NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO (11) **169287** (13) **B**

(51) Int Cl[5] C 07 F 7/18, C 08 F 283/06, C 08 G 65/32, C 08 G 77/46

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr 884082
(22) Inng. dag 14.09.88
(24) Løpedag 14.09.88
(41) Alm. tilgj. 16.03.89
(44) Utlegningsdag 24.02.92
(62)

(86) Int. inng. dag og søknadsnummer

(85) Videreføringsdag
(30) Prioritet 15.09.87, GB, 8721712

(71/73) Søker/Innehaver Polyol International BV, Aert van Nesstraat 45, Rotterdam, NL
(72) Oppfinner(e) Rudolphe Charley Cloetens, Genève, CH
Werner August Lidy, Collonge-Bellerive, CH
Brian Desmond Phillips, Penarth, South Glamorgan, Wales, GB
David Bernard Thomas, Newport, Gwent, Wales, GB
(74) Fullmektig Lars Brevig, Bryns Patentkontor AS, Oslo

(54) Benevnelse **Modifisert polyol og fremgangsmåte for fremstilling av en fluid polymerpolyoldispersjon**

(56) Anførte publikasjoner Britisk (GB) patent nr. 869844, 1544840, USA (US) patent nr. 3170940, 4088670, Chemical Abstracts, vol. 84 (1976), 5039p; 30215a, H.G. Emblem et al, J. inorg. nucl. Chem., vol 30 (1968), pp 721-727.

(57) Sammendrag

Modifiserte polyoler med formelen:

R_mSiX_{4-m}

hvor:

(a) m = 1 til 3;
(b) X er en alkoksylgruppe avledet fra en polyeterpolyol; og
(c) R-gruppene er valgt fra alkylgrupper og arylgrupper forutsatt at minst én R-gruppe er valgt fra $HS-R^1-$ eller $HS-R^1-(SiR^2_2O)_n$ hvor R^1 er en alkylen- eller fenylengruppe, R^2-gruppene er enten metyl eller fenyl, og n er fra 1 til 20.

De modifiserte polyolene blir ved blanding med basispolyol benyttet i fremstillingen av podede polymerpolyoler med lav viskositet og god filtrerbarhet. De podede polymerpolyolene kan anvendes i fremstillingen av polyuretanskum.

Foreliggende oppfinnelse vedrører nye modifiserte polyoler, også kjent innen teknikken som ikke-vandige dispergerende (NAD) stabilisatorpolyoler og deres anvendelse i fremstillingen av podningspolymerpolyoler. Slike polymerpolyoler kan anvendes i fremstillingen av polyuretanskum.

Ved fremstilling av polyuretanskum foretas omsetning av et polyfunksjonelt isocyanat med en polyfunksjonell alkohol slik som en polyeterpolyol er en velkjent prosess som utføres i kommesiell målestokk.

I senere år har bruken av polyeterpolyoler på noen områder blitt erstattet av polyeterpolyoler inneholdende ytterligere polymermateriale. Disse polyeterpolyolene, som i teknikken er kjent som polymerpolyoler, har blitt beskrevet i f.eks. US 3.304.273, US 3.383.351, US reissue patent 28.715 og US reissue patent 29.118. Generelt har slike polymerpolyoler blitt fremstilt ved polymerisasjon av en eller flere olefinisk umettede monomerer, typisk styren og akrylonitril, dispergert i polyeterpolyolen i nærvær av en friradikalkatalysator. Polymerpolyolene fremstilt ved denne fremgangsmåten, som angis å omfatte en polymer eller kopolymer av momonerene i det minste delvis podet til polyeterpolyolen, har den viktige fordel at de gir det sluttlige polyuretanskummet forbedrede belastningsbærende egenskaper sammenlignet med umodifiserte polyeterpolyoler.

Behovet for å oppnå polyuretanskum med ytterligere forbedrede belastningsbærende egenskaper har betydd at det nylig har blitt foretatt forsøk på forbedre polymerpolyoler ytterligere. Spesielt har utviklingen av polymerpolyoler vært sentrert omkring økning av polymerinnholdet med samtidig bibeholdelse av polymerpolyolen i form av et fluid av lav viskositet med en motstandsevne overfor polymersedimentering.

En metode for fremstilling av stabile polymerpolyoler av lav viskositet og med et relativt høyt polymerinnhold (f.eks. over 20 vekt-% polymer) har vært å fremstille polymerpolyolen fra en blanding av en enkel polyeterpolyol (kjent som basis-polyolen) og en modifisert polyol som har spesifikt innførte seter eller funksjonelle grupper på hvilke polymeren kan podes eller polymeriseres.

