где I обозначает не способный вступать во взаимодействие с алкоксилом фрагмент инициатора; каждый из A и A' независимо от другого обозначает O, N или NH; E обозначает оксиэтиленовую группу; B обозначает оксибутиленовую группу; P обозначает оксипропиленовую группу; x и y обозначают такие величины, что соотношение x:y равно от 1:4 до 4:1; Z обозначает такую величину, что общий вес оксипропиленовых звеньев составляет менее 10% от объединенного веса оксиэтиленовых звеньев и оксибутиленовых звеньев; R обозначает число от 1 до 8 в зависимости от функциональности инициатора; каждый из Q, или Q' независимо от другого обозначает 1, если A или A' обозначает O или NH, и каждый из Q и Q' обозначает 2, если A или A' обозначает N; общая молекулярная масса соединения составляет от 750 до 11000; C обозначает остаток блокирующего соединения; а E и B в основном находятся в блоках.

Описание предпочтительных вариантов осуществления

В одном из вариантов настоящее изобретение заключается в полимере, полученном из композиции, включающей (1) полиизоцианат, (2) полифункциональное, содержащее активный водород соединение, (3) необязательный порообразователь, (4) необязательный катализатор и (5) несиликоновое поверхностно-активное вещество. Полимеры, которые могут быть получены из композиций настоящего изобретения, включают, но не ограничиваются этим, полиуретаны, полиизоцианаты, модифицированные полиуретанами полиизоцианаты, полимочевины и тому подобное. Такие полимеры могут быть эластомерами, жесткими вспененными материалами или эластичными вспененными материалами. Все такие материалы могут быть приготовлены реакцией полиизоцианата с содержащим активный водород материалом, необязательно в присутствии порообразователя.

В полимерных композициях поверхностно-активные вещества часто являются компонентами, имеющими решающее значение. Несиликоновые поверхностно-активные вещества по настоящему изобретению могут выполнять по меньшей мере две важные функции. Поверхностно-активное вещество способно проявлять действие, обеспечивающее совместимость полиизоцианата с другими компонентами композиции. Это особенно важно во вспененных композициях, в которых необходимы поры малого размера, такие, например, как в случае вспененных материалов для бытовых электроприборов, где этот вспененный материал может выполнять теплоизоляционную функцию. Действие поверхностно-активного вещества состоит в том, чтобы обеспечить тщательное смешение полиизоцианата и других компонентов композиции с порообразователем, в особенности распределение по всей реакционной смеси так, что в пене образуются очень мелкие пузырьки, которые создают однородную пену.

Поверхностно-активные вещества могут также стабилизировать пену. Это особенно важно в областях применения жестких вспененных материалов. По мере образования пены в реакционной смеси она подвергается дестабилизации еще до того,

RU 2146267 C1

RU 2146267 C1

как молекулярная масса полимера становится достаточной для того, чтобы поддерживать пену. В нестабилизированных композициях пузырьки пены способны разрушаться и выделять газы, которые предназначены для придания вспененному материалу теплоизоляционных свойств. Кроме того, вес поднимающейся, формирующейся пены может нарастать слишком быстро, вызывая разрушение нестабилизированных пен из таких композиций под их собственным весом. При стабилизации пены несиликоновые поверхностно-активные вещества настоящего изобретения способны проявлять действие, предотвращающее разрушение пузырьков пены. Такие поверхностно-активные вещества способны также придавать пене некоторую стабильность размеров до того момента, пока молекулярная масса образующегося полимера не станет достаточной для самоподдержания материала.

Поверхностно-активные вещества настоящего изобретения - не на силиконовой основе. Поверхностно-активными веществами по настоящему изобретению служат простые полиэфиры, содержащие от примерно 10 до примерно 90 вес.% оксиэтиленовых звеньев и от примерно 10 до примерно 90 вес.% оксиалкиленовых звеньев, включающих по меньшей мере по 4 углеродных атома. Такой весовой процентный расчет производят, не принимая во внимание вес инициатора. Предпочтительное весовое соотношение между оксиэтиленовыми звеньями и другими оксиалкиленовыми звеньями в поверхностно-активном веществе составляет от примерно 1:4 до примерно 4:1. Более предпочтительное весовое соотношение между оксиэтиленовыми звеньями и другими оксиалкиленовыми звеньями в поверхностно-активном веществе равно от примерно 1:3 до примерно 3:1. Тем не менее еще более предпочтительное весовое соотношение между оксиэтиленовыми звеньями и другими оксиалкиленовыми звеньями в поверхностно-активном веществе равно от примерно 1: 2 до примерно 2:1. Наиболее предпочтительное весовое соотношение между оксиэтиленовыми звеньями и другими оксиалкиленовыми звеньями в поверхностно-активном веществе составляет от примерно 1,5:2,0 до 2,0: 1,5.

Полиэфирные поверхностно-активные вещества по настоящему изобретению практически свободны от оксипропиленовых звеньев. Введение оксипропиленовых звеньев в главную молекулярную цепь полиэфирных поверхностно-активных веществ по настоящему изобретению может существенно ухудшить их поверхностно-активные свойства. Предпочтительные полиэфирные поверхностно-активные вещества настоящего изобретения включают менее 10 вес. % оксипропиленовых звеньев, более предпочтительно менее 5 вес.% оксипропиленовых звеньев, еще более предпочтительно менее 1 вес.% оксипропиленовых звеньев, а наиболее предпочтительно вообще без оксипропиленовых звеньев.

Молекулярная масса несиликоновых полиэфирных поверхностно-активных веществ настоящего изобретения составляет от примерно 750 до примерно 11000. Их предпочтительная молекулярная масса равна от примерно 1000 до примерно 8000, а более предпочтительная молекулярная масса составляет от примерно 2000 до примерно 7000. Номинальная функциональность таких несиликоновых поверхностно-активных веществ равна от примерно 1 до примерно 8, предпочтительно от примерно 2 до примерно 4, а наиболее предпочтительно от примерно 2 до примерно 3.

Несиликоновые поверхностно-активные вещества настоящего изобретения получают с использованием окиси этилена и по меньшей мере одной другой окиси алкилена, содержащей не менее 4 углеродных атомов. Предпочтительная другая окись алкилена содержит от 4 до примерно 8 углеродных атомов, более предпочтительно от 4 до примерно 6 углеродных атомов. Наиболее предпочтительная другая окись алкилена, используемая для получения несиликоновых поверхностно-активных веществ настоящего изобретения, представляет собой окись бутилена.

Существует несколько путей получения несиликоновых поверхностно-активных веществ настоящего изобретения. В одном варианте поверхностно-активные вещества настоящего изобретения готовят получением полибутиленоксидного простого полиэфира сочетанием пропиленгликолевого инициатора с окисью бутилена в присутствии основного катализатора. Затем блок-сополимер готовят сочетанием окиси полибутилена с окисью этилена в присутствии основного катализатора, получая этиленоксидбутиленоксидный блок-полиэфир. В другом варианте поверхностно-активные вещества настоящего изобретения можно готовить получением вначале полиэтиленоксидного полиэфира и затем получением блок-сополимера сочетанием полиэтиленоксида с окисью бутилена в присутствии основного катализатора. Блок-сополимеры могут быть использованы для получения полиэфиров с относительно низкими молекулярными массами, но может оказаться желательным введение некоторого уровня неупорядоченности для получения полиэфиров, молекулярные массы которых превышают приблизительно 2000. Так, например, в другом варианте поверхностно-активное вещество настоящего изобретения может быть получено получением вначале полибутиленоксида, как описано выше, а затем сочетанием полибутиленоксида со смесью исходных окиси этилена с окисью бутилена в присутствии основного катализатора.

