



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) СКОРРЕКТИРОВАННОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Примечание: библиография отражает состояние при переиздании

(21)(22) Заявка: 2012123134/04, 03.11.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
03.11.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
06.11.2009 DE 102009053224.2

(43) Дата публикации заявки: 20.12.2013 Бюл. № 35

(45) Опубликовано: 27.10.2015

(15) Информация о коррекции:
Версия коррекции №1 (W1 C2)

(48) Коррекция опубликована:
10.09.2016 Бюл. № 25

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 2004/0054022 A1, 18.03.2004. EP
0353061A2, 31.01.1990. US 2003/0144368 A1,
31.07.2003. RU 2266305 C2, 20.12.2005. RU
2220156 C2, 27.12.2003.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 06.06.2012

(86) Заявка РСТ:
EP 2010/066738 (03.11.2010)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2011/054868 (12.05.2011)

Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные
Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

ЛИНДНЕР Штефан (DE),
ФРИДЕРИХС Вольфганг (DE),
ШТРЕЙ Райнхард (DE),
ЗОТТМАНН Томас (DE),
ХАЗОВА Елена Александровна (DE),
КРАМЕР Лоренц (DE),
ДАЛЬ Ферена (DE),
ХАЛБИ Агнес (DE)

(73) Патентообладатель(и):

БАЙЕР МАТИРИАЛЬСАЙЕНС АГ (DE)

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВОЙ ПЕНЫ И ПОЛУЧАЕМАЯ ПРИ ЭТОМ
ПОЛИУРЕТАНОВАЯ ПЕНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу
изготовления полиуретановой пены,
включающему следующие последовательные
стадии: предоставление смеси в смесительной
головке, причем смесь включает: А) полиол,
способный реагировать с изоцианатами; В)
детергентный компонент (ПАВ); С) компонент -

вспениватель, выбранный из группы,
включающей линейные, разветвленные или
циклические алканы с 1-6 атомами углерода,
линейные, разветвленные или циклические
фторалканы с 1-6 атомами углерода, N₂, O₂, аргон
и/или CO₂, причем компонент - вспениватель С)

находится в сверхкритическом или окологкритическом состоянии и в виде микроэмульсии в полиоле; D) полиизоцианатный компонент; вывод смеси, включающей компоненты A), B), C) и D), из смесительной головки. После смешивания компонентов A), B), C) и D) давление составляет от $\geq 73,7$ бар до ≤ 300 бар, а при выводе смеси давление снижают до атмосферного давления. Доля вспенивателя в реакционной смеси, включающей компоненты A), B), C) и D), составляет от ≥ 3 вес.% до ≤ 60 вес.%. Температура составляет от $\geq 20^{\circ}\text{C}$ до $\leq 80^{\circ}\text{C}$.

Массовая доля у детергентного компонента B) в смеси, включающей компоненты A), B) и C), составляет от $\geq 0,05$ до $\leq 0,3$. Также изобретение относится к полиуретановой пене со средним диаметром пор от ≥ 10 нм до ≤ 10000 нм. Технический результат - получение полиуретановых пен с бимодальным распределением ячеек по размеру с применением сверхкритического вспенивателя для получения малого размера ячеек. 2 н. и 11 з.п. ф-лы, 4 ил., 3 пр.

R U 2 5 6 6 5 0 2 C 9

R U 2 5 6 6 5 0 2 C 9



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 566 502** (13) **C9**

(51) Int. Cl.

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08J 9/12 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

Note: Bibliography reflects the latest situation

(21)(22) Application: 2012123134/04, 03.11.2010

(24) Effective date for property rights:
03.11.2010

Priority:

(30) Convention priority:
06.11.2009 DE 102009053224.2

(43) Application published: 20.12.2013 Bull. № 35

(45) Date of publication: 27.10.2015

(15) Correction information:
Corrected version no1 (W1 C2)

(48) Corrigendum issued on:
10.09.2016 Bull. № 25

(85) Commencement of national phase: 06.06.2012

(86) PCT application:
EP 2010/066738 (03.11.2010)

(87) PCT publication:
WO 2011/054868 (12.05.2011)

Mail address:

105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery"

(72) Inventor(s):

LINDNER SHtefan (DE),
FRIDERIKHS Wolfgang (DE),
SHTREJ Rajnkhard (DE),
ZOTTMANN Tomas (DE),
KHAZOVA Elena Aleksandrovna (DE),
KRAMER Lorents (DE),
DAL Ferena (DE),
KHALBI Agnes (DE)

(73) Proprietor(s):

BAJER MATIRIALSAJENS AG (DE)