Tidlige forsøk på bruk av denne metode, beskrevet f.eks. i US 3.823.201, US 4.198.888, GB 1.411.646 og EP 6.605, innebar bruken av modifiserte polyoler med bevisst innførte umetningssteder. Et eksempel på en slik modifisert polyol er den som oppnås ved omsetning av en enkel polyeterpolyol med anhydridet av en umettet syre, f.eks. maleinsyreanhydrid.

En utvidelse av denne metoden er beskrevet i EP 162.588 hvor anvendelsen av en rekke forskjellige andre modifiserte polyoler (NAD-stabilisatorpolyoler) er beskrevet.

De tidligere kjente modifiserte polyolene viser varierende grader av innvirkning i fremstillingen av polymerpolyoler. I et slikt innvirkningsområde er det ønskelig å identifisere og benytte de modifiserte polyoler som gir den beste effekten.

Det har nå blitt identifisert en familie av modifiserte polyoler som frembringer polymerpolyoler av spesielt høy kvalitet.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt en modifisert polyol som er kjennetegnet ved formelen:

$$R_mSiX_{4-m}$$

hvor:

(a) m = 1 til 3;

(b) X er en alkoksylgruppe avledet fra en polyeter-polyol; og

(c) R-gruppene er valgt fra alkylgrupper og arylgrupper forutsatt at minst en R-gruppe er valgt fra HS-R_1- eller HS-R^1-$(SiR^2{}_2O)_n$- hvor R^1 er en alkylen- eller fenylengruppe, R^2-gruppene er enten metyl eller fenyl, og n er fra 1 til 20.

Foreliggende modifiserte polyoler gir polymerpolyoler av liten partikkelstørrelse selv når polymerdelen har et høyt styreninnhold. Dette gjør dem meget nyttige for fremstilling av åpencellet polyuretanskum.

Som nevnt ovenfor er minst en av R-gruppene i den modifiserte polyolen valgt fra HS-R^1 eller HS-R^1-$(SiR^2{}_2O)_n$. I slike grupper er R^1 fortrinnvis $-(CH_2)_p$ hvor p = 1 til 6 eller fenylen. Typen av de andre R-gruppene er mindre viktig, men er hensiktsmessig enten C_1-C_{10} alkyl eller en fenylgruppe.

X-gruppene i den ovenfor angitte formel er fortrinnsvis de som har formelen $-(OCH_2CH_2)_b$ $(OCH_2CH(CH_3)_c)$-Z hvor Z er et alkoksy- eller hydroksyalkoksyradikal avledet fra en monofunksjonell eller polyfunksjonell alkohol av lav molekylvekt (inkludert f.eks. et ikke-reduserende sukker, en polyfenol eller en polyhydroksyalkanol). b og c er slik at molekylvekten til X er i området 500-10.000. Det vil forstås at mens de foretrukne gruppene for hensiktsmessighetens skyld er uttrykt i den ovenfor angitte form, kan oksyetylen- og oksypropylenenhetene være til stede i enten blokk- eller vilkårlig form.

I familien av modifiserte alkoholer som er definert ovenfor, er de mest foretrukne de som har formelen $HS(CH_2)_nSiX_3$ hvor n = 1 til 6. Som nevnt ovenfor anvendes foreliggende modifiserte alkoholer i fremstillingen av nye polymerpolyoler.
Det er således ifølge foreliggende oppfinnelse også tilveiebragt en fremgangsmåte for fremstilling av en fluid polymerpolyoldispersjon, og denne fremgangsmåten er kjennetegnet ved at man polymeriserer en eller flere monomerer under poly-

merisasjonsbetingelser i en flytende polyol, omfattende en blanding av en basispolyol og en modifisert polyol ifølge krav 1 eller 2 i nærvær av en friradikal-initiator.

Ved fremstilling av polymerpolyoldispersjonen beskrevet ovenfor er det foretrukket å benytte en vinylmonomer. Mest foretrukket blir monomeren(e) som benyttes, valgt fra styren, akrylonitril, metakrylonitril og metylmetakrylat, og av økonomiske årsaker er det størst preferanse for styren, akrylonitril eller blandinger derav.