Номинальная функциональность несиликоновых поверхностно-активных веществ настоящего изобретения может составлять от примерно 1 до примерно 8. Хотя поверхностно-активные вещества настоящего изобретения могут быть получены любым путем, который известен как полезный для получения простых полиэфиров, обычно их готовят сочетанием инициатора с окисью алкилена в присутствии основного катализатора. Выбор инициатора имеет важное значение при определении номинальной функциональности образующегося поверхностно-активного вещества. Так, например, в качестве инициатора для получения поверхностно-активного вещества,

RU 2146267 C1

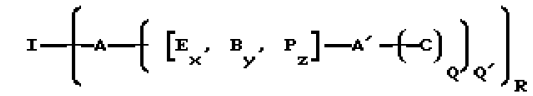
RU 2146267 C1

обладающего номинальной функциональностью 1, можно использовать метанол. Для получения поверхностно-активного вещества, обладающего высокой номинальной функциональностью, равной 8, можно использовать сахарозу. Можно также применять смеси инициаторов.

Несиликоновым поверхностно-активным веществам настоящего изобретения особые свойства можно придать тщательным выбором инициаторов. Так, например, в качестве инициатора можно использовать этилендиамин. Для получения поверхностно-активных веществ, обладающих каталитическими свойствами, можно также использовать другие инициаторы, включающие каталитические группы. Инициаторы, полезные для осуществления настоящего изобретения, включают те, что обычно применяют для получения полиэфирполиолов, такие как алканоламины, спирты, амины и тому подобное. Такие инициаторы охватывают, но ими не ограничиваются, 2-аминоэтанол, этиленгликоль, пропиленгликоль, 1,3-дигидроксипропан, 1,4-дигидроксибутан и 1,6-дигидроксигексан, глицерин, 1,2,4-тригидроксибутан, 1,2,6-тригидроксигексан, 1,1,1-триметилолэтан, 1,1,1-триметилолпропан, пентаэритрит, поликапролактон, ксилит, арабит, сорбит, маннит, этилендиамин, глицерин, аммиак, 1,2,3,4-тетрагидроксибутан, фруктозу, сахарозу и тому подобное.

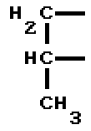
Поверхностно-активные вещества настоящего изобретения могут содержать по меньшей мере по одной или большее число гидроксильных или аминовых функциональных групп. Их как таковые можно вводить в форполимеры или блокировать с аминовыми или способными вступать во взаимодействие с гидроксилом материалами. Так, например, поверхностно-активные вещества настоящего изобретения можно вводить в форполимер с концевыми изоцианатными группами реакцией поверхностно-активного вещества со стехиометрическим избытком полиизоцианата. Подобным же образом их можно блокировать, например, с низкомолекулярными галоидалканами, гидридами органических кислот и тому подобным. Предпочтительный блокирующий материал не включает способной вступать во взаимодействие с полиизоцианатом группы. Блокирование с соединениями, в результате которого образуется поверхностно-активное вещество, не вступающее во взаимодействие с полиизоцианатом, позволяет смешивать поверхностно-активное вещество с полиизоцианатами без реакции в тех случаях, когда такое смешение желательно. Блокирование достигается смешением несиликонового поверхностно-активного вещества с блокирующим соединением в реакционных условиях, достаточных для взаимодействия блокирующего соединения с аминовой или гидроксильной группой несиликонового полиэфирного поверхностно-активного вещества.

Блокированные полиэфирные поверхностно-активные вещества настоящего изобретения отвечают нижеследующей общей формуле:

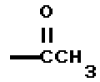


,

где I обозначает не способный вступать во взаимодействие с алкоксилом фрагмент инициатора; каждый из A и A' независимо от другого обозначает O, N или NH; E обозначает оксиэтиленовую группу; B обозначает оксибутиленовую группу; P обозначает оксипропиленовую группу; X и Y обозначают такие величины, что соотношение X:Y равно от 1:4 до 4:1; Z обозначает такую величину, что общий вес оксипропиленовых звеньев составляет менее 10% от объединенного веса оксиэтиленовых звеньев и оксибутиленовых звеньев; R обозначает число от 1 до 8 в зависимости от функциональности инициатора; каждый из Q и Q' независимо от другого обозначает 1, если A или A' обозначает O или NH, и каждый из Q и Q' обозначает 2, если A или A' обозначает N; общая молекулярная масса соединения составляет от 750 до 11000; C обозначает остаток блокирующего соединения; а E и B практически находятся в блоках. Так, например, когда полиэфир готовят с использованием пропиленгликолевого инициатора, при соотношении оксиэтилена и оксибутилена 1:1, и блокируют с уксусным ангидридом, A и A' обозначают O; соотношение X и Y составляет 1:1; Z равно O; каждый из Q и Q' обозначает 1; R обозначает 2; I отвечает формуле



а C отвечает формуле



Один из вариантов настоящего изобретения составляет полимер, образующийся в результате взаимодействия полиизоцианата с полифункциональным, содержащим активный водород материалом. Полиизоцианатный компонент может быть с успехом выбран из органических полиизоцианатов, модифицированных полиизоцианатов, форполимеров на изоцианатной основе и их смесей. Они могут включать алифатические и циклоалифатические изоцинаты, но ароматические и в особенности полифункциональные ароматические изоцианаты предпочтительнее. Предпочтительным являются 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианаты и соответствующие изомерные смеси; 4,4'-, 2,4'- и 2,2'-дифенилметандиизоцианаты и соответствующие изомерные смеси; смеси 4,4'-, 2,4'- и 2,2'-дифенилметандиизоцианатов и полифенилполиметиленполиизоцианатов ПМДИ; а также смеси ПМДИ и толуилендиизоцианатов. Для получения в соответствии с настоящим изобретением полезны, кроме того, алифатические и циклоалифатические изоцианатные соединения, такие как

RU 2146267 C1

RU 2146267 C1

1,6-гексаметилендиизоцианат; 1-изоцианато-3,5,5-триметил-1,3-изоцианатом етилциклогексан; 2,4- и 2,6-гексагидротолуилендиизоцианат, а также соответствующие изомерные смеси; 4,4'-, 2,2'- и 2,4'-дициклогексилметандиизоцианат, а также соответствующие изомерные смеси.

Кроме того, в качестве полиизоцианатного компонента выгодно использовать так называемые модифицированные полифункциональные изоцианаты, то есть продукты, которые получают проведением химических реакций вышеприведенных диизоцианатов и/или полиизоцианатов. Примерами служат содержащие полиизоцианаты сложные эфиры, мочевины, биуреты, аллофанаты и, предпочтительнее, карбодиимиды и/или уретонимины; содержащие изоциануратную и/или уретановую группу диизоцианаты и полиизоцианаты. Могут быть также использованы жидкие полиизоцианаты, включающие карбодиимидные группы, уретониминовые группы и/или изоциануратные кольца, содержание изоцианатных групп (NCO) у которых составляет от 10 до 40 вес.%, более предпочтительно от 10 до 35 вес.%. Они включают, например, полиизоцианаты на основе 4,4'-, 2,4'- и/или 2,2'-дифенилметандиизоцианата и соответствующих изомерных смесей, 2,4- и/или 2,6-толуилендиизоцианата и соответствующих изомерных смесей, 4,4'-, 2,4'- и 2,2'-дифенилметандиизоцианата и соответствующих изомерных смесей; смеси дифенилметандиизоцианатов и ПМДИ, смеси толуилендиизоцианатов и ПМДИ и/или дифенилметандиизоцианаты.

