

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235304**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **406843**

(22) Data zgłoszenia: **14.01.2014**

(51) Int.Cl.
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08J 9/14 (2006.01)

(54) **Jednoskładnikowa mieszanina prepolimeru izocyjanianu oraz sposób wytwarzania pianki poliuretanowej w pojemniku dozującym w jednoetapowym procesie**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
20.07.2015 BUP 15/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
29.06.2020 WUP 08/20

(73) Uprawniony z patentu:
**SELENA LABS SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Dzierżoniów, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:
PRZEMYSŁAW DWORNICKI, Wrocław, PL
MAREK BARTH, Zabrze, PL
TOMASZ PAWLUS, Pieszyce, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Andrzej Witek

PL 235304 B1

Opis wynalazku

Prepolimery poliuretanowe wykorzystywane są w wielu różnych zastosowaniach przemysłowych. Liczne układy wytwarza się z układów izocyjanianowych zawierających lotne monomery izocyjanianu, takie jak diizocyjanian difenylometanu (MDI). Wykorzystanie takie obejmuje pianki, kleje, pokrycia podwozi, samochodowe układy tłumiące, części i artykuły elastomerowe. Przedmiotem zainteresowania środowisk przemysłowych jest minimalizacja ryzyka narażenia na lotne monomery izocyjanianów, które mogą być szkodliwe dla zdrowia pracowników. Dlatego też istnieje potrzeba zmniejszenia stężenia lotnych monomerów izocyjanianu w prekursorach i prepolimerach poliuretanowych. Jednym z rozwiązań znanych ze stanu techniki jest usunięcie lotnych monomerów izocyjanianu z układów prepolimeru wykorzystując technikę destylacyjną, taką jak wyparka warstewkowa ze zgarniaczami. Patrz Anderson i in., amerykański opis patentowy US 5,441,808, kolumna 6, wiersze 29–34. Rozwiązanie to wymaga dodatkowej operacji jednostkowej, a tym samym zwiększa koszty inwestycyjne oraz koszty operacyjne wytwarzania takich prepolimerów. Inne znane w stanie techniki rozwiązanie obejmuje wytwarzanie prepolimerów w procesie dwuetapowym, gdzie w pierwszym etapie alkohole wielowodorotlenowe reagują z asymetrycznym izocyjanianem posiadającym grupy izocyjanianowe o różnej reaktywności. Poliole preferencyjnie reagują z bardziej reaktywną grupą. Proces ten kontynuuje się do momentu, aż teoretyczna ilość szybciej reagujących izocyjanianów przereaguje z alkoholami wielowodorotlenowymi. Następnie produkt reakcji poddaje się reakcji z jeszcze szybciej reagującym symetrycznym izocyjanianem celem wytworzenia prepolimeru. Dwuetapowy proces wymaga również dodatkowej operacji jednostkowej. Dodatkowy krok oraz dodatkowy koszt wymagany do obsługi drugiego izocyjanianu zwiększa znacząco koszty tego procesu. Patrz, Bolte i in., amerykański opis patentowy US 6,515,164 oraz Bauriedel, amerykański opis patentowy US 4,623,709, załączone tu celem odniesienia. Proces ten wymaga ustalenia bardzo dokładnych warunków przetwarzania i ze względu na ograniczenia wzrostu łańcucha, zapewnia mniejszą elastyczność w odniesieniu do docelowej lepkości prepolimeru oraz uniemożliwia specjalizację w dziedzinie na dostosowywanie prepolimeru celem spełnienia określonych docelowych właściwości. Europejskie zgłoszenie patentowe EP2481764 ujawnia zastosowanie alkoholu jednowodorotlenowego w kompozycji prepolimeru, posiadającego masę cząsteczkową co najmniej 130 g/mol oraz strukturę parafiny, korzystnie 2-etyloheksanolu. We wspomnianym powyżej zgłoszeniu patentowym w pierwszym etapie wytwarzane są dwa składniki. Składnik A został wytworzony poprzez mieszanie w temperaturze pokojowej przez 20 min dodając następujące składniki: olej rycynowy, glikol etylenowy, dimorfolinodietyleter (DMDEE), TCPPE oraz surfaktant silikonowy (Tegostab B8870). Składnik B został wytworzony oddzielnie poprzez mieszanie w temperaturze pokojowej przez 35 min; surowego MDI (Supersec 5025) z 2-etyloheksanolem i po zmieszaniu tych dwóch składników dodano Prepolimer TDI zakończony NCO, a następnie zmieszano.

