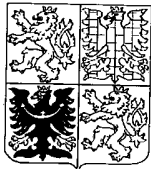


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **21.01.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **25.02.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/98103259**

(33) Země priority: **EP**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17.01.2001**
(Věstník č. 1/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/EP99/00382**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/43742**

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 3064

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 J 9/14

(71) Přihlašovatel:

HUNTSMAN ICI CHEMICALS LLC., Newcastle, DE,
US;

(72) Původce:

De Vos Rik, Varese, IT;
Bazzo Walter, Varese, IT;
Biesmans Guy Leon Jean Ghislain, Everberg, BE;
Colman Luc, Belsele, BE;

(74) Zástupce:

Hakr Eduard Ing., Přístavní 24, Praha 7, 17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob přípravy rigidních polyurethanových pěn

(57) Anotace:

Způsob přípravy rigidních polyurethanových nebo urethanem modifikovaných polyisokyanurátových pěn spočívající v reakci organických polyisokyanátů s polyfunkčními složkami reaktivními vůči isokyanátům v přítomnosti nadouvací směsi, přičemž tato nadouvací směs obsahuje od 50 do 90 % hmotnostních cyklopentanu a od 10 do 50 % hmotnostních směsi isopentanu a/nebo n-pentanu a isobutanu a/nebo n-butanu, kde hmotnostní poměr isopentanu a/nebo n-pentanu k isobutanu a/nebo n-butanu je 5:95 až 95:5.

CZ 2000 - 3064 A3

178 074/HK

Způsob přípravy rigidních polyurethanových pěn

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu přípravy rigidních polyurethanových nebo urethanem modifikovaných polyisokyanurátových pěn, pěn připravených tímto způsobem a nových prostředků použitelných při tomto způsobu.

Dosavadní stav techniky

Rigidní polyurethanové a urethanem modifikované polyisokyanurátové pěny se obecně připravují reakcí příslušného polyisokyanátu a sloučeniny reaktivní vůči isokyanátu (obvykle polyolu) v přítomnosti nadouvadla. Jedním použitím těchto pěn je použití jako tepelně isolačních prostředků, jako například při konstrukci chladicích skladovacích zařízení. Tepelně isolační vlastnosti rigidních pěn jsou závislé na mnoha faktorech, včetně uzavřených buněk rigidních pěn, velikosti buněk a tepelné vodivosti objemů buněk.

Skupinou látek, které se široce používají jak nadouvadla při přípravě polyurethanových a urethanem modifikovaných polyisokyanurátových pěn jsou plně halogenované chlorfluoruhlovodíky a zejména trichlorfluormethan (CFC-11). Vyjimečně nízká tepelná vodivost těchto nadouvadla, a zejména CFC-11, umožňuje přípravu rigidních pěn majících velmi účinné isolační vlastnosti. Současný zájem o potenciální chlorfluoruhlovodíky, které způsobují vyčerpávání ozónu v atmosféře, vede k naléhavé nutnosti vyvinout reakční systémy, kde jsou chlorfluoruhlovodíky jako nadouvadla nahrazeny alternativními materiály, které jsou přijatelné z hlediska ochrany životního prostředí a pomocí kterých lze také

22.08.00

připravit pěny mající požadované vlastnosti pro mnoho aplikací, pro které se používají.

Takovými alternativními nadouvadly navrhovanými v dosavadním stavu techniky jsou chlorfluoruhlovodíky obsahující vodík, fluoruhlovodíky obsahující vodík a obzvláště uhlovodíky, jmenovitě alkany a cykloalkany, jako jsou isobutan, n-pentan, isopentan, cyklopentan a jejich směsi.

Výhodné jsou směsi cyklopentanu a isobutanu, jak jsou popsány například v EP 421 269 a směsi cyklopentanu a isopentanu nebo n-pentanu, jak jsou popsány například ve WO 94/25514.

Podstata vynálezu

Úkolem předloženého vynálezu je získat uhlovodíkovou nadouvadlovou směs, která poskytuje zlepšené vlastnosti pěn a zároveň umožňuje snadné provádění způsobu.