Приемлемы также форполимеры, содержание NCO у которых составляет от 5 до 40 вес. %, более предпочтительно от 15 до 30 вес.%. Эти форполимеры готовят реакцией полиизоцианатов с материалами, к которым относятся низкомолекулярные диолы, триолы, но их можно также получать с использованием поливалентных, содержащих активный водород соединений, таких как ди- и триамины, ди- и тритиолы. Отдельными примерами являются ароматические полиизоцианаты, включающие уретановые группы, предпочтительно с содержанием NCO от примерно 5 до примерно 40 вес.%, более предпочтительно от примерно 20 до 35 вес.%, полученные реакцией диизоцианатов и/или полиизоцианатов, например, с низкомолекулярными диолами, триолами, оксиалкиленгликолями, диоксиалкиленгликолями или полиоксиалкиленгликолями, молекулярная масса которых составляет до приблизительно 800. Эти полиолы можно использовать индивидуально или в смесях в виде ди- и/или полиоксиалкиленгликолей. Так, например, можно применять диэтиленгликоли, дипропиленгликоли, полиоксиэтиленгликоли, полиоксипропиленгликоли и полиоксипропиленполиоксиэтиленгликоли.

При осуществлении настоящего изобретения особенно полезными являются (I) полиизоцианаты с содержанием NCO от 8 до 40 вес.%, включающие карбодиимидные группы и/или уретановые группы, из 4,4'-дифенилметандиизоцианата или смеси 4,4'- и 2,4'-дифенилметандиизоцианатов; (II) форполимеры, включающие NCOгруппы, содержание NCOгрупп у которых составляет от 20 до 35 вес.% от общего веса форполимера, полученные взаимодействием полиоксиалкиленгликолей, предпочтительная функциональность которых равна от 2 до 4, а молекулярная масса составляет от примерно 800 до примерно 15000, с 4,4'-дифенилметандиизоцианатом или смесью 4,4'- и 2,4'-дифенилметандиизоцианатов и смесями (I) и (II); и (III) 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианаты и соответствующие изомерные смеси. Можно также использовать ПМДИ в любой из его форм, который является предпочтительным. В этом случае его предпочтительная эквивалентная масса находится в диапазоне от примерно 125 до примерно 3000, более предпочтительно от примерно 150 до примерно 175, а средняя функциональность превышает приблизительно 2. Более предпочтительна средняя функциональность от примерно 2,0 до примерно 3,5. Предпочтительная вязкость полиизоцианатного компонента составляет от примерно 25 до примерно 5000 сантипуаз (сПз) (от 0,025 до примерно 5 Па•с), но благодаря простоте переработки предпочтительны величины от примерно 100 до примерно 1000 сПз для 25°С (от 0,1 до 1 Па•с). В тех случаях, когда выбирают другие полиизоцианатные компоненты, предпочтительны аналогичные показатели вязкости.

При получении полимеров настоящего изобретения компонент "А" (который включает полиизоцианат) смешивают с компонентом "Б", который представляет собой содержащее активный водород соединение. В качестве компонента "Б" могут быть использованы содержащие активный водород соединения, либо аналогичные тем, что применяли при получении форполимера компонента "А", если компонентом А является форполимер, либо другие соединения. Наиболее часто используемые содержащие активный водород соединения представляют собой те соединения, что включают по меньшей мере по две гидроксильные группы. Здесь эти соединения называют полиолами. Представители подходящих полиолов являются общеизвестными, они описаны в таких публикациях, как High Poiymers, том XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", авторы Saunders и Frisch, Interscience Publishers, Нью-Йорк, том I, сс. 32-42, 44-54 (1962) и том II сс. 5-6, 198-199 (1964); Organic Polymer Chemistry, авторы K.J.Saunders, Chapman и Hall, Лондон, сс. 323-525 (1973) и Developments in Polyurethanes, том I, J. M.Burst, ed. Applied Science Publishers, сс. 1-76 (1978). Однако при осуществлении способа настоящего изобретения можно использовать любое содержащее активный водород соединение. Примеры таких материалов включают те, что выбраны из нижеследующих классов соединений индивидуально или в виде смеси: (а) алкиленоксидные аддукты полигидроксиалканов; (б) алкиленоксидные аддукты нередуцирующих сахаров и производных сахаров; (в) алкиленоксидные аддукты фосфорных и полифосфорных кислот и (г) алкиленоксидные аддукты полифенолов. Полиолы этих типов здесь

RU 2146267 C1

RU 2146267 C1

называют "базовыми полиолами". Примерами алкиленоксидных аддуктов полигидроксиалканов, которые могут быть с этой целью использованы, служат аддукты этиленгликоля, пропиленгликоля, 1,3-дигидроксипропана, 1,4-дигидроксибутана, 1,6-дигидроксигексана, глицерина, 1,2,4-тригидроксибутана, 1,2,6-тригидроксигексана, 1,1,1-триметилолметана, 1,1,1-триметилолпропана, пентаэритрита, поликапролактона, ксилита, арабита, сорбита, маннита и тому подобного. Среди них предпочтительными алкиленоксидными аддуктами полигидроксиалканов являются этиленоксидные аддукты тригидроксиалканов. Другие полезные аддукты включают этилендиамин, глицерин, аммиак, 1,2,3,4-тетрагидроксибутан, фруктозу и сахарозу.

Предпочтительны также поли-(оксипропилен)-гликоли, триолы, тетролы и гексолы, а также любые из тех, что блокируют с этиленоксидом. Эти полиолы включают также поли-(оксипропиленоксиэтилен)-полиолы. Предпочтительное содержание оксиэтиленовых звеньев должно составлять менее приблизительно 80 вес. % от общего веса, более предпочтительно менее примерно 40 вес.%. Когда используют окись этилена, ее можно вводить любым путем вдоль полимерной цепи, например в виде внутренних блоков, концевых блоков, неупорядоченно размещенных блоков или в виде любого их сочетания.

Для осуществления настоящего изобретения пригодны также полиамины, ароматические полиэфирполиолы, алифатические полиэфирполиолы, полиолы с концевыми аминовыми группами, полимеркаптаны и другие вступающие во взаимодействие с изоцианатами соединения. Для использования при осуществлении настоящего изобретения особенно предпочтительны содержащие активный водород продукты полиприсоединения полиизоцианата (ППП). ПППИсоединения обычно представляют собой продукты взаимодействия ТДИ и триэтаноламина. Описание способа получения ПППИсоединений можно найти, например, в американском патенте 4374209, выданном на имя Rowlands.

Другим предпочтительным классом полиолов являются "сополимерные полиолы", которые представляют собой содержащие базовые полиолы, устойчиво диспергированные полимеры, такие как акрилонитрил-стирольные сополимеры. Такие сополимерные полиолы могут быть получены из реакционных смесей, содержащих разнообразие других материалов, включая, например, катализаторы, такие как азо-бисизобутиронитрил; сополимерные полиоловые стабилизаторы и регуляторы степени полимеризации, такие как изопропанол.