(54) METHOD OF PRODUCING POLYURETHANE FOAM AND OBTAINED POLYURETHANE FOAM

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing polyurethane foam, which includes the following consecutive steps: providing a mixture in a mixing head, wherein the mixture includes: A) a polyol capable of reacting with isocyanates; B) a detergent component (surfactant); C) a foaming agent selected from a group comprising linear, branched or cyclic alkanes with 1-6 carbon atoms, linear, branched or cyclic fluoroalkanes with 1-6 carbon atoms, N₂, O₂, argon and/or CO₂, wherein the foaming agent C) is in supercritical or near-critical state and in the form of a microemulsion in polyol; D) a polyisocyanate

component; removing the mixture, comprising components A), B), C) and D), from the mixing head. After mixing the components A), B), C) and D), pressure ranges from ≥ 73.7 bar to ≤ 300 bar, and when removing the mixture, pressure is lowered to atmospheric pressure. The content of the foaming agent in the reaction mixture comprising components A), B), C) and D) ranges from ≥ 3 wt % to ≤ 60 wt %. Temperature ranges from $\geq 20^\circ\text{C}$ to $\leq 80^\circ\text{C}$. The weight ratio of the detergent component B) in the mixture comprising components A), B), C) and D) ranges from ≥ 0.05 to ≤ 0.3 . The invention relates to polyurethane foam with average pore diameter of ≥ 10 nm to ≤ 10000 nm.

EFFECT: obtaining polyurethane foam with bimodal cell size distribution using a supercritical foaming agent

to obtain a small cell size.
13 cl, 4 dwg, 3 ex

R U 2 5 6 6 5 0 2 C 9

R U 2 5 6 6 5 0 2 C 9

Настоящее изобретение касается способа изготовления полиуретановой пены. Еще одним объектом изобретения является полиуретановая пена, получаемая по способу согласно изобретению. В частности, такие пены могут характеризоваться бимодальным распределением ячеек по размеру.

5 Теоретические соображения свидетельствуют о том, что наноячеистые или нанопористые полимерные пеноматериалы являются выгодными материалами для теплоизоляции. При этом внутренние размеры пенных структур находятся в пределах средней длины свободного пробега газовой молекулы. Таким образом можно снизить долю газа в теплопередаче. Группой полимеров, часто применяемой в термоизоляции, являются полиуретаны.

При изготовлении полиуретановых пен проводят реакцию полиольного компонента, в котором также содержится вспениватель, с изоцианатом.

При реакции изоцианата с водой образуется диоксид углерода, который также действует как вспениватель.

15 Решающим шагом для пенообразования и, следовательно, для последующего размера ячеек затвердевшей пены является нуклеация вспенивателей, поскольку каждая ячейка пены возникает из газового пузыря. При этом наблюдается тот факт, что после нуклеации новые газовые пузыри, как правило, не возникают, а происходит диффузия вспенивателя в уже имеющиеся газовые пузыри.

20 Добавление стабилизаторов способствует эмульгации различных компонентов, влияет на нуклеацию и предотвращает коалесценцию растущих газовых пузырей. Кроме того, они влияют на открытие ячеек. В пенах с открытыми ячейками мембраны растущих пор открываются, а перемычки пор сохраняются.

Возможным подходом является эмульгирование в реакционной смеси
25 сверхкритического вспенивателя, а затем отверждение пены после снижения давления. Как вариант этого подхода известен способ POSME (principle of supercritical micro emulsion expansion - принцип расширения сверхкритической микроэмульсии). При реализации этого способа вспениватель представлен в виде микроэмульсии. Микроэмульсии образуются при определенных условиях, которые в числе прочего зависят от
30 концентрации эмульгаторов и от температуры. Микроэмульсии отличаются тем, что они стабильны, и что неполярная фаза, то есть в данном случае вспениватель, может присутствовать в виде очень маленьких капель внутри полярной фазы. Диаметр таких капель может находиться в пределах от 1 до 100 нанометров.

В немецкой заявке на патент DE 10260815 A1 раскрыта информация о вспененном
35 материале и способе производства вспененного материала. Вспененный материал с пузырьками пены нанометрового размера, как утверждается, создают без того, чтобы приходилось преодолевать энергетический барьер, который обычно возникает при фазовых преобразованиях и процессах затравки. С этим связана цель, состоящая в том, чтобы контролируемым образом создать вспененный материал, у которого

40 количественная плотность пузырьков пены находится между 10^{12} и 10^{18} на см^3 , а средний диаметр пузырьков пены составляет от 10 нм до 10 мкм. Основой этого является дисперсия второго текучего материала (жидкости) в форме пулов в матриксе первого текучего материала. В реакционном пространстве первый текучий материал представлен в виде матрикса, а второй текучий материал - в виде пулов. Путем изменения давления и/или температуры второй текучий материал переводят в околоскритическое или
45 сверхкритическое состояние с плотностью, близкой к такой жидкости. Таким образом, второй текучий материал полностью или приблизительно полностью находится в пулах, которые равномерно распределены по всему первому текучему материалу. Из-за сброса

давления второй текучий материал возвращается в состояние с плотностью газообразного вещества, причем пулы раздуваются в пузыри пены нанометрового размера. Нет необходимости ни преодолевать энергетический барьер, а молекулы вспенивателя также не должны диффундировать в растущие пузыри.