Podstatou vynálezu je způsob přípravy rigidních polyurethanových nebo urethanem modifikovaných polyisokyanurátových pěn z polyisokyanátů a složek reaktivních vůči isokyanátům, který spočívá v tom, že nadouvací směs obsahuje od 50 do 90 % hmotnostních cyklopentanu a od 10 do 50 % hmotnostních směsi isopentanu a/nebo n-pentanu a isobutanu a/nebo n-butanu, kde hmotnostní poměr isopentanu a/nebo n-pentanu k isobutanu a/nebo n-butanu je mezi 5:95 a 95:5.

Použití této nadouvací směsi umožňuje snazší provádění způsobu než u směsi cyklopentanu a isobutanu a zlepšuje tepelné isolační vlastnosti.

Ve srovnání s použitím směsi cyklopentanu a isopentanu nebo n-pentanu se získá lepší rozměrová stabilita pěn umožňující přípravu stabilních pěn s nízkou hustotou.

Výhodné množství cyklopentanu v nadouvací směsi je mezi 60 a 90 % hmotnostními, ještě výhodněji mezi 60 a 80 % hmotnostními, nejvýhodněji mezi 70 a 75 % hmotnostními, s-

výhodným hmotnostním poměrem isopentanu a/nebo n-pentanu k isobutanu a/nebo n-butanu mezi 90:10 a 20:80, ještě výhodnějším mezi 75:25 a 25:75, nejvýhodnějším mezi 2:1 a 1:2.

Použití isopentanu v nadouvací směsi je výhodnější než použití n-pentanu, jako je výhodnější použití isobutanu než n-butanu.

Jako příklady výhodných nadouvacích směsí pro použití při způsobu podle předloženého vynálezu lze uvést: směs obsahující 70 % hmotnostních cyklopentanu, 20 % hmotnostních isopentanu a 10 % hmotnostních isobutanu, směs obsahující 70 % hmotnostních cyklopentanu, 10 % hmotnostních isopentanu a 20 % hmotnostních isobutanu, a směs obsahující 75 % hmotnostních cyklopentanu, 15 % hmotnostních isopentanu a 10 % hmotnostních isobutanu.

Vhodnými sloučeninami reaktivními vůči isokyanátům, které se používají při způsobu podle předloženého vynálezu, jsou sloučeniny známé ze stavu techniky pro přípravu rigidních polyurethanových nebo urethanem modifikovaných polyisokyanurátových pěn. Zejména důležité pro přípravu rigidních pěn jsou polyoly a směsi polyolů, které mají průměrné hydroxylové číslo od 300 do 1000, zejména od 300 do 700, mg KOH/g a hydroxylové funkcionality od 2 do 8, zejména od 3 do 8. Vhodné polyoly jsou dostatečně popsány v dosavadním stavu techniky a jsou to reakční produkty alkylenoxidů, například ethylenoxidu a/nebo propylenoxidu, s iniciátory obsahujícími od 2 do 8 aktivních atomů vodíku na molekulu. Vhodnými iniciátory jsou: polyoly, například glycerol, trimethylolpropan, triethanolamin, pentaerythritol, sorbitol a sacharosa, polyaminy, například ethylendiamin, tolylendiamin (TDA), diaminodifenylmethan (DADPM) a polymethylpolyfenylenpolyaminy, a aminoalkoholy, například ethanolamin a diethanolamin, a směsi těchto iniciátorů. Dalšími vhodnými polymerními polyoly jsou polyester ziskané kondensací příslušných podílů glykolů a polyolů s vyšší funkcionalitou s dikarboxylovými kyselinami nebo s

polykarboxylovými kyselinami. Ještě dalšími vhodnými polymerními polyoly jsou hydroxyem zakončené polythioethery, polyamidy, polyesteramidy, polykarbonáty, polyacetal, polyolefiny a polysiloxany. Zejména výhodnými sloučeninami reaktivními vůči isokyanátům, které se používají v uhlovodíkových nadouvacích systémech, jsou polyetherpolyoly iniciované aminem, zejména polyoly iniciované aromatickým aminem, jako jsou TDA- a DADPM-iniciované polyetherpolyoly, jak jsou popsány ve WO 97/48748.