Полимерные вспененные материалы по настоящему изобретению готовят с использованием порообразователей. Реакцию полиизоцианатов настоящего изобретения с содержащими активный водород соединениями рекомендуется проводить в присутствии порообразователя. При практическом выполнении настоящего изобретения приемлем для использования любой порообразователь или их смесь. Подходящие порообразователи включают неорганические порообразователи, такие как вода, органические порообразователи, которые летучи при реакционных температурах, и растворенные инертные газы. Подходящие органические порообразователи включают ацетон; этилацетат; метанол; этанол; галоидзамещенные алканы, такие как хлористый метилен, хлороформ, этилиденхлорид, трихлорфторметан, 1,1-дихлор-1-фторэтан, 1,1,1,2-тетрафторэтан, хлордифторметан, дихлордифторметан и тому подобное; бутан; пентан; гексан; гептан; диэтиловый эфир и тому подобное. В качестве порообразователей могут быть также использованы газы, инертные в отношении исходных компонентов, такие как азот, воздух, углекислый газ и тому подобное. Кроме того, можно применять такие соединения, как азиды, которые при подходящей температуре разлагаются, образуя газы, такие как азот. Предпочтительными порообразователями являются соединения, которые кипят в интервале между приблизительно -50 и 100 °С, более предпочтительно между примерно -40 и 50°С.

Количество используемого порообразователя для осуществления изобретения решающего значения не имеет, но в предпочтительном варианте его должно быть достаточно для вспенивания реакционной смеси. Это количество варьируется в зависимости от таких факторов, как желаемая плотность вспененного продукта.

Для практического выполнения изобретения полезным порообразователем является вода. Помимо выделения газообразной двуокиси углерода для вспенивания вода быстро вступает во взаимодействие с полиизоцианатными компонентами, таким образом на ранней стадии сообщая полимеру прочность, необходимую для удержания газа. Обычно в случае использования воды она содержится в количествах от примерно 0,4 до примерно 8 вес.% от общего веса содержащих активный водород композиций или компонента Б. В сочетании с водой могут быть использованы другие порообразователи.

Рамки настоящего изобретения охватывают такие полимеры, как полиуретаны, полиизоцианураты и полимочевины. Полимочевиновые композиции часто могут быть самокатализирующими. Полиуретановые и полиизоциануратные вспенивающиеся композиции обычно включают катализатор. При осуществлении настоящего изобретения приемлемо использовать полиуретановые катализаторы. Такой катализатор предпочтительно вводить в композицию в количестве, приемлемом для повышения скорости взаимодействия между изоцианатными группами композиции настоящего изобретения и гидроксилсодержащими реакционноспособными компонентами. Хотя известно, что с этой целью могут быть

RU 2146267 C1

RU 2146267 C1

использовано широкое разнообразие материалов, наиболее часто применяемыми и предпочтительными катализаторами являются третичные аминовые катализаторы и оловоорганические катализаторы.

Примеры третичных аминовых катализаторов включают, в частности, триэтилендиамин, пентаметилдиэтилентриамин, N-метилморфолин, N-этилморфолин, диэтилэтаноламин, N,N-диметилциклогексиламин, диметилэтаноламин, N-кокоморфолин, 1-метил-4-диметиламиноэтилпиперазин, 3-метокси-N-диметилпропиламин, N,N-диэтил-3-диэтиламинопропиламин, диметилбензоиламин и тому подобное. Третичные аминовые катализаторы предпочтительно применять в количестве от примерно 0,01 до примерно 5 вес.% полиоловой композиции.

Примеры оловоорганических катализаторов включают диметилоловодилаурат, дибутилоловодилаурат, диоктилоловодилаурат, октоат двухвалентного олова и тому подобное. К другим примерам эффективных катализаторов относятся, в частности, те, что указаны в американском патенте N 2846408. Оловоорганический катализатор предпочтительно применять в количестве от примерно 0,001 до примерно 0,5 вес.% от полиоловой композиции.

Катализаторы, подходящие для использования при осуществлении настоящего изобретения, включают те, которые катализируют образование изоцианатов, такие как упоминаемые в работе Saunders и Frisch в Polyurethanes, Chemistry and Technology в 1 High Poiymers, том XVI, сс. 94-97 (1962). Такие катализаторы называют здесь катализаторами тримеризации. Примеры этих катализаторов включают алифатические и ароматические третичные аминовые катализаторы, металлоорганические соединения, соли щелочных металлов карбоновых кислот, фенолы и симметричные триазиновые производные. Предпочтительными катализаторами являются калиевые соли карбоновых кислот, такие как октоат калия и калиевая соль 2-этилгексановой кислоты, и третичные амины, такие как, например, 2,4,6-трис-(диметиламинометил)-фенол.

При осуществлении настоящего изобретения могут быть использованы также наполнители и добавки. Наполнители обычно представляют собой неорганические материалы, которые могут быть использованы взамен более дорогостоящих органических компонентов и иногда улучшают некоторые физические свойства. Так, например, в состав композиций по настоящему изобретению можно вводить толченое стекло, стекловолокно, каолины и тому подобное. Добавки обычно представляют собой материалы, добавляемые в полимерную композицию для улучшения конкретно определенного свойства. Так, например, в состав композиций по настоящему изобретению можно вводить все такие добавки, как средства, сообщающие электропроводность, антипирены, пигменты и тому подобное. При выполнении настоящего изобретения можно использовать любой наполнитель или добавку, которая известна любому специалисту в данной области техники как полезная при получении вспененных полимерных материалов.

Поверхностно-активные вещества настоящего изобретения могут быть использованы при получении полиуретановых полимеров. В двухкомпонентных (А и Б) полиуретановых полимерных композициях неблокированные несиликоновые поверхностно-активные вещества можно вводить в компонент Б, где они обычно стабильны. По другому варианту неблокированные несиликоновые поверхностно-активные вещества настоящего изобретения можно вводить в компонент А, когда их можно использовать для получения форполимера. Блокированные поверхностно-активные вещества настоящего изобретения можно вводить либо в компонент А, либо в компонент Б. Там, где это приемлемо, при получении поверхностно-активного вещества, которое может быть использовано для получения форполимера компонента Б, можно применять блокирующее соединение, содержащее способную вступать во взаимодействие с активным водородом группу. В случае трехкомпонентных полиуретановых композиций, где 3-им или компонентом "В" является катализатор, можно также вводить все количество или часть несиликонового поверхностно-активного вещества настоящего изобретения.

Поверхностно-активные вещества настоящего изобретения вводят в полиуретановые композиции в концентрации, приемлемой для придания желаемых свойств стабильности вспененному материалу и совместимости компонентов реакционной смеси. Вследствие колебаний в широком диапазоне весовых соотношений компонентов полиуретановой композиции в технике приготовления полиуретанов содержание поверхностно-активного вещества принято выражать в частях этого поверхностно-активного вещества на 100 частей полиола в Б-компоненте композиции. Принимая во внимание цели настоящего изобретения, концентрацию несиликоновых поверхностно-активных веществ настоящего изобретения в полиуретановых композициях следует измерять в частях поверхностно-активного вещества на 100 частей содержащих активный водород соединений в компоненте Б без учета поверхностно-активных веществ. В предпочтительном варианте несиликоновые поверхностно-активные вещества настоящего изобретения содержатся в реакционной смеси в концентрации от примерно 0,25 до примерно 20 ч. на 100 ч. содержащих активный водород соединений, более предпочтительно от примерно 0,5 до примерно 10 ч. на 100 ч. содержащих активный водород соединений, а еще более предпочтительно от примерно 1 до примерно 5 ч. на 100 ч. содержащих активный водород соединений.

Для иллюстрации существа настоящего изобретения предусмотрены нижеследующие примеры. Эти примеры не предназначены для ограничений рамок настоящего изобретения, поэтому их нельзя таким образом

RU 2146267 C1

RU 2146267 C1

интерпретировать. Во всех случаях, за исключением специально оговоренных, количества выражены в весовых частях или весовых процентах.