5 В качестве первого текучего материала в данном случае предлагают вообще вещество, способное к полимеризации. В явном виде упомянуты, однако, только акриламид, который полимеризуется в полиакриламид, и меламин, который полимеризуется в меламинамидную смолу. Второе текучее вещество, как указывается, выбирают из группы углеводородов, например, метан или этан, кроме того, алканолов, фтороуглеродов
10 или CO₂. Помимо этого применяют амфифильный материал, который должен содержать по меньшей мере один блок, обладающий сродством к первому текучему материалу, и по меньшей мере один блок, обладающий сродством ко второму материалу.

Что касается полиуретановых пен, то в международной заявке WO 2007/094780 A1 опубликован состав смолы с полиолом, этоксилированным/пропоксилированным
15 поверхностно-активным веществом, которое иницировано короткоцепочечным соединением, а также углеводородом в качестве вспенивателя. Благодаря этоксилированному/пропоксилированному ПАВ повышается растворимость и/или совместимость углеводородного вспенивателя, и улучшается фазовая стабильность состава смолы. Состав смолы пригоден к реакции с полифункциональными
20 органическими изоцианатами для изготовления ячеистых полиуретановых и полиизоциануратных пен.

Поверхностно-активные вещества получают реакцией этиленоксида и пропиленоксида с инициатором из группы соединений с алкиленоксид-активным атомом водорода и алифатической или алициклической углеводородной группой с 1-6 атомами углерода,
25 соединений с алкиленоксид-активным атомом водорода и ариловой или алкилариловой углеводородной группой с 6-10 атомами углерода и их комбинаций. Инициатор предпочтительно выбирают из группы, к которой принадлежат алифатические или алициклические спирты, фенол, алкилфенолы с 1-4 атомами углерода и их комбинации.

В качестве примера указывают иницированное бутанолом пропиленоксидное/
30 этиленоксидное ПАВ. В качестве альтернативы ПАВ может также включать в себя алкоксилированный аддукт триглицерида или этоксилированное производное сложного эфира сорбитана. Вспениватель может быть алифатическим углеводородом с 4-7 атомами углерода, циклоалифатическим углеводородом с 4-7 атомами углерода или их сочетанием. В качестве примера называют пентаны.

35 В упомянутых примерах, однако, не раскрыт полиольный состав, в котором в силу выбора поверхностно-активного вещества вспениватель находится в форме микроэмульсии.

Специальные силоксановые ПАВ рассматривают в числе прочего в патентной заявке США US 2005/0131090 A1. Здесь раскрыт способ изготовления твердых полиуретановых
40 пен путем реакции полиизоцианата с полиолом в присутствии катализатора уретанизации, вспенивателя, необязательно воды и силиконового ПАВ. Используемые вспениватели представляют собой углеводороды с 4 или 5 атомами углерода или их смеси.

Средняя молекулярная масса вспенивателей не превышает 72 г/моль, а точка кипения
45 находится в пределах от 27,8 до 50°C. Силиконовое поверхностно-активное вещество включает в себя сополимер простого полиэфира и полисилоксана, который представляют следующей общей формулой: (CH₃)₃-Si-O-(Si(CH₃)₂-O)_x-(Si(CH₃)(R)O)_y-Si

$(\text{CH}_3)_3$, где:

$\text{R}=(\text{CH}_2)_3\text{-O-}(\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_a\text{-(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O})_b\text{-R''}$, и где R'' означает H , $(\text{CH}_2)_z\text{CH}_3$ или C(O)CH_3 . Кроме того, справедливо следующее: $x+y+2$ равно 60-130, x/y равно 5-14, а z равно 0-4. Общая молекулярная масса поверхностно-активного вещества на основе вышеприведенной формулы составляет 7000-30,000 г/моль. Массовая доля силиксана в ПАВ составляет 32-70 вес.%, средняя молекулярная масса BAW (blend average molecular weight) полиэфирной части составляет 450-1000 г/моль, а содержание этиленоксида, выраженное в моль-%, составляет в полиэфирной доле 70-100 моль-%. Эта публикация, однако, не относится к микроэмульсиям или вспенивателям в сверхкритическом состоянии. Напротив, силиксановое ПАВ применяют в качестве средства стабилизации ячеек.

В британской заявке на патент GB 2365013 A раскрыты алкиленоксид-модифицированные силиконгликоли для стабильных составов из сложных полиэфирполиолов. Сложный полиэфирполиольный состав включает в себя сложный полиэфирполиол, инициированный ангидридом фталевой кислоты, углеводородный вспениватель с 4-6 атомами углерода и алкилен-модифицированный агент совместимости (компатибилизатор) на основе силиконгликоля с гидрофильно-липофильным балансом от примерно 5 до примерно 8. Вспениватель растворим в полиольном составе, благодаря чему уменьшается связанный с такими вспенивателями риск в производстве изделий из твердой полиуретановой пены. Представлены твердые пены с хорошей стабильностью размеров и улучшенными показателями изоляции. Также раскрыт модифицированный изоцианатом силиконгликолевый компатибилизатор.