Vhodnými organickými polyisokyanáty pro použití při způsobu podle vynálezu jsou látky známé ze stavu techniky pro přípravu rigidních polyurethanových nebo urethanem modifikovaných polyisokyanurátových pěn, a zejména jsou to aromatické polyisokyanáty, jako je difenylmethandiisokyanát ve formě svých 2,4'-, 2,2'- a 4,4'-isomerů a jejich směsi, směsi difenylmethandiisokyanátů (MDI) a jejich oligomerů známých ze stavu techniky jako "surové" nebo polymerní MDI (polymethylenpolyfenylenpolyisokyanáty) mající isokyanátovou funkcionalitu větší než 2, toluendiisokyanát ve formě svých 2,4- a 2,6-isomerů a jejich směsi, 1,5-naftalendiisokyanát a 1,4-diisokyanatobenzen. Jako další organické polyisokyanáty lze uvést alifatické diisokyanáty, jako je isoforon-diisokyanát, 1,6-diisokyanatohexan a 4,4'-diisokyanatodicyklohexylmethan.

Množství polyisokyanátových směsí a polyfunkčních směsí reaktivních vůči isokyanátům, které se mají spolu nechat reagovat, závisí na povaze rigidní polyurethanové nebo urethanem modifikované polyisokyanurátové pěny, která se má připravit, a pracovníci v oboru to snadno stanoví.

Spolu s uhlovodíkovými nadouvadly podle předloženého vynálezu lze použít další fyzikální nadouvadla známá z přípravy rigidních polyurethanových pěn. Jako příklady lze uvést další uhlovodíky, dialkylethery, cykloalkylenethery a ketony, fluorované ethery, chlorfluoruhlovodíky, perfluorované

uhlovodíky a zejména chlorfluoruhlovodíky a fluoruhlovodíky obsahující vodík.

Jako příklady vhodných chlorfluoruhlovodíků obsahujících vodík lze uvést 1-chlor-1,2-difluorethan, 1-chlor-2,2-difluorethan, 1-chlor-1,1-difluorethan, 1,1-dichlor-1-fluorethan a monochlordifluormethan.

Jako příklady vhodných fluoruhlovodíků obsahujících vodík lze uvést 1,1,1,2-tetrafluorethan, 1,1,2,2-tetrafluorethan, trifluormethan, heptafluorpropan, 1,1,1-trifluorethan, 1,1,2-trifluorethan, 1,1,1,2,2-pentafluorpropan, 1,1,1,3-tetrafluorpropan, 1,1,1,3,3-pentafluorpropan a 1,1,1,3,3-pentafluor-n-butan.

Spolu s fyzikálními nadouvadly se obvykle používá voda nebo další sloučeniny uvolňující oxid uhličitý. Používá-li se voda jako chemické ko-nadouvadlo, je její množství obvykle v rozmezí 0,2 až 5 %, s výhodou od 0,5 do 3 % hmotnostních, vztaženo na sloučeninu reaktivní vůči isokyanátům.

Celkové množství nadouvadla, které se má použít v reakčním systému pro přípravu celulárních polymerních materiálů, mohou pracovníci v oboru snadno stanovit, avšak je to typicky od 2 do 25 % hmotnostních, vztaženo na celý reakční systém.