Następnie Składnik A i B dodano do puszkę zamkniętą zaworem i wstrzyknięto porofory. W kolejnym etapie wytrząsano puszkę przez 2–3 minuty. Wspomniany powyżej sposób jest dwuetapowym sposobem wytwarzania pianki OCF o niskiej zawartości MDI. Jest on jednak stosunkowo skomplikowany. Ze względu na małą zawartość MDI, który jest rozpuszczalnikiem prepolimeru NCO, lepkość pianki jest większa. Ze zgłoszenia międzynarodowego o numerze PCT/PL2013/050002 znana jest jednoskładnikowa mieszanina prepolimeru izocyjanianu do wytwarzania produktu poliuretanowego w jednoetapowym procesie, przy czym wspomniana mieszanina posiada zawartość wolnego monomerycznego diizocyjanianu difenylometanu (MDI) nie więcej niż 3% całkowitej wagi zawierająca trzeciorzędowy jednofunkcyjny alkohol, składnik izocyjanianowy lub mieszaninę składnika izocyjanianowego, propelant, katalizator, stabilizator i jeden lub więcej polioli. Wspomniana mieszanina prepolimeru wykorzystuje trzeciorzędowe alkohole, które przed wykorzystaniem w procesie wymagają dodatkowego stopienia zanim zostaną użyte w głównym reaktorze. Potrzebne są zatem prepolimery poliuretanowe, które zawierają niskie stężenia lotnych monomerów izocyjanianu, przy czym prepolimery mogą być wytworzone z standardowych, komercyjnie dostępnych układów monomeru izocyjanianu przy wykorzystaniu konwencjonalnych technik. Potrzebne są również kompozycje i układy piankowe, które zawierają takie prepolimery. Ponadto potrzebne są również takie prepolimery, które mogą być wytworzone bez potrzeby użycia dodatkowych oddzielnych operacji jednostkowych lub złożonych etapów procesu, które muszą być rozdzielone ze względu na ich właściwości egzotermiczne, które mogą powodować pojawienie się w puszcze niepożądanego nadmiernego ciśnienia, nawet na etapie przygotowywania substratów do reakcji tworzenia prepolimeru, tj. topienia stałych alkoholi trzeciorzędowych. Dodatkowo potrzebna również jest eliminacja związków o wysokich kosztach, takich jak prepolimer TDI.

Co więcej, otrzymany prepolimer oraz pianka powinny posiadać standardową wydajność końcowej pianki. Nieoczekiwane wymienione powyżej problemy rozwiązuje prezentowany wynalazek.

Pierwszym przedmiotem prezentowanego wynalazku jest jednoskładnikowa mieszanina prepolimeru izocyjanianu do wytwarzania pianki poliuretanowej w jednoetapowym procesie, przy czym wspomniana mieszanina posiada zawartość wolnego monomerycznego diizocyjanianu difenylometanu (MDI) nie więcej niż 3%, korzystnie mniej niż 2%, korzystnie mniej niż 1% całkowitej wagi, i zawiera:

- alkohol jednofunkcyjny,
- składnik izocyjanianowy lub mieszaninę składnika izocyjanianowego,
- propelent,
- katalizator,
- stabilizator,
- jeden lub więcej polioli,