Polymerisasjonsreaksjonen som foregår under fremstillingen av polymerpolyolen initieres ved hjelp av en friradikal-initiator. Friradikal-initiatoren kan være en hvilken som helst av dem som rutinemessig benyttes for å utføre vinylpolymerisasjonsreaksjoner inkludert peroksyder, perborater, persulfater, perkarbonater og azoforbindelser. Typiske eksempler på slike friradikal-initiatorer er alkyl- og arylhydroperoksyder, dialkyl- og diarylperoksyder, dialkylperoksydikarbonater og azobis(nitriler). Foretrukne friradikal-initiatorer er azobis(isobutyronitril) og bis(4-tert-butyl)cykloheksylperoksydikarbonat.

Basispolyolene benyttet ved fremstilling av polymerpolyoldispersjonene kan f.eks. være polyeterpolyoler, polyhydroksylholdige polyestrer, polyhydroksyterminerte polyuretanpolymerer, flerverdige polytioetere, polytetrahydrofuraner o.l. De foretrukne basispolyolene er polyeterpolyolene, av hvilke følgende underklasser er de mest foretrukne:

(a) alkylenoksyd-addukter av ikke-reduserende sukkere og deres derivater,

(b) alkylenoksyd-addukter av polyfenoler, og

(c) alkylenoksyd-addukter av polyhydroksyalkaner.

Den benyttede polyeterpolyol bør ha en antallsmidlere molekylvekt på over 400, og et hydroksyltall i området 20-280. Betegnelser slik som antallsmidlere molekylvekt og hydroksyltall vil være kjent for fagfolk på området.

Mest foretrukket bør polyeterpolyolen være et poly-(oksyetylen)(oksypropylen)-addukt av en alkohol valgt fra glycerol, trimetylolpropan, dietylenglykol, isomerene av butantriol, pentantriol, og heksantriol, og pentaerytritol. Molekylvekten til slike polyeterpolyoler er fortrinnsvis i området 3.000-6.000.

Fremstillingen av polymerpolyolen kan utføres i enten en satsreaktor eller kontinuerlig reaktor under betingelser som er kjent for fagmannen. Det er foretrukket at den benyttede flytende polyol inneholder mellom 1 og 10 vekt-% av den modifiserte alkoholen, og at den sluttlige polymerpolyol-dispersjon har et polymerinnhold på minst 10%, fortrinnsvis mellom 20 og 50 vekt-%.

De beskrevne polymerpolyolene er nyttige i fremstillingen av polyuretanskum som har god strekkfasthet og lastbærende egenskaper. Et slikt polyuretanskum kan fremstilles ved omsetning av et polyfunksjonelt isocyanat med en polymerpolyol av den ovenfor beskrevne type i nærvær av:

(a) en katalysator for uretandannelsesreaksjonen,
(b) et esemiddel, og
(c) en skumstabilisator.

Polyfunksjonelle isocyanater som med fordel kan benyttes, innbefatter diisocyanatoalkaner, f.eks. 1,2-diisocyanatoetan, 1,3-diisocyanatopropan, de isomere benzen, xylen- og toluendiisocyanatene, MDI, o.l. De mest foretrukne polyfunksjonelle isocyanatene er toluendiisocyanat (TDI), MDI og oligomerer av MDI.

Katalysatorer som kan benyttes for å akselerere uretandannelsesreaksjonen, vil likeledes være kjent for fagfolk på området. Disse innbefatter aminer, fosfiner, sterke uorganiske baser, titanat-, silikat- og stannatestrer og organotinnderivater. En kombinasjon av katalysatorer, f.eks. et amin og en tinnkatalysator, kan benyttes.

M.h.t. esemidlene og skumstabilisatorene, så vil rekken av materialer som kan benyttes, være kjent for fagfolk på området. Således innbefatter egnede esemidler vann og halogenerte hydrokarboner av lav molekylvekt. Andre konvensjonelle additiver, f.eks. pigmenter, flammehemmende midler, osv., kan også tilsettes til polyuretanskumberedningen.

Oppfinnelsen illustreres nå under henvisning til følgende eksempler.

Eksempel 1

Fremstilling av modifisert polyol

982,1 g (0,27 mol) polyol (3590 MW, glycerolstartet EO/PO polymer, 16 vekt/vekt-% etylenoksyd, 25 vekt-% sekundær OH) ble blandet med 0,39 g (0,004 mol) kaliumacetat oppløst i 0,4 g vann i en 2 liters glassreaktor. Glassreaktoren var utstyrt med et røreverk, tilbakeløpskjøler og innløp for tørr nitrogen.