Kromě polyisokyanátů a polyfunkčních směsí reaktivních vůči isokyanátům a nadouvadla obsahuje obvykle pěnотvorná reakční směs jednu nebo více dalších pomocných látek nebo aditiv běžných pro přípravky pro přípravu rigidních polyurethanových nebo urethanem modifikovaných polyisokyanurátových pěn. Těmito případnými aditivy jsou síťovací činidla, například polyoly s nízkou molekulovou hmotností, jako je triethanolamin, činidla stabilisující pěnu nebo povrchově aktivní látky, například kopolymery siloxanu a oxyalkylenu, urethanové katalysátory, například sloučeniny cínu, jako je oktoát cínatý nebo dibutylcindilaurát nebo terciární aminy, jako je dimethylcyklohexylamin nebo

triethylendiamin, isokyanurátové katalysátory, inhibitory hoření, například halogenalkylfosfáty, jako je trischlorpropylfosfát a plnidla, jako jsou saze.

Při provádění způsobu přípravy rigidních pěn podle vynálezu lze použít známé jednorázové, prepolymerní nebo semipolymerní techniky spolu s běžnými mísícími postupy a rigidní pěny lze připravit ve formě deskové suroviny, výlisků, dutých náplní, sprejovaných pěn, pěn nebo laminátů s dalšími materiály, jako jsou lisované dřevovláknité desky, sádrové lepenky, plastické hmoty, papír nebo kov.

Je vhodné při mnoha aplikacích použít složky pro přípravu polyurethanu v předem smísených formulacích na bázi každé primární polyisokyanátové složky a složky reaktivní vůči isokyanátům. Zejména mnohé reakční systémy využívají směs reaktivní vůči polyisokyanátům, která obsahuje více aditiv, jako jsou nadovadla, kromě složky nebo složek reaktivních vůči polyisokyanátům.

Proto se také předložený vynález týká směsi reaktivní vůči isokyanátům obsahující předloženou nadouvací směs.

Předložený vynález je blíže objasněn, avšak nikoliv limitován, následujícími příklady.

Příklady provedení vynálezu

Příklady 1 až 5

Chladicí skřínky se naplní polyurethanovou směsí obsahující složky uvedené v tabulce 1 níže.

Polyolem je směs polyolů s hodnotou OH 390 mg KOH/g, isokyanátem je polymerní MDI směs.

Reakční průběh se provádí s ohledem na dobu pěnění (doba potřebná k tomu, aby reakční směs začala pěnít) a dobu vláknění (doba potřebná k tomu, aby reakční směs dosáhla přechodového bodu od kapaliny k zesíťované hmotě).

Volný vzestup hustoty pěny se měří podle standardu ISO 845. Index tečení se stanoví následovně: Výška srovnávací pěnové formulace určité hmotnosti průtoku specifickou trubicí se nastaví na 1,00. Výška vzorku pěnové formulace stejné hmotnosti průtoku stejnou trubicí se potom stanoví oproti této srovnávací pěnové formulaci. Jako srovnávací pěna se použije cyklopentanem nadouvaná pěna (příklad 1).

Lambda při 10 °C se měří podle ASTM standardu C518.

Vzhled pěny se stanoví vizuálně.

Hmotnost náplně znamená hmotnostní rozdíl mezi chladicí skříňkou naplněnou pěnou a nenaplněnou skříňkou a stanoví se pro model 1, kterým je jednoduchá jednoobjemová skříňka se silnými stěnami a jednoduchým způsobem proudění a pro model 2, kterým je kombinovaný typ skříňky s komplexním způsobem proudění.

Reversní únik tepla se stanoví ztrátou energie (přenos tepla) chladicí skříňkou, když se dosáhne stálého stavu (ztráta energie). Měří se následovně: zavřené a kondicionované skříňce se dodá energie. Tok tepla se stanoví z vnitřního a vnějšího povrchu. Jakmile se dosáhne stabilního stavu (tepelná rovnováha), změří se energie. Hodnota RHL je energie (ve wattech) potřebná k udržení nastaveného teplotního rozdílu mezi vnitřkem a vnějškem (v tomto případě se použije teplotní rozdíl 20 °C). V tabulce 1 jsou uvedeny RHL hodnoty pro vzorky pěn ve srovnání se srovnávací pěnou (příklad 1), jejíž RHL se nastaví na 100. Hodnoty RHL se stanoví pouze pro skříňku model 1.