charakteryzująca się tym, że alkohol jednofunkcyjny stanowi etery glikolu etylenowego lub etery glikolu propylenowego, wybrany z grupy obejmującej 2-metoksyetanol, 2-etoksyetanol, 2-propoksyetanol, 2-izopropoksyetanol, 2-butoksyetanol, 2-fenoksyetanol, 2-benzylooksyetanol, 2-(2-metoksyetoksy)etanol, 2-(2-etoksyetoksy)etanol, 2-(2-butoksyetoksy)etanol, 1-metoksy-2-propanol, 1-etoksy-2-propanol, 1-propoksy-2-propanol, 5-metylo-4,7-dioksa-2-heptanol, 5-metylo-4,7-dioksa-2-dekanol, 2-(2-butoksymetyloetoksy)metyloetoksypropanol, 1-butoksy-2-propanol, 1-(2-butoksy-1-propoksy)-2-propanol, [2-(2-metoksypropoksy)propoksy]propanol, przy czym zawartość składnika izocyjanianowego wynosi 19,6% w/w. Korzystnie, propelent stanowi gaz wybrany z grupy obejmującej eter dimetylowy, izobutan i propan lub ich mieszaniny w ilości gazu lub ich mieszaniny od 10% do 40%, korzystnie od 14% do 30 bardziej korzystnie od 18% do 24%. Korzystnie ilość katalizatora wynosi od 0,1% do 2%, korzystnie od 0,2% do 1,5%, korzystnie od 0,3% do 1%. Korzystnie stabilizator o składzie chemicznym modyfikowanego krzemooorganicznego kopolimeru jest wybrany z grupy obejmującej kopolimer glikolu krzemowego (na przykład Dabco DC198 lub DC193 firmy Air Products), niehydrolizowalny kopolimer glikolu krzemowego (na przykład DC5000 firmy Air Products), kopolimer-polioksyalkilenosiloksanu (na przykład Niox L-6164 firmy Momentive), kopolimer polioksyalkilenometylosiloksanu (na przykład Niox L-5348 firmy Momentive), kopolimer polieteropolisiloksanu (na przykład Tegostab B8870 firmy Evonik), kopolimer polieteru polidimetylosiloksanu (na przykład Tegostab B8526 firmy Evonik), polieterosiloksan (na przykład Tegostab B8951 lub B84702 firmy Evonik), kopolimer polisiloksanu modyfikowany polieterem (na przykład Tegostab B9971 firmy Evonik) oraz pochodne i ich mieszaniny. Korzystnie stosunek NCO:OH wynosi od 1 do 3, równie korzystnie od 1,5 do 2,7, korzystnie od 1,9 do 2,5. Korzystnie, mieszanina zawiera chloroparafinę, korzystnie średniołańcuchową C14–C17 w ilości od 5% do 70%, korzystnie od 10% do 50%, korzystnie od 18% do 40% lub długołańcuchową chloroparafinę C18–C20 w ilości od 10% do 70%, korzystnie od 30% do 60%, korzystnie od 40% do 50%. Korzystnie mieszanina zawiera trójfunkcyjny polioli posiadający masę cząsteczkową od 400 do 1000, korzystnie jeden lub więcej dwufunkcyjnych polioli posiadający masę cząsteczkową od 400 do 2000.

Drugim przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania jednoskładnikowej pianki poliuretanowej charakteryzujący się tym, że obejmuje następujące etapy:

- przygotowuje się pojemnik dozujący,
- transportuje się mieszaninę zdefiniowaną powyżej do pojemnika, ewentualnie utrzymując propelent na zewnątrz pojemnika,
- zamyka się pojemnik dozujący, korzystnie wprowadza się propelent do pojemnika.

Wynalazek odnosi się do kompozycji jednoskładnikowej pianki (OCF) z niską zawartością monomerycznego diizocyjanianu (izocyjanian 2,2'-metylenodifenylu, izocyjanian 2,4'-metylenodifenylu i izocyjanian 4,4'-metylenodifenylu).

Niniejszy wynalazek umożliwia stosowanie komercyjnie dostępnych izocyjanianów, polioli, stabilizatorów, które występują powszechnie przy wytwarzaniu OCF. Jedyną różnicą jest fakt, że w niniejszym wynalazku nie ma potrzeby wykorzystania dodatkowych prepolimerów w porównaniu z rozwiązaniami znanymi ze stanu techniki, przy czym wyeliminowano początkowe podgrzewanie substratów, tj. trzeciorzędowych alkoholi, dzięki czemu tworzenie mieszaniny prepolimeru staje się szybsze, mniej problematyczne i tańsze.

P r z y k ł a d

W poniższych próbkach 1–4 najpierw przygotowano mieszaninę polioli poprzez dodanie trójfunkcyjnego polieteru polioli, który jest komercyjnie dostępny jako Rokopol G1000 (Rokita), dodanie