Polyol/vann-blandingen ble gjennomboblet med N_2 i 1 time ved romtemperatur for å fjerne luft. Ved slutten av denne tiden ble 17,9 g (0,09 mol) tiopropyltrimetoksysilan innført gjennom den opprettstående kjøleren og reagensene likevektsinnstilt i 3 timer ved 125°C under tilbakeløpsbetingelser. Etter 3 timer hadde produktviskositeten nådd 1300 cP ved 25°C (Brookfield). Reaktorkjøleren ble deretter utstyrt med et vinkelrør og reaksjonen ble presset til fullendelse ved

dusjing med N_2. Etter 6,5 timers dusjing hadde produktviskositeten nådd 8000 cP veed 25°C (Brookfield).

Eksempel 2

Fremstilling av modifisert polyol

I en 60 liters reaktor av rustfritt stål utstyrt med et røreverk, et innløp, et N^2-inntak og en utluftingsledning, ble det innført 20.350 g (5,44 mol) polyol (3740 MW, glycerolstartet EO/PO-kopolymer, 16 vekt/vekt-% etylenoksyd, 95 vekt/vekt-% sekundær OH) og 26,9 g (0,27 mol) kaliumacetat oppløst i 27 g vann. Reagensene ble dusjet med N_2 og deretter oppvarmet til 125°C. Reaktoren ble deretter trykkavlastet og forseglet. 355 g (1,81 mol) tiopropyltrimetoksysilan ble deretter tilsatt gjennom innløpet, blandet med den tidligere tilførselen og likevektsinnstilt i 3 timer. Etter likevektsinnstilling økte viskositeten fra 195 til 1180 cP ved 25°C. Reagensene ble deretter strippet med N_2 i 36 timer for å nå 5.540 cP ved 25°C (Brookfield).

Eksempel 3

Fremstilling av modifisert polyol

Ved bruk av samme metode og utstyr som beskrevet i eksempel 1 var likevektskatalysatoren para-toluensulfonsyre benyttet i en mengde av 0,083 vekt/vekt-% beregnet på den totale tilførselen. 7.500 cP (Brookfield ved 25°C) ble nådd etter 43 timers stripping. Katalysatoren ble deretter nøytralisert med 1,1 ekvivalent trietylamin.

Eksempel 4

Sammenligningstest ifølge EP 162.588

Ved bruk av samme metode og utstyr som beskrevet i eksempel 2 ble reaktoren fylt med 15.022 g (4,01 mol) polyol (3740 MW, glycerolstartet EO/PO-kopolymer, 16 vekt/vekt-% etylenoksyd, 95 vekt/vekt-% primær OH) og 1,22 g (0,021 mol mol) KOH oppløst i 1,3 g vann. Disse reagensene ble gjennomdusjet med N_2 og oppvarmet til 120°C. Reaktoren ble deretter forseglet, og 238 g (1,33 mol) metyltrietoksysilan ble tilsatt gjennom innløpet. Blandingen ble deretter likevektsinnstilt i 3 timer. Det likevektsinnstilte mediet ble deretter strippet med N_2-dusjing til 4.180 cP ved 25°C (Brookfield). Katalysatoren ble nøytralisert med 1,1 ekvivalent benzoesyre.

Eksempel 5

Polymerpolyol-fremstilling

Ved bruk av produktet oppnådd i eksempel 2 ble det fremstilt en polymerdispersjon ved anvendelse av en basispolyol Polyurax Polyol U 10-2 (glycerolstartet EO/PO-kopolymer, EO:15 vekt/vekt-%, MW: 5.000).

Polymerpolyol-dispersjonen ble fremstilt ved en kontinuerlig prosess hvorved en forblanding (50 kg) av basispolyol (72%), modifisert polyol ifølge eksempel 2 (5%), styren (16,1%), akrylonitril (6,9%) og AIBN-initiator (0,35%) ble tilberedt i en omrørt beholder og deretter tilført ved hjelp av en målepumpe til en kontinuerlig omrørt tankreaktor på 2,5 liter holdt ved 125°C i løpet av en periode på 6 timer (oppholdstid i 20 min.). Overløpet fra den første reaktoren ble kontinuerlig tilført til en annen rørformet reaktor på 4 liter holdt ved 125°C, og ca. 446 kPa, før det ble oppsamlet i en mottagerbeholder ved omgivelsestrykk. Produktet (oppnådd

etter at stabil tilstand var oppnådd (mer enn 2 1/2 times reaksjonstid)) ble deretter strippet til et lavt nivå av resterende monomerer ved et vakuum på 2 mm Hg.