Výsledky jsou shrnuty v tabulce 1 níže.

Tabulka 1

př. č.		1	2	3	4	5
polyol	% hmot.	100	100	100	100	100
voda	% hmot.	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
cyklopentan	% hmot.	15	10,5	10,5	10,5	10,5
isopentan	% hmot.		4,5		2	1
isobutan	% hmot.			3,5	1,5	2,5
isokyanát	% hmot.	144	144	144	144	144
doba pění	sek	4	4		3	
doba vláknění	sek	38	37	38	37	38
volný vzestup hustoty	kg/m ³	23,2	22,5	22,7	22,9	22,7
index tečení		1	1,15	1,06	1,12	1,08
lambda	mW/mK	20	20,3	20,8	20,3	20,5
vzhled pěny		žádná	žádná	silná	žádná	jemná
hmotnost náplně						
model 1	g	3 300	3 000	2 900	3 000	3 000
model 2	g	6 600	6 000	6 000	5 800	5 900
reversní únik tepla	%	100	101	104	101	103

Tyto výsledky ukazují, že použití nadouvací směsi podle vynálezu (příklady 4 a 5) vede k pěnám nižší hustoty než mají pěny nadouvané pouze cyklopentanem (příklad 1). Také index tečení pěnové formulace je zlepšený, což vede k nižší hmotnosti náplně chladicí skřínky. Ve srovnání s pěnami nadouvanými směsmi cyklopentanu a isopentanu (příklad 2) se také získají náplně nižší hmotnosti.

Ve srovnání s pěnami nadouvanými směsmi cyklopentanu a isobutanu (příklad 3) se získají lepší hodnoty tečení (nižší hmotnost náplně, zejména pro komplexní model chladicí skřínky) a lepší isolační vlastnosti (lambda a spotřeba energie).

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob přípravy rigidních polyurethanových nebo urethanem modifikovaných polyisokyanurátových pěn spočívající v reakci organických polyisokyanátů a složek reaktivních vůči isokyanátům v přítomnosti nadouvací směsi, v y z n a č u j í c í s e t í m , že nadouvací směs obsahuje od 50 do 90 % hmotnostních cyklopentanu a od 10 do 50 % hmotnostních směsi isopentanu a/nebo n-pentanu a isobutanu a/nebo n-butanu, kde hmotnostní poměr isopentanu a/nebo n-pentanu k isobutanu a/nebo n-butanu je mezi 5:95 a 95:5.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že množství cyklopentanu v nadouvací směsi je mezi 60 a 80 % hmotnostními a množství směsi isopentanu a/nebo n-pentanu a isobutanu a/nebo n-butanu je mezi 20 a 40 % hmotnostními.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že hmotnostní poměr isopentanu a/nebo n-pentanu k isobutanu a/nebo n-butanu je mezi 75:25 a 25:75.

4. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že hmotnostní poměr isopentanu a/nebo n-pentanu k isobutanu a/nebo n-butanu je mezi 2:1 a 1:2.

5. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že nadouvací směs obsahuje cyklopentan, isopentan a isobutan.

6. Způsob podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že nadouvací směs je vybrána ze skupiny zahrnující směs 70 % hmotnostních cyklopentanu, 20 % hmotnostních isopentanu a 10 % hmotnostních isobutanu, směs 70 %

22.08.00

hmotnostních cyklopentanu, 10 % hmotnostních isopentanu a 20 % hmotnostních isobutanu a směs 75 % hmotnostních cyklopentanu, 15 % hmotnostních isopentanu a 10 % hmotnostních isobutanu.

7. Rigidní polyurethanová nebo urethanem modifikovaná polyisokyanurátová pěna získatelná způsobem definovaným v kterémkoliv z předcházejících nároků.

8. Směs reaktivní vůči isokyanátům, v y z n a č u j í - c í s e t í m , že obsahuje nadouvací směs, jak je definována v kterémkoliv z nároků 1 až 6.