В этой заявке на патент утверждается, что в некоторых случаях определенный вспениватель образует микроэмульсию с полиолом и другими компонентами. Не раскрыто, однако, имеют ли при этом место сверхкритические условия для вспенивателя. Упоминание микроэмульсии касается скорее теста для определения стабильности полиольных составов при хранении. В этом тесте полиольный состав и вспениватель смешивают в стеклянном сосуде с крышкой, встряхивают и хранят при комнатной температуре в течение пяти дней. Если разделение фаз не происходит, то вспениватель считают растворимым в полиольной композиции, а вся композиция - стабильной при хранении. Хранение в стакане с крышкой при комнатной температуре не позволяет, однако, предполагать условий, при которых углеводород с 4-6 атомами углерода находится в сверхкритическом состоянии.

Кроме того, в этой заявке на патент упомянуто, что при производстве пен исходные компоненты можно вводить в открытую или закрытую форму при температуре 15°C-90°C, предпочтительно 20°C-35°C. При этом давление может превышать атмосферное. Смешивание изоцианата с полиольной композицией, содержащей растворенный вспениватель, можно осуществлять перемешиванием или при высоком давлении - путем впрыскивания. Температура формы может составлять 20°C-110°C, предпочтительно 30°C-60°C, а в особенности 45°C-50°C. Здесь также отсутствуют указания на то, что имеют место сверхкритические условия для вспенивателя.

Резкое уменьшение давления реакционных смесей, содержащих CO_2 , описано в международной заявке WO 2001/98389 A1. Эта заявка на патент касается способа изготовления блоков полиуретановой пены, причем с содержащей диоксид углерода полиуретановой реакционной смеси внезапно уменьшают давление - с давления выше давления равновесного раствора диоксида углерода до нормального давления. Жидкая полиуретановая реакционная смесь вспенивается с высвобождением растворенного

диоксида углерода, вспененную смесь наносят на субстрат, а затем обеспечивают ее затвердевание в твердую пену. Диоксид углерода сначала полностью растворяют в реакционной смеси или по меньшей мере в одном из компонентов - полиоле и изоцианате - под давлением, значительно превышающем давление равновесного раствора. Затем 5 давление снижают до значения, близкого к давлению равновесного раствора, причем периодически давление оказывается меньше давления равновесного раствора, и при этом высвобождаются небольшие количества диоксида углерода с образованием микродисперсии пузырьков, при необходимости компоненты перемешивают и проводят внезапное снижение давления до нормального, прежде чем высвободившийся диоксид 10 углерода снова полностью растворится. В этом тексте, однако, отсутствуют какие-либо указания на наноячеистые пены или сверхкритические условия для вспенивателя.

Пена с мультимодальным распределением ячеек по размеру (мультимодальная пена) обладает такими преимуществами с точки зрения эффективности, как, например, большая вязкость и улучшенные изоляционные характеристики, в сравнении с обычной 15 пеной той же полимерной композиции, которая, однако, имеет в общем единообразное распределение ячеек по размеру. Пена с бимодальным распределением ячеек по размеру (бимодальная пена) представляет собой один из видов мультимодальной пены.

В способах изготовления бимодальных пен, описанных ранее, происходит расширение вспениваемой полимерной композиции, которая содержит воду. Вода, если она реагирует 20 с тормозящими возгорание средствами, содержащими галогены, склонна к образованию кислоты, вызывающей коррозию. Вызывающая коррозию кислота нежелательна, поскольку она может вызвать коррозию рабочего оборудования. Способ изготовления мультимодальной пены, не требующий воды и предпочтительно требующий экологичного вспенивателя, описан в международной заявке WO 2002/034823 A1.

Эта заявка на патент касается способа изготовления мультимодальной 25 термопластической полимерной пены, включающего нижеуказанные стадии, следующие друг за другом: (а) диспергирование стабилизатора вспенивателя и вспенивателя в пластифицированной нагревом термопластической полимерной смоле при начальном давлении, чтобы образовать вспениваемую композицию, и (b) расширение вспениваемого 30 полимерной композиции, по существу в отсутствие воды и при давлении, которое меньше начального давления, чтобы создать мультимодальную термопластическую пену.

Недостаток здесь, однако, состоит в том, что можно обрабатывать только термопласты, пригодные к пластификации теплом. Этот способ исключает, например, 35 термореактивные полиуретановые полимеры. Желателен, однако, был бы способ изготовления полиуретановых пен, в частности, с бимодальным распределением ячеек по размеру с применением сверхкритического вспенивателя для получения малого размера ячеек.