trójfunkcyjnego polieteru polioliu o masie cząsteczkowej 400–1000, dodanie dwufunkcyjnego polieteru polioliu o masie cząsteczkowej 400–2000, dodanie średniołańcuchowej chloroparafiny C14–C17 lub długołańcuchowej C18–C20 lub ich mieszaniny, dodanie monoalkoholu korzystnie 1-metoksy-2-propanolu, który jest komercyjnie dostępny jako Dowanol PM (DOW), dodanie stabilizatora korzystnie mieszaniny stabilizatorów, które przykładowo są wybrane z grupy zawierającej: kopolimer silikonowo-glikolowy (Dabco DC198, Dabco DC193 (AirProducts)), niehydrolizowalny kopolimer silikonowo-glikolowy (Dabco DC5000, AirProducts), niehydrolizowalny silikon (Dabco DC5357, AirProducts), kopolimer siloksanowo-polialkilenotlenkowy (Niax L-6164, Momentive), kopolimer metylosiloksanowo-polialkilenotlenkowy (Niax L-5348, Momentive), kopolimer polieterosiloksanowy (Tegostab B84702, Tegostab B8870 Evonik), kopolimer polietero-polidimetylosiloksanowy (Tegostab B8526, Evonik), polieterosiloksan (Tegostab B8951, Evonik), kopolimer polieteru modyfikowany polisiloksanem (Tegostab B8871, Evonik); dodanie katalizatora, który jest komercyjnie dostępny jako Jeffcat DMDLS (nazwa chemiczna: 2,2'-dimorfolinodietyleter).

Następnie mieszanka polioli została zamieszana w hermetycznie zamkniętym naczyniu chroniącym przed wilgocią w temperaturze pokojowej przez 10 min. Mieszanka polioli oraz techniczny diizocyjanian difenylu, który posiada zawartość NCO rzędu 31% wagowych i jest komercyjnie dostępny jako Desmodure 44V70L (Bayer) lub Lupranat M70 (BASF) lub ich mieszanina, zostały dodane do jednorazowego pojemnika ciśnieniowego. Dimetyloeter oraz izobutan wprowadzono do pojemnika ciśnieniowego, który następnie poddano wytrząsaniu aż do całkowitego wymieszania mieszanki polioli z izocyjanianami. Zawartość monomeryczna wynosiła poniżej 1% wagowego, w stosunku do całej kompozycji.

	Ex1	Ex2	Ex3	Ex4
Mieszanka izomerów i homologów 196	196	196	196	196
diizocyjanianu metylenodifenylu				
(Desmodure 44V70L/Lupranat M70)				
Polieter polioliu (Rokopol G1000)	46	46	46	46
Polieter polioliu triol (Mw 400-1000)	27	27	27	27
Polieter polioliu diol (Mw 400-2000)	12	12	12	12
1-metoksy-2-propanol	24	24	24	24
Stabilizator	12	18	12	18
Chloroparafina średniołańcuchowa C14-C17	483			198
Chloroparafina długołańcuchowa C18-C20		477	483	279
Katalizator	4	4	4	4
Propan	32	32	32	32
Izobutan	74	74	74	74
Dimetyloeter	90	90	90	90
SUMA	1000	1000	1000	1000

Najważniejszą kwestią w piankach OCF jest lepkość prepolimeru w pojemniku ciśnieniowym. Wiadomo, że monomeryczny MDI jest dobrym rozpuszczalnikiem dla polimerów NCO, lecz w ujawnionym wynalazku jego ilość jest mniejsza niż 1%. Dlatego też w piankach posiadających niską zawartość monomerów występuje większa lepkość. Żeby zmniejszyć lepkość piankowego prepolimeru wewnątrz naczynia ciśnieniowego, ważne jest dodanie określonej proporcji propelenta, w szczególności dimetyloeteru DME. Dimetyloeter został użyty w proporcji 1:1,17 w stosunku do mieszaniny izobutanu i propanu. W piankach o niskiej zawartości monomerów, wydajność piany jest niższa ze względu na niską zawartość wolnych monomerów zawierających grupy NCO oraz na ograniczoną produkcję CO₂, który został skompensowanych poprzez dodanie porofora.

W niniejszym wynalazku można stosować chloroparafiny średniołańcuchowe oraz chloroparafiny długołańcuchowe lub ich mieszaninę. Ze względu na kwestie związane z ochroną środowiska korzystne jest użycie chloroparafin długołańcuchowych. Pojęcie „długołańcuchowe” należy rozumieć jako więcej niż 17 atomów w łańcuchu.