Пример 1. Несиликоновое поверхностно-активное вещество готовят загрузкой в реакционный сосуд с закрытой системой 656 г 1,2-пропиленгликоля, содержащего приблизительно 6% гидроокиси калия. Реактор герметизируют и нагревают до 130°С. В реактор 5645 г 1,2-бутиленоксида вводят со скоростью, достаточной для того, чтобы избежать превышения избыточного давления 70 фунтов/кв.дюйм (482,6 кПа), и пока последующие падения давления не составят менее 0,5 фунта/кв. дюйм (3,4 кПа) в час. Из реактора удаляют 3767 г этого промежуточного материала. Затем в реактор вводят 597 г окиси этилена. После стабилизации падения давления полиэфирное поверхностно-активное вещество анализируют. Молекулярная масса полученного полиэфирного поверхностно-активного вещества составляет приблизительно 902, весовое процентное содержание оксибутиленовых групп (в дальнейшем БО) - 72,5, весовое процентное содержание оксиэтиленовых групп (в дальнейшем ЭО) - 19,1, а номинальная функциональность - 2.

Полимерный вспененный материал готовят смешением композиции, приведенной в таблице 1, вначале путем тщательного смешения полиола, катализатора, поверхностно-активного вещества и порообразователя в пластмассовой чашке. Затем в эту чашку добавляют ПМДИ и смесь перемешивают со скоростью 1500 об. /мин с использованием 4-дюймовой (10,2 см) мешалки, закрепленной на сверлильном станке. Полимеризующуюся смесь выливают в коробчатую форму размерами 14 дюймов х 14 дюймов х 14 дюймов (35,6 см х 35,6 см х 35,6 см) и оставляют подниматься. Определяют физические свойства и реакционный профиль полимерной пены и данные сводят в таблицу 2.

Пример 2. Полимерную пену готовят и испытывают практически идентично изложенному в примере 1, за исключением того, что молекулярная масса используемого полиэфирного поверхностно-активного вещества составляет 1836, весовое процентное содержание БО - 53,2, весовое процентное содержание ЭО - 42,6, а номинальная функциональность - 2. Определяют физические свойства и реакционный профиль этой полимерной пены и данные сводят в таблицу 2.

Пример 3. Полимерную пену готовят и испытывают практически идентично изложенному в примере 1, за исключением того, что молекулярная масса используемого полиэфирного поверхностно-активного вещества, полученного с применением триэтиленгликольмонометилового эфира, составляет 1428, весовое процентное содержание БО - 44,6, весовое процентное содержание ЭО - 50,0, а номинальная функциональность - 2. Определяют физические свойства и реакционный профиль этой полимерной пены и данные сводят в таблицу 2.

Сравнительный пример 4. Полимерную пену готовят и испытывают практически идентично изложенному в примере 1, за исключением того, что используют известное поверхностно-активное вещество на силиконовой основе. Определяют физические свойства и реакционный профиль этой полимерной пены и данные сводят в таблицу 2.

Пример 5. Полимерную пену готовят и испытывают практически идентично изложенному в примере 1, за исключением того, что используют композицию, представленную в таблице 3.

Молекулярная масса полиэфирного поверхностно-активного вещества составляет 902, весовое процентное содержание БО - 72,5, весовое процентное содержание ЭО - 19,1, а номинальная функциональность - 2. Определяют физические свойства и реакционный профиль этой полимерной пены и данные сводят в таблицу 4.

Пример 6. Полимерную пену готовят и испытывают практически идентично изложенному в примере 5, за исключением того, что молекулярная масса используемого полиэфирного поверхностно-активного вещества составляет 1836, весовое процентное содержание БО - 53,2, весовое процентное содержание ЭО - 42,6, а номинальная функциональность - 2. Определяют физические свойства и реакционный профиль этой полимерной пены и данные сводят в таблицу 4.

Пример 7. Полимерную пену готовят и испытывают практически идентично изложенному в примере 5, за исключением того, что молекулярная масса используемого полиэфирного поверхностно-активного вещества, полученного с применением триэтиленгликольмонометилового эфира, составляет 1428, весовое процентное содержание БО - 44,6, весовое процентное содержание ЭО - 50,0, а номинальная функциональность - 2. Определяют физические свойства и реакционный профиль этой полимерной пены и данные сводят в таблицу 4.

Сравнительный пример 8. Полимерную пену готовят и испытывают практически идентично изложенному в примере 5, за исключением того, что используют известное поверхностно-активное вещество на силиконовой основе. Определяют физические свойства и реакционный профиль этой полимерной пены и данные сводят в таблицу 4.

Пример 9. Полимерную пену готовят и испытывают практически идентично изложенному в примере 1, за исключением того, что используют композицию, представленную в таблице 5. Молекулярная масса полиэфирного поверхностно-активного вещества, полученного с применением ЭОаддукта метанола (отвечающего формуле $MeOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$), составляет 1550, весовое процентное содержание БО - 33,4, весовое процентное содержание ЭО - 56,1, а номинальная функциональность - 1. Определяют физические свойства и реакционный профиль этой полимерной пены и данные сводят в таблицу 6.

Сравнительный пример 10. Полимерную пену готовят и испытывают практически идентично изложенному в примере 9, за исключением того, что используют известное

RU 2146267 C1

RU 2146267 C1

поверхностно-активное вещество на силиконовой основе. Определяют физические свойства и реакционный профиль этой полимерной пены и данные сводят в таблицу 6.

Пример 11. Полимерную пену готовят практически идентично изложенному в примере 1, за исключением того, что используют композицию, представленную в таблице 7. Молекулярная масса полиэфирного поверхностно-активного вещества, полученного с применением пропиленгликоля, составляет приблизительно 6800, весовое процентное содержание БО - 60,6, весовое процентное содержание ЭО - 38,3, а номинальная функциональность - 2. Качество вспененного материала определяют визуальным изучением этого вспененного материала. Если вспененный материал характеризуется малым размером пор и не обладает чрезмерной рыхлостью, он проходит испытание вспененного материала на качество, на что указывает в таблице 7 знак "+".

Пример 12. Полимерную пену готовят и испытывают практически идентично изложенному в примере 11, за исключением того, что молекулярная масса поверхностно-активного вещества составляет приблизительно 4595, весовое процентное содержание БО - 78,9, весовое процентное содержание ЭО - 19,6, а номинальная функциональность - 2. Результаты испытания вспененного материала приведены в таблице 7.

Сравнительный пример 13. Полимерную пену готовят и испытывают практически идентично изложенному в примере 11, за исключением того, что поверхностно-активное вещество представляет собой известное силиконовое поверхностно-активное вещество. Результаты испытания вспененного материала приведены в таблице 7.

Сравнительный пример 14. Полимерную пену готовят практически идентично изложенному в примере 11, за исключением того, что при этом не используют никакого поверхностно-активного вещества. Вспененный материал подвергают испытанию на качество, которого он не проходит.

Сравнительный пример 15. Полимерную пену готовят практически идентично изложенному в примере 11, за исключением того, что используют этиленоксид-пропиленоксидное полиэфирное поверхностно-активное вещество. Молекулярная масса поверхностно-активного вещества составляет приблизительно 6600, весовое процентное содержание пропиленоксида - 44,4, весовое процентное содержание ЭО - 52, а номинальная функциональность - 2. Вспененный материал подвергают испытанию на качество, которого он не проходит.