Поэтому согласно изобретению предлагается способ изготовления полиуретановой 40 пены, включающий в себя следующие стадии:

- подготовка смеси в смесительной головке, причем смесь включает в себя:

А) компонент, способный реагировать с изоцианатами;

В) детергентный компонент (ПАВ);

С) компонент-вспениватель, выбранный из группы, которая включает в себя 45 линейные, разветвленные или циклические алканы с 1-6 атомами углерода, линейные, разветвленные или циклические фторалканы с 1-6 атомами углерода N₂, O₂, аргон и/или CO₂, причем компонент-вспениватель С) находится в сверхкритическом или околокритическом состоянии;

D) полиизоцианатный компонент;

- вывод смеси, включающей в себя компоненты A), B), C) и D), из смесительной головки, причем при выводе смеси давление, имеющее место в смеси, снижается до атмосферного давления.

5 Благодаря способу согласно изобретению можно получать полиуретановые пены с очень малыми размерами пор, а также пены с бимодальным распределением ячеек по размеру. Например, один максимум распределения частиц по размеру может находиться в пределах от ≥ 10 нм до ≤ 500 нм, а еще один максимум распределения частиц по размеру в пределах от ≥ 1 мкм до ≤ 500 мкм.

10 В этом способе применяют сверхкритический или окологкритический вспениватель. В рамках настоящего изобретения окологкритические условия имеют место тогда, когда выполнено следующее условие: $(T_c - T)/T \leq 0,4$ и/или $(p_c - p)/p \leq 0,4$. При этом T означает температуру, имеющую место при реализации способа, T_c критическую температуру вспенивателя или смеси вспенивателей, p - давление имеющее место при реализации

15 способа, а p_c критическое давление для вспенивателя или смеси вспенивателей. Предпочтительно окологкритические условия имеют место тогда, когда выполняется неравенство: $(T_c - T)/T \leq 0,3$ и/или $(p_c - p)/p \leq 0,3$, а особо предпочтительно $(T_c - T)/T \leq 0,2$ и/или $(p_c - p)/p \leq 0,2$. Не фиксируясь на какой-либо теории, предполагается, что благодаря

20 подходящих детергентных компонентов (ПАВ) в фазе с компонентами, способными реагировать с изоцианатами, образуются эмульсии или микроэмульсии сверхкритического или окологкритического вспенивателя.

Смесь, включающую в себя компоненты A), B), C) и D), можно получить, например, помещая в смесительную головку высокого давления в сверхкритических или

25 окологкритических для порообразователя условиях все компоненты за исключением полиизоцианатного компонента, а затем добавляя к ним полиизоцианат D).

При выводе смеси из смесительной головки давление, имеющее место в смеси, снижается до атмосферного давления. Под атмосферным давлением при этом

30 подразумевают, в частности, давление от $\geq 0,9$ бар до $\leq 1,1$ бар. При этом вспениватель переходит в подкритическое, а предпочтительно, в газообразное состояние. Например, реакционную смесь из смесительной головки можно просто ввести в открытую форму или непрерывно использовать для изготовления пластин, как, например, с помощью установок с открыто расположенной пеной или установок двойной транспортировки.

О пене с бимодальным распределением ячеек по размеру в рамках настоящего

35 изобретения говорят тогда, когда на графике зависимости репрезентативной площади сечения от размера ячейки имеются два максимума. «Репрезентативная площадь сечения» означает произведение числа ячеек некоторого данного размера и площади сечения ячейки. Репрезентативная площадь сечения соответствует тому, сколько площади на снимке, сделанном с помощью сканирующего электронного микроскопа, занимают

40 ячейки некоторого данного размера. Понятие размера ячейки относится к диаметру ячейки, и оба термина в этом смысле взаимозаменяемы.

Снимок среза пены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ, электронную микрофотографию) используют для сбора данных о диаметре ячеек и репрезентативной площади сечения пены. У электронной микрофотографии увеличение

45 должно быть достаточным, чтобы представить репрезентативное распределение размеров ячеек в пене. Измеряют диаметр каждой ячейки на электронной микрофотографии. Ошибки, как, например, «дырки от пузырей» не рассматривают как ячейки. Дырки от пузырей означают пространства, определенные в пределах пены,

пронизывающие несколько стенок ячеек и несколько стяжек ячеек, и в которых имеется множество остаточных фрагментов стенок и стяжек ячеек. Стенка ячейки представляет собой полимерную пленку между двумя ячейками. Стяжка ячеек означает полимерный домен, в котором встречаются друг с другом три или более ячейки.

5 Площадь сечения каждой клетки рассчитывают, исходя из предположения о сечении в форме круга. Поэтому для срезов ячеек с формой, отличной от круглой, приблизительно оценивают диаметр, в результате чего получается приблизительная площадь сечения (например, для ячеек овальной формы используют диаметр в середине между максимальным и минимальным диаметром). Применяя диаметр ячейки,
10 рассчитывают площадь сечения для каждой ячейки, исходя из предположения, что у каждой ячейки сечение круглое (площадь сечения = $1/2 \cdot \pi \cdot (\text{диаметр}/2)^2$).