Istotnym czynnikiem jest niski stosunek NCO:OH od 1 do 3, korzystnie od 1,5 do 2,7, korzystnie od 1,9 do 2,5. Posiadanie niskiego stosunku NCO:OH jest niezwykle istotne do osiągnięcia zawartości monomerów poniżej 3%, korzystnie poniżej 2%, korzystnie poniżej 1%. Zastąpienie alkoholi trzeciorzędowych eterami glikoli skróciło czas przygotowywania mieszaniny o 20% oraz pozwoliło zaoszczędzić 15% energii. Dzięki temu proces stał się szybszy i bardziej energooszczędny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Jednoskładnikowa mieszanina prepolimeru izocyjanianu do wytwarzania pianki poliuretanowej w pojemniku dozującym w jednoetapowym procesie z pominięciem dodatkowych procesów destylacji i ekstrakcji, przy czym wspomniana mieszanina posiada zawartość wolnego monomerycznego diizocyjanianu difenylometanu (MDI) nie więcej niż 3%, korzystnie mniej niż 2%, korzystnie mniej niż 1% całkowitej wagi, i zawiera:
 - alkohol jednofunkcyjny,
 - składnik izocyjanianowy lub mieszaninę składnika izocyjanianowego,
 - propelent,
 - katalizator,
 - stabilizator,
 - jeden lub więcej polioli,**znamienna tym**, że alkohol jednofunkcyjny stanowi etery glikolu etylenowego lub etery glikolu propylenowego, wybrany z grupy obejmującej 2-metoksyetanol, 2-etoksyetanol, 2-propoksyetanol, 2-izopropoksyetanol, 2-butoksyetanol, 2-fenoksyetanol, 2-benzylooksyetanol, 2-(2-metoksyetoksy)etanol, 2-(2-etoksyetoksy)etanol, 2-(2-butoksyetoksy)etanol, 1-metoksy-2-propanol, 1-etoksy-2-propanol, 1-propoksy-2-propanol, 5-metylo-4,7-dioksa-2-heptanol, 5-metylo-4,7-dioksa-2-dekanol, 2-(2-butoksymetyloetoksy)metyletoksypropanol, 1-butoksy-2-propanol, 1-(2-butoksy-1-propoksy)-2-propanol, [2-(2-metoksypropoksy)propoksy]propanol, przy czym zawartość składnika izocyjanianowego wynosi 19,6% w/w.
2. Mieszanina według zastrz. 1, **znamienna tym**, że propelent stanowi gaz wybrany z grupy obejmującej eter dimetylowy, izobutan i propan lub ich mieszaniny w ilości gazu lub ich mieszaniny od 10% do 40%, korzystnie od 14% do 30%, korzystnie od 18% do 24%.
3. Mieszanina według zastrz. 1 albo 2, **znamienna tym**, że ilość katalizatora wynosi od 0,1% do 2%, korzystnie od 0,2% do 1,5%, korzystnie od 0,3% do 1%.
4. Mieszanina według zastrz. od 1 do 3, **znamienna tym**, że mieszanina zawiera stabilizator wybrany z grupy obejmującej kopolimer glikolu krzemowego, niehydrolizowalny kopolimer glikolu krzemowego, kopolimer polioksyalkilenowego siloksanu, kopolimer polioksyalkilenowego metylosiloksanu, kopolimer polieteropolisiloksanu, kopolimer polietero-polidimetylosiloksanu, polieterosiloksan, kopolimer polisiloksanu modyfikowany polieterem oraz pochodne i ich mieszaniny.
5. Mieszanina według zastrz. od 1 do 4, **znamienna tym**, że stosunek NCO:OH wynosi od 1 do 3, korzystnie od 1,5 do 2,7, korzystnie od 1,9 do 2,5.
6. Mieszanina według zastrz. od 1 do 5, **znamienna tym**, że mieszanina zawiera chloroparafinę, korzystnie średniołańcuchową C14–C17 w ilości od 5% do 70%, korzystnie od 10% do

50%, bardziej korzystnie od 18% do 40% lub długołańcuchową chloroparafinę C18–C20 w ilości od 10% do 70%, korzystnie od 30% do 60%, korzystniej od 40% do 50%.

7. Mieszanina według zastrz. od 1 do 6, **znamienna tym**, że poliole zawierają trójfunkcyjny polioli posiadający masę cząsteczkową od 400 do 1000, korzystnie jeden lub więcej dwufunkcyjnych polioli posiadających masę cząsteczkową od 400 do 2000.
8. Sposób wytwarzania jednoskładnikowej pianki poliuretanowej, **znamienny tym**, że obejmuje następujące etapy:
 - przygotowuje się pojemnik dozujący,
 - transportuje się mieszaninę zdefiniowaną w zastrzeżeniu od 1 do 7 do pojemnika, ewentualnie utrzymując propelent na zewnątrz pojemnika,
 - zamyka się pojemnik dozujący, korzystnie wprowadza się propelent do pojemnika.