Пример 16. Блокированное несиликоновое полиэфирное поверхностно-активное вещество готовят по способу, в котором предусмотрены нижеследующие стадии:

1) 1013,2 г бутиленоксид-этиленоксидного блокполиэфирного поверхностно-активного вещества, полученного с использованием пропиленгликоля, молекулярная масса которого составляет приблизительно 4600, загружают в 2-литровую 5-горлую круглодонную колбу, снабженную насадкой для вакуумной перегонки, термопарой, магнитной мешалкой, нагревательной рубашкой и впускным патрубком для азота;

2) в эту круглодонную колбу загружают 60 г уксусного ангидрида;

3) полиэфир и уксусный ангидрид в течение 30 мин при комнатной температуре продувают током азота;

4) в течение 30 мин колбу нагревают до 85 °С;

5) содержимое колбы выдерживают с обратным холодильником при 100°С в течение 2,5 ч;

6) колбу нагревают до 135°С под частичным вакуумом в течение 15 мин, причем для сведения к минимуму пульсирующего кипения в систему вводят азот;

7) температуру колбы повышают до 150°С и содержимое выдерживают под полным вакуумом до видимого прекращения отгонки;

8) колбу выдерживают под полным вакуумом и при 150°С в течение еще 15 мин;

9) далее продукт продувают азотом под давлением 90 торр (12 кПа) в течение 4 ч;

10) продукт охлаждают до комнатной температуры.

Конечный материал представляет собой прозрачный простой полиэфир, не обладающий никакой измеримой активностью активного водорода.

Примеры 17, 18 и сравнительный пример 19. Полимерный вспененный материал готовят следующим образом.

1) Полиэфирное поверхностно-активное вещество получают практически идентично изложенному в примере 1, за исключением того, что молекулярная масса такого полиэфирного поверхностно-активного вещества составляет приблизительно 4600; весовое процентное содержание БО - 86; весовое процентное содержание ЭО - 12; и для получения этого поверхностно-активного вещества применяют окись этилена, смешанную с окисью бутилена в соотношении 80:20.

2) Полиэфирное поверхностно-активное вещество стадии 1 блокируют практически идентично изложенному в примере 16.

3) Полимерную пену готовят и испытывают практически идентично изложенному в примере 1, за исключением того, что применяют блокированное поверхностно-активное вещество вышеприведенной стадии 2 и композицию, представленную в таблице 8, и часть поверхностно-активных веществ и порообразователей вначале смешивают с полиизоцианатом. Физические свойства фиксируют и сводят в таблицу 9.

Формула изобретения:

1. Композиция, содержащая активный водород, включающая полифункциональное, содержащее активный водород, соединение, необязательно порообразователь, необязательно катализатор и несиликоновое поверхностно-активное вещество, содержащее оксиалкиленовые звенья, отличающаяся тем, что в качестве поверхностно-активного вещества она содержит простой полиэфир, содержащий от примерно 10 до примерно 90 вес.% оксиэтиленовых звеньев и от примерно 10 до примерно 90 вес.% оксиалкиленовых звеньев,

RU 2146267 C1

RU 2146267 C1

включающих по меньшей мере 4 углеродных атома, и в основном свободный от оксипропиленовых звеньев, при весовом соотношении между оксиэтиленовыми звеньями и другими оксиалкиленовыми звеньями, равном от примерно 1:3 до примерно 3:1.

2. Композиция, содержащая активный водород по п.1, в которой порообразователем является вода.

3. Композиция, содержащая активный водород по п.1, в которой поверхностно-активное вещество представляет собой простой полиэфир, функциональность которого составляет от примерно 1 до примерно 8.

4. Композиция, содержащая активный водород по п.3, в которой поверхностно-активное вещество представляет собой простой полиэфир, функциональность которого составляет от примерно 2 до примерно 4.

5. Композиция, содержащая активный водород по п.4, в которой поверхностно-активное вещество представляет собой простой полиэфир, функциональность которого составляет от примерно 2 до примерно 3.

6. Композиция, содержащая активный водород по п.1, в которой поверхностно-активное вещество представляет собой простой полиэфир, включающий оксиэтиленовые звенья и оксибутиленовые звенья.

7. Композиция, содержащая активный водород по п.6, в которой поверхностно-активное вещество получают с использованием инициатора в присутствии катализатора.

8. Композиция, содержащая активный водород по п.1, в которой содержащее активный водород соединение представляет собой основной полиол.

9. Композиция, содержащая активный водород по п.1, в которой эта содержащая активный водород композиция включает силиконовое поверхностно-активное вещество.

10. Полимер, полученный из композиции, включающей полиизоцианат и содержащую активный водород композицию по п.1.

11. Полимер по п.10, где этот полимер представляет собой вспененный материал.

12. Полимер по п.10, где этот полимер представляет собой вспененный водой материал.

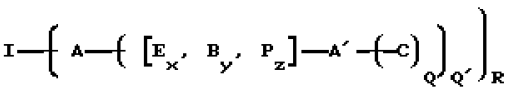
13. Полимер по п.10, где полиизоцианат выбирают из группы, включающей толуолдиизоцианат, метилендифенилдиизоцианат, полиметиленполифенилполиизоцианат, модифицированный метилендифенилдиизоцианат, метилендифенилдиизоцианатный форполимер, полиметиленполифенилполиизоцианатный форполимер и их смеси.

14. Полимер по п.13, где полиизоцианат представляет собой форполимер, полученный с использованием поверхностно-активного вещества, представляющего собой простой полиэфир, содержащий от примерно 10 до примерно 90 вес.% оксиэтиленовых звеньев и от примерно 10 до примерно 90 вес.% оксиалкиленовых звеньев, включающих по меньшей мере 4 углеродных атома, и в основном свободный от оксипропиленовых звеньев.

15. Способ получения полимера, включающий смешение полиизоцианатной композиции и композиции, содержащей активный водород, отличающийся тем, что используют композицию, содержащую активный водород, по п.1.

16. Способ получения полимерного вспененного материала из композиции, включающей полиизоцианат, полифункциональное, содержащее активный водород соединение, порообразователь, необязательный катализатор и поверхностно-активное вещество, отличающийся тем, что используют композицию, включающую несиликоновое поверхностно-активное вещество, где поверхностно-активным веществом служит простой полиэфир, содержащий от примерно 10 до примерно 90 вес. % оксиэтиленовых звеньев и от примерно 10 до примерно 90 вес.% оксиалкиленовых звеньев, включающих по меньшей мере 4 углеродных атома, и в основном свободный от оксипропиленовых звеньев, причем весовое соотношение между оксиэтиленовыми звеньями и другими оксиалкиленовыми звеньями в котором составляет от примерно 1:3 до примерно 3:1.

17. Соединение общей формулы



где I означает нереакционноспособный по отношению к алкоксилу остаток инициатора; каждый из A и A' независимо от другого означает O, N или NH; E означает оксиэтиленовую группу; B означает оксибутиленовую группу; P означает оксипропиленовую группу; x и y обозначают такие величины, что соотношение x: y равно от 1:4 до 4:1; Z означает такую величину, что общий вес оксипропиленовых звеньев составляет менее 10% от объединенного веса оксиэтиленовых звеньев и оксибутиленовых звеньев; R означает число от 1 до 8 в зависимости от функциональности инициатора; каждый из Q и Q' независимо от другого означает 1, если A или A' означает O или NH, и каждый из Q и Q' означает 2, если A или A' означает N; общая молекулярная масса соединения составляет от 750 до 11000; C означает остаток блокирующего соединения; а E и B в основном находятся в блоках.

Приоритет по пп:
17.12.96 по пп.1 - 16;
23.11.94 по п.17.