Удобная программа для измерения диаметра ячеек клетки и расчета площадей сечения цифрового сканированного снимка - это Public Domain NIH Image Software Национального Института здравоохранения США (NIH) (представлена в интернете
15 по адресу <http://rsb.info.nih.gov/ni-image/>). Репрезентативную площадь сечения рассчитывают, умножая площадь сечения ячейки некоторого конкретного размера на число ячеек этого размера на электронной микрофотографии. Размеры ячеек измеряют в нанометрах или микрометрах и округляют до двух знаков после запятой.

Чтобы получить распределение ячеек по размеру, строят график, откладывая размер
20 ячейки по оси абсцисс, а репрезентативную площадь - по оси ординат. Ячейки, характеризующиеся пиком («малым пиком»), который соответствует минимальному размеру (минимальным размерам) ячеек означают «малые ячейки». Ячейки, характеризующиеся пиком («большим пиком»), который соответствует максимальному размеру (максимальным размерам) ячеек означают «большие ячейки». «Средние ячейки»
25 характеризуются «средними пиками» между малым пиком и большим пиком. Сходным образом, если малый пик и большой пик частично перекрываются, то ячейки, попадающие в область перекрывания, являются средними ячейками. Средние ячейки могут обладать свойствами, которые сходны со свойствами больших ячеек, малых ячеек или свойствами какой-либо комбинации больших и малых ячеек.

30 «Пик» представляет собой точку на графике, где имеется по меньшей мере одна точка, как до так и после которой при продвижении вдоль оси абсцисс графика будет по меньшей мере одно более низкое значение по оси ординат, прежде чем появится точка с более высоким значением по оси ординат. Пик может содержать более одной точки с одинаковыми значениями по оси ординат (плато), при том условии, что точка
35 по обеим сторонам плато (при продвижении вдоль оси абсцисс графика) имеет более низкое значение по оси ординат, чем точки, формирующие плато.

Подходящие значения давления для реализации способа согласно изобретению могут находиться в пределах от ≥ 40 бар до ≤ 300 бар. Подходящие температуры, например,
40 составляют от $\geq 10^\circ\text{C}$ до $\leq 80^\circ\text{C}$, а предпочтительно от $\geq 25^\circ\text{C}$ до $\leq 60^\circ\text{C}$. В особенности предпочтительны значения давления и температуры выше критической точки CO_2 , то есть $\geq 73,7$ бар и $\geq 31^\circ\text{C}$.

Подходящие компоненты А), способные реагировать с изоцианатами, означают, в частности, полиолы, полиамины, полиаминоспирты и полиетиолы.

45 Примерами полиаминов являются этилендиамин, 1,2-диаминопропан и 1,3-диаминопропан, 1,4-диаминобутан, 1,6-диаминогексан, изофорондиамин, смесь изомеров 2,2,4- и 2,4,4-триметилгексаметилендиамина, 2-метилпентаметилендиамин, диэтилентриамин, 1,3-ксилилендиамин и 1,4-ксилилендиамин, α , α , α' , α' -тетраметил-1,3-ксилилендиамин и α , α , α' , α' -тетраметил-4,4-ксилилендиамин и 4,4'-

диаминодициклогексилметан, ди-этилметилбензолдиамин (ДЭТДА), 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметан (МОКА), диметилэтилендиамин, 1,4-бис(аминометил)циклогексан, 4'-диамино-3,3'-диметилдициклогексилметан и 4,4'-диамино-3,5-диэтил-3',5'-диизопропилдициклогексилметан. Кроме того, можно применять полимерные

полиамины, например, полиоксипропиленамины.

Примерами аминоспиртов являются N-аминоэтилэтаноламин, этаноламин, 3-аминопропанол, неопентаноламин и диэтаноламин.

Примерами полиэтиленов являются ди(2-меркаптоэтил)эфир, пентаэритритолтетракистиогликолят, пентаэритритолтетракис(3-меркаптопропионат) и 1,2-бис((2-меркаптоэтил)тио)-3-меркаптопропан.

У полиолов, пригодных к применению согласно изобретению, среднечисленная молекулярная масса M_n может, например, составлять от ≥ 62 г/моль до ≤ 8000 г/моль, предпочтительно от ≥ 90 г/моль до ≤ 5000 г/моль и более предпочтительно - от ≥ 92 г/моль до ≤ 1000 г/моль. Гидроксильное число компонента А) в случае одного единственного добавляемого полиола определяется гидроксильным числом последнего. В случае смесей указывают среднее гидроксильное число. Эту величину можно определять согласно DIN 53240. Средний показатель функциональности по группам ОН у указанных полиолов составляет, например, ≥ 2 , находится, например, в пределах от ≥ 2 до ≤ 6 , предпочтительно от $\geq 2,1$ до ≤ 4 и более предпочтительно от $\geq 2,2$ до ≤ 3 .