Den resulterende polymerdispersjon hadde følgende analyse:

Viskositet (cP ved 25°C)	2.360
Polystyren (vekt-%)	15,2
Polyakrylonitril (vekt-%)	6,8
Filtrering 150 mesh	100% passerer i løpet av 13 sek.
Filtrering 700 mesh	68% passerer i løpet av 300 sek.

Eksempel 6

Ved bruk av en modifisert polyol med viskositet 11.200 cP oppnådd ved fremgangsmåten beskrevet i eksempel 2, ble det fremstilt en polymerpolyol-dispersjon ved bruk av en basis-polyol, Polyurax polyol U10-02 (glycerolstarter, PO, EO:15 vekt-%, MW:5.000).

Polymerpolyol-dispersjonen ble fremstilt ved en halvsats-prosess hvorved en forblanding (640 g) av modifisert polyol (23,9 vekt-%), akrylonitril (6,9 vekt-%) og AIBN-initiator (0,35 vekt-%) ble tilberørt i en omrørt beholder, og deretter tilsatt til en reaksjonskolbe (2 liter), utstyrt med røreverk og tilbakeløpskjøler og holdt ved 125°C ved hjelp av en opp-varmingskappe, inneholdende 610 g (48,75 vekt-%) basis-polyol, i løpet av en tidsperiode på 30 min., på kontinuerlig måte ved gravitasjonstilførsel under N_2. Da tilsetningen var ferdig, ble reaktantene holdt ved 125°C i ytterligere 30 min. Produktet ble deretter strippet i en laboratorierotasjons-fordamper ved 135°C, og den resulterende polymer-polyol-dispersjon hadde følgende analyser:

Viskositet (cP ved 25°C) 2.960
Filtrering 150 mesh: 100% passerer i løpet av 14 sek.
700 mesh: 98% passerer i løpet av 300 sek.

Eksempel 7

Polymerpolyolfremstilling - sammenligning

Ved bruk av samme metode som beskrevet i eksempel 6 ble stabilisatoren i eksempel 4 benyttet, og dette ga følgende analyse:

Viskositet (cPs ved 25°C) 2280
Filtrering 150 mesh 100% passerer i løpet av 60 sek.
Filtrering 700 mesh 14% passerer i løpet av 300 sek.

Polymerpolyolen fremstilt i eksempel 7 hadde en dårligere filtreringsstabilitet enn den i eksemplene 5 og 6 (foreliggende oppfinnelse) som vist ved 700 mesh-filtreringstesten.

Patentkrav

1.
Modifisert polyol, karakterisert ved formelen:

$$R_mSiX_{4-m}$$

hvor:

(a) m = 1 til 3;

(b) X er en alkoksylgruppe avledet fra en polyeterpolyol; og

(c) R-gruppene er valgt fra alkylgrupper og arylgrupper forutsatt at minst en R-gruppe er valgt fra $HS-R_1-$ eller $HS-R^1-(SiR^2{}_2O)_n-$ hvor R^1 er en alkylen- eller fenylengruppe, R^2-gruppene er enten metyl eller fenyl, og n er fra 1 til 20.

2.
Modifisert polyol ifølge krav 1, karakterisert ved at R^1 er $(CH_2)_p$, hvor p = 1 til 6.

3.
Fremgangsmåte for fremstilling av en fluid polymerpolyoldispersjon, karakterisert ved at man polymeriserer en eller flere monomerer under polymerisasjonsbetingelser i en flytende polyol, omfattende en blanding av en basispolyol og en modifisert polyol ifølge krav 1 eller 2 i nærvær av en friradikal-initiator.

4.
Fremgangsmåte ifølge krav 3, karakterisert ved at monomeren(e) velges fra styren, akrylonitril, metakrylonitril og metylmetakrylat.

5.
Fremgangsmåte ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at basispolyolen er en polyeterpolyol med en antallsmidlere molekylvekt på over 400, og et hydroksyltall i området 20-280.

6.
Fremgangsmåte ifølge krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at polyeterpolyolen er et poly(oksyetylen)(oksypropylen) addukt av en alkohol valgt fra glycerol, trimetylolpropan, dietylenglykol og isomerene av butantriol, pentantriol, heksantriol og pentaerytritol.