RU 2146267 C1

RU 2146267 C1

ТАБЛИЦА 1. - КОНЦЕНТРАЦИЯ В ВЕСОВЫХ ЧАСТЯХ

НОМЕР ПРИМЕРА	1	2	3	Сравнит.4*
Полиол[1]	100,0	100,0	100,0	100,0
Поверхностно-активное вещество А	1,5	--	--	--
Поверхностно-активное вещество Б	--	1,5	--	--
Поверхностно-активное вещество В	--	--	1,5	--
Известное силиконовое поверхностно-активное вещество[2]	--	--	--	1,5
Уретановый катализатор[3]	0,23	0,23	0,23	0,23
Изоцианурат-ный катализатор[4]	1,8	1,6	1,8	1,8
Порообразователь[5]	40,6	40,6	40,6	40,6
Полиизоцианат[6]	158,9	158,9	158,9	158,9

*ПРИМЕР НЕ ПО НАСТОЯЩЕМУ ИЗОБРЕТЕНИЮ

1 STEPANOL PS-2502**, который представляет собой ароматический полиэфирполиол, гидроксильное число которого составляет 250 (**STEPANOL PS-2502 является торговым наименованием фирмы Stepan Company).

2 Органосилоксанполиэфирное сополимерное поверхностно-активное вещество.

3 POLYCAT 8 представляет собой N,N-диметилциклогексиламиновый катализатор и торговое наименование фирмы Air Products and Chemicals, Inc.

4 HEXCEM 977 представляет собой калиевую соль 2-этилгексано-

RU 2146267 C1

RU 2146267 C1

вой кислоты в диэтиленгликоле и торговое наименование фирмы OM Group, Inc.

5 CFC-11 представляет собой трихлорфторметановый порообразователь.

6 ПМДИ, вязкость которого составляет 700 сПз (0,7 НС/куб.м), а изоцианатный эквивалентный вес равен примерно 139.

ТАБЛИЦА 2

НОМЕР ПРИМЕРА	1	2	3	Сравнит.4*
РЕАКЦИОННЫЙ ПРОФИЛЬ[1] Период между смешением компонентов полиуретанового пенопласта и переходом в сметанообразную массу	20	22	20	23
Время желатинизации	44	45	45	55
Время под"ема	71	76	60	73
Плотность сердцевины[2] фунты/куб.фут (кг/куб.м)	1,49/23,9	1,44/23,0	1,56/25,0	1,52/24,3
К-фактор[3]	0,129	0,124	0,122	0,128
ПРОЧНОСТЬ НА СЖАТИЕ[4] фунты/кв.дюйм /кПа Параллельно под"ему.)	27,6/190,3	24,3/167,5	31,0/213,7	34,4/237,2
Перпендикулярно под"ему(1)	14,2/97,9	14,0/96,5	16,8/115,8	16,4/113,1
Перпендикулярно под"ему(2)	14,8/102,0	14,1/97,2	16,5/113,8	15,0/103,4

*ПРИМЕР НЕ ПО НАСТОЯЩЕМУ ИЗОБРЕТЕНИЮ

RU 2146267 C1

RU 2146267 C1

1 Профиль реакционной способности может быть определен измерением времени от смешения полиизоцианата или смеси полиизоцианатов с содержащим активный водород соединением до момента наблюдаемого специфического явления образования полиуретановой или полиизоциануратной пены. Измерения пенообразующей способности включают:

а) период между смешением компонентов полиуретанового пенопласта и переходом в сметанообразную массу: время в секундах от смешения до начала пенообразования, определяемое по наблюдаемому моменту начала расширения смеси газом;

б) время желатинизации: время в секундах от смешения до момента начала образования вспенивающейся смесью "нитей", прилипающих к деревянному шпателю, который быстро вводят во вспенивающуюся смесь и удаляют из нее;

в) время под"ема: время в секундах от смешения до прекращения под"ема пены;

г) время до исчезновения отлипа: время в секундах от смешения до момента потери поверхностью пены способности прилипать.

2 ASTM-D-1622-88.

3 ASTM-C-518-85.

4 ASTM-D-1621-73.

RU 2146267 C1

RU 2146267 C1

ТАБЛИЦА 3. - КОНЦЕНТРАЦИЯ В ВЕСОВЫХ ЧАСТЯХ

НОМЕР ПРИМЕРА	5	6	7	Сравнит.8*
Полиол[1]	100,0	100,0	100,0	100,0
Поверхностно-активное вещество А	2,1	--	--	--
Поверхностно-активное вещество Б	--	2,1	--	--
Поверхностно-активное вещество В	--	--	2,1	--
Известное силиконовое поверхностно-активное вещество[2]	--	--	--	2,1
Уретановый катализатор[3]	0,20	0,20	0,20	0,20
Уретановый катализатор[4]	0,10	0,10	0,10	0,10
Изоцианурат-ный катализатор[5]	5,0	5,0	5,0	5,0
Вода	2,5	2,5	2,5	2,5
Порообразователь[6]	26,9	26,9	26,9	26,9
Полиизоцианат[7]	265,1	265,1	265,1	265,1

*ПРИМЕР НЕ ПО НАСТОЯЩЕМУ ИЗОБРЕТЕНИЮ

1 STEPANOL PS-2502**, который представляет собой ароматический полиэфирполиол, гидроксильное число которого составляет 250 (**STEPANOL PS-2502 является торговым наименованием фирмы Stepan Company).

2 Органосилоксанполиэфирное сополимерное поверхностно-активное вещество.

3 POLYCAT 8 представляет собой N,N-диметилциклогексиламино-

RU 2146267 C1

RU 2146267 C1

вый катализатор и торговое наименование фирмы Air Products and Chemicals, Inc.

4 POLYCAT 5 представляет собой пентаметилдиэтилентриаминовый катализатор и торговое наименование фирмы Air Products and Chemicals, Inc.

5 HEXCEM 977 представляет собой калиевую соль 2-этилгексановой кислоты в диэтиленгликоле и торговое наименование фирмы OM Group, Inc.

6 CFC-11 представляет собой трихлорфторметановый порообразователь.

7 ПМДИ, вязкость которого составляет 700 сПэ (0,7 НС/куб.м), а изоцианатный эквивалентный вес равен примерно 139.

ТАБЛИЦА 4

НОМЕР ПРИМЕРА	5	6	7	Сравнит.8*
РЕАКЦИОННЫЙ ПРОФИЛЬ[1] Период между смешением компонентов полиуретанового пенопласта и переходом в сметанообразную массу	21	21	21	21
Время желатинизации	72	64	58	60
Время под"ема	94	92	95	90
Плотность сердцевины[2] фунты/куб.фут (кг/куб.м)	1,72/27,6	1,66/26,6	1,69/27,1	1,72/27,6
K-фактор[3]	0,149	0,158	0,157	0,155
ПРОЧНОСТЬ НА СЖАТИЕ[4] фунты/кв.дюйм /кПа				

RU 2146267 C1

RU 2146267 C1

Параллельно под"ему.м)	25,9/178,6	25,1/173,1	26,1/180,0	37,7/259,9
Перпендикулярно под"ему(1)	16,8/115,8	16,9/116,5	17,1/117,9	17,3/119,3
Перпендикулярно под"ему(2)	15,8/108,9	15,9/109,6	16,1/111,0	16,2/111,7

*ПРИМЕР НЕ ПО НАСТОЯЩЕМУ ИЗОБРЕТЕНИЮ

1 См. примечание к таблице 2.

2 ASTM-D-1622-88.

3 ASTM-C-518-85.

4 ASTM-D-1621-73.

RU 2146267 C1

RU 2146267 C1

ТАБЛИЦА 5. - КОНЦЕНТРАЦИЯ В ВЕСОВЫХ ЧАСТЯХ

НОМЕР ПРИМЕРА	9	Сравнит.10*
Полиол[1]	100,0	100,0
Поверхностно-активное вещество Г	1,0	--
Известное силиконовое поверхностно-активное вещество[2]	1,0	2,0
Уретановый катализатор[3]	0,60	0,60
Изоциануратный катализатор[4]	2,3	2,3
Вода	1,0	1,0
Порообразователь[5]	32	32
Полиизоцианат[6]	187,5	187,5

*ПРИМЕР НЕ ПО НАСТОЯЩЕМУ ИЗОБРЕТЕНИЮ

1 STEPANOL PS-2352**, который представляет собой ароматический полиэфирдиол, гидроксильное число которого составляет 235 (**STEPANOL PS-2352 является торговым наименованием фирмы Stepan Company).