Применимыми согласно изобретению полиэфирполиолами являются, например, политетраметилэтиленгликольполиэфиры, которые получают полимеризацией тетрагидрофурана путем катионного раскрытия кольца.

Также пригодными к применению простыми полиэфирполиолами являются продукты присоединения стиролоксида, этиленоксида, пропиленоксида, бутиленоксидов и/или эпихлоргидрина к дифункциональным или полифункциональным молекулам-стартерам.

Пригодными к применению молекулами-стартерами являются, например, вода, этиленгликоль, диэтиленгликоль, бутилдигликоль, глицерин, диэтиленгликоль, триметилпропан, пропиленгликоль, пентаэритрит, сорбит, сахароза, этилендиамин, толуолдиамин, триэтаноламин, 1,4-бутандиол, 1,6-гександиол, а также низкомолекулярные сложные эфиры таких полиолов с дикарбоновыми кислотами, содержащие гидроксильные группы.

Применимые согласно изобретению сложные полиэфирполиолы представляет собой в числе прочего поликонденсаты диолов, а также триолов и тетраолов и дикарбоновых, а также трикарбоновых и тетракарбоновых кислот или же гидроксикарбоновых кислот или лактонов. Вместо свободных поликарбоновых кислот для синтеза сложных полиэфиров можно также применять соответствующие ангидриды поликарбоновых кислот, или соответствующие сложные эфиры поликарбоновых кислот с низшими спиртами.

Примерами подходящих диолов являются этиленгликоль, бутиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, полиалкиленгликоли, например, полиэтиленгликоль, далее 1,2-пропандиол, 1,3-пропандиол, бутандиол(1,3), бутандиол(1,4), гександиол(1,6) и изомеры, неопентилгликоль или неопентилгликолевый эфир гидроксипивалиновой кислоты. При этом возможно также применение полиолов, например, триметилпропана, глицерина, эритрита, пентаэритрита, триметилбензола или трисгидроксиэтилизотиоцианурата.

Примерами поликарбоновых кислот, которые можно применять, являются фталевая кислота, изофталевая кислота, терефталевая кислота, тетрагидрофталевая кислота, гексагидрофталевая кислота, циклогександикарбоновая кислота, адипиновая кислота,

азелаиновая кислота, себациновая кислота, глутаровая кислота, тетрахлорфталевая кислота, малеиновая кислота, фумаровая кислота, итаконовая кислота, малоновая кислота, пробковая кислота, янтарная кислота, 2-метилянтарная кислота, 3,3-диэтилглутаровая кислота, 2,2-диметилянтарная кислота, додекандикислота, эндометилентетрагидрофталевая кислота, димерная жирная кислота, тримерная жирная кислота, лимонная кислота или тримеллитовая кислота. В качестве источника кислоты можно также применять соответствующие ангидриды.

Если средняя функциональность подлежащего этерификации полиола ≥ 2 , то дополнительно можно применять и монокарбоновые кислоты, например, бензойную кислоту и гексанкарбоновую кислоту.

Гидроксикарбоновыми кислотами, которые можно применять как участники реакции при изготовлении сложного полиэфирполиола с конечными гидроксильными группами, являются, например, гидроксипропионовая кислота, гидроксимасляная кислота, гидроксидекановая кислота, гидроксистеариновая кислота и им подобные. Подходящие лактоны представляют собой в числе прочего капролактон, бутиролактон и их гомологи.

Применимые согласно изобретению поликарбонатполиолы означают имеющие гидроксильные группы поликарбонаты, например, поликарбонатдиолы. Их можно получить реакцией производных угольной кислоты, например, дифенилкарбоната, диметилкарбоната или фосгена, с полиолами, предпочтительно, диолами, или совместной полимеризацией алкиленоксидов, как, например, пропиленоксида, с CO_2 .

Примерами таких диолов являются этиленгликоль, 1,2-пропандиол и 1,3-пропандиол, 1,3-бутандиол и 1,4-бутандиол, 1,6-гександиол, 1,8-октандиол, неопентилгликоль, 1,4-бисгидроксиметилциклогексан, 2-метил-1,3-пропан-диол, 2,2,4-триметилпентандиол-1,3-дипропиленгликоль, полипропиленгликоли, полибутибенгликоли, бисфенол А, тетрабромбисфенол А или диолы вышеуказанного рода, модифицированные лактоном.

Вместо чистых поликарбонатдиолов или в дополнение к ним можно также использовать простые полиэфир-поликарбонатдиолы.

Применимыми согласно изобретению полиэфирэфирполиолами являются такие соединения, которые содержат простые эфирные группы, сложноэфирные группы и гидроксильные группы. Для синтеза полиэфирэфирполиолов пригодны органические дикарбоновые кислоты, имеющие до 12 атомов углерода, предпочтительно, алифатические дикарбоновые кислоты с 4-6 атомами углерода или ароматические дикарбоновые кислоты, которые применяют по отдельности или в смеси. Примерами, которые следует упомянуть, являются пробковая кислота, азелаиновая, декандикарбоновая кислота, малеиновая кислота, малоновая кислота, фталевая кислота, пимелиновая и себациновая кислота, а также, в частности, глутаровая кислота, фумаровая кислота, янтарная, адипиновая, фталевая кислота, терефталевая и изофталевая кислота. В качестве производных этих кислот можно применять, например, их ангидриды, а также их сложные эфиры и полуэфиры с низкомолекулярными монофункциональными спиртами с 1-4 атомами углерода.

В качестве других компонентов для синтеза полиэфирэфирполиолов применяют простые эфирполиолы, которые получают алкоксилированием молекул-стартеров, например, многоатомных спиртов. Молекулы-стартеры по меньшей мере дифункциональны, при необходимости, однако, они могут содержать и некоторые количества более функциональных, в частности, трифункциональных молекул-стартеров.

Молекулы-стартеры представляют собой, например, диолы с первичными ОН-группами и среднечисленными молекулярными массами M_n предпочтительно от ≥ 18 г/моль до ≤ 400 г/моль или от ≥ 62 г/моль до ≤ 200 г/моль, например, 1,2-этандиол, 1,3-

пропандиол, 1,2-пропандиол, 1,4-бутандиол, 1,5-пентандиол, 1,5-пентандиол, неопентилгликоль, 1,6-гександиол, 1,7-гептандиол, октандиол-1,8, 1,10-декандиол, 2-метил-1,3-пропандиол, 2,2-диметил-1,3-пропандиол, 3-метил-1, 5-пентандиол, 2-бутил-2-этил- 1,3-пропандиол, 2-бутен-1,4-диол и 2-бутин-1,4-диол, простые эфирдиола, например, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, тетраэтиленгликоль, дибутиленгликоль, трибутиленгликоль, тетрабутиленгликоль, дигексиленгликоль, тригексиленгликоль, тетрагексиленгликоль и смеси олигомеров алкиленгликолей, например, диэтиленгликоль.

Помимо диолов можно также применять полиолы со среднечисленными значениями функциональности от ≥ 2 до ≤ 8 , или от ≥ 3 до ≤ 4 , например, 1,1,1-триметилпропан, триэтаноламин, глицерин, сорбитан и пентаэритрит, а также полиэтиленоксидполиолы, имеющие в качестве стартеров триолы или тетраолы, со средними значениями молекулярной массы предпочтительно от ≥ 62 г/моль до ≤ 400 г/моль или от ≥ 92 г/моль до ≤ 200 г/моль.

Полиэфирэфирполиолы можно также синтезировать алкоксилацией продуктов, полученных при реакции органических дикарбоновых кислот и диолов. В качестве производных этих кислот можно, например, использовать их ангидриды, как, например, ангидрид фталевой кислоты.

Полиакрилатполиолы можно синтезировать радикальной полимеризацией олефинненасыщенных мономеров, имеющих гидроксильные группы, или радикальной совместной полимеризацией олефинненасыщенных мономеров, имеющих гидроксильные группы, и при необходимости других олефинненасыщенных мономеров. Примерами этих мономеров являются этилакрилат, бутилакрилат, 2-этилгексилакрилат, изоборнилакрилат, метилметакрилат, этилметакрилат, бутилметакрилат, циклогексилметакрилат, изоборнилметакрилат, стирол, акриловая кислота, акрилонитрил и/или метакрилонитрил. Подходящие олефинненасыщенные мономеры, включающие в себя гидроксильные группы, это, в частности, 2-гидроксиэтилакрилат, 2-гидроксиэтилметакрилат, получаемая отложением пропиленоксида на акриловой кислоте смесь изомеров гидроксипропилакрилата, а также получаемая отложением пропиленоксида на метакриловой кислоте смесь изомеров гидроксипропилметакрилата. Концевые гидроксильные группы могут также быть защищены. Подходящие радикальные инициаторы принадлежат к группе азосоединений, как, например, азоизобутиронитрил (AIBN), или к группе пероксидов, как, например, дитретбутилпероксид.

С точки зрения выбора поверхностно-активных веществ (детергентов, ПАВ), пригодных для реализации способа согласно изобретению, ограничений в основном нет. ПАВ позволяют вспенивателю, что выгодно, формировать эмульсии или микроэмульсии в фазе, способной реагировать с изоцианатами. ПАВ представляют собой, например, алкоксилированные алканола, например, простые эфиры линейных или разветвленных алканола, имеющих от ≥ 6 до ≤ 30 атомов углерода, с полиалкиленгликолями, имеющими от ≥ 5 до ≤ 100 алкиленоксидных