2 Органосилоксанполиэфирное сополимерное поверхностно-активное вещество.

3 POLYCAT 8 представляет собой N,N-диметилциклогексиламиновый катализатор и торговое наименование фирмы Air Products and Chemicals, Inc.

4 HEXCEM 977 представляет собой калиевую соль 2-этилгексановой кислоты в диэтиленгликоле и торговое наименование фирмы OM Group, Inc.

5 HCFC-141b представляет собой 1,1-дихлор-1-фторэтановый порообразователь.

6 ПМДИ, вязкость которого составляет 700 сПз (0,7 НС/куб.м), а изоцианатный эквивалентный вес равен примерно 139.

RU 2146267 C1

RU 2146267 C1

ТАБЛИЦА 6

НОМЕР ПРИМЕРА	9	Сравнит.10*
РЕАКЦИОННЫЙ ПРОФИЛЬ[1] Период между смешением компонентов полиуретанового пенопласта и переходом в сметанообразную массу	16	16
Время желатинизации	31	32
Время под"ема	60	60
Плотность сердцевины[2] фунты/куб.фут (кг/куб.м)	1,74/27,9	1,77/28,4
К-фактор[3]	0,148	0,149
ПРОЧНОСТЬ НА СЖАТИЕ[4] фунты/кв.дюйм/кПа Параллельно под"ему	30,7/211,7	33,0/227,5
Перпендикулярно под"ему(1)	14,8/102,2	13,9/96,0
Перпендикулярно под"ему(2)	14,8/102,0	13,8/95,1
ИСПЫТАНИЕ НА ГОРЮЧЕСТЬ[5] Выделение дыма	665	765
Выделение теплоты	190	186
Потери веса в процентах	33,7	38,3

*ПРИМЕР НЕ ПО НАСТОЯЩЕМУ ИЗОБРЕТЕНИЮ

1 См. примечание к таблице 2.

2 ASTM-D-1822-88.

3 ASTM-C-518-85.

4 ASTM-D-1621-73.

5 ASTM-E-906-83.

ТАБЛИЦА 7. - КОНЦЕНТРАЦИЯ В ВЕСОВЫХ ЧАСТЯХ

НОМЕР ПРИМЕРА	11	12	Сравнит.13*
Полиол[1]	100	100	100
Поверхностно-активное вещество Д	1,0	--	--
Поверхностно-активное вещество Е	--	1,5	--
Известное силиконовое по-			

RU 2146267 C1

RU 2146267 C1

верхностно-активное вещество[2]	--	--	2,0
Уретановый катализатор[3]	2,85	2,85	2,85
Изоциануратный катализатор[4]	2,5	2,5	2,5
Вода	3,7	3,7	3,7
Порообразователь[5]	21	21	21
Полиизоцианат[6]	176,0	176,0	176,0
Качество вспененного материала[7]	+	+	+
Плотность сердцевины[8] фунты/куб.фут (кг/куб.м)	1,32/21,2	1,32/21,2	1,32/21,2

*ПРИМЕР НЕ ПО НАСТОЯЩЕМУ ИЗОБРЕТЕНИЮ

1 Полиэфирполиол, функциональность которого составляет приблизительно 3,9, а эквивалентный вес гидроксильных групп - 145,2.

2 Органосилоксанполиэфирное сополимерное поверхностно-активное вещество.

3 Смесь третичных аминов.

4 CURITHANE 52 представляет собой натрийглицинатное производное и торговое наименование фирмы The Dow Chemical company.

5 HCFC-141b представляет собой 1,1-дихлор-1-фторэтановый порообразователь.

6 Полиизоцианат, изоцианатный эквивалентный вес которого составляет приблизительно 134, вязкость при 25°C равна примерно 170, а функциональность составляет около 2,7.

7 См. примечание в тексте вышеприведенного примера 11.

8 ASTM-D-1622-88.

RU 2146267 C1

RU 2146267 C1

ТАБЛИЦА 8. - КОНЦЕНТРАЦИЯ В ВЕСОВЫХ ЧАСТЯХ

НОМЕР ПРИМЕРА	17	18	Сравнит.19*
Полиол[1]	85	85	85
Полиол[2]	15	15	15
Несиликоновое поверхностно-активное вещество	2,47	1,23	--
Известное силиконовое поверхностно-активное вещество[3]	--	--	2,47
Уретановый катализатор[4]	0,25	0,25	0,25
Изоциануратный катализатор[5]	4,0	4,0	4,0
Вода	1,1	1,1	1,1
Порообразователь[6]	28,9	28,9	28,9
Полиизоцианат[7]	220,1	220,1	220,1
Несиликоновое поверхностно-активное вещество**	0,53	0,26	--
Известное силиконовое поверхностно-активное вещество[3]**	--	--	0,53
Порообразователь[6]**	11,0	11,0	11,0

*ПРИМЕР НЕ ПО НАСТОЯЩЕМУ ИЗОБРЕТЕНИЮ

** Введено в компонент А

1 STEPANOL PS-2352**, который представляет собой ароматичес-

RU 2146267 C1

RU 2146267 C1

кий полиэфирдиол, гидроксильное число которого составляет 235 (**STEPANOL PS-2352 является торговым наименованием фирмы Stepan Company).

2 Пометка "--": что представляет собой этот полиол?

3 Органосилоксанполиэфирное сополимерное поверхностно-активное вещество.

4 POLYCAT 5 представляет собой пентаметил-диэтилентриаминовый катализатор и торговое наименование фирмы Air Products and Chemicals, Inc.

5 HEXCEM 977 представляет собой калиевую соль 2-этилгексановой кислоты в диэтиленгликоле и торговое наименование фирмы OM Group, Inc.

6 HCFC-141b представляет собой 1,1-дихлор-1-фторэтановый порообразователь.

7 ПМДИ, вязкость которого составляет 700 сПз (0,7 НС/куб.м), а изоцианатный эквивалентный вес равен примерно 139. (Верно ли это?).

ТАБЛИЦА 9

НОМЕР ПРИМЕРА	17	18	Сравнит.19*
РЕАКЦИОННЫЙ ПРОФИЛЬ[1] Период между смешением компонентов полиуретанового пенопласта и переходом в сметанообразную массу	17	17	17
Время желатинизации	32	32	32
Время под"ема	41	41	41
Плотность сердцевины[2] фунты/куб.фут (кг/куб.м)	1,78/28.5	1,74/27,8	1,76/28,2
К-фактор[3]	0,135	0,135	0,139
ПРОЧНОСТЬ НА СЖАТИЕ[4] фунты/кв.дюйм/кПа			

RU 2146267 C1

RU 2146267 C1

Параллельно под"ему	34,9/240,6	35,6/245,4	38,1/262,7
Перпендикулярно под"ему	13,5/93,1	12,9/88,9	13,1/90,3

*ПРИМЕР НЕ ПО НАСТОЯЩЕМУ ИЗОБРЕТЕНИЮ

1 См. примечание к таблице 2.

2 ASTM-D-1822-88.

3 ASTM-C-518-85.

4 ASTM-D-1621-73.

RU 2146267 C1

RU 2146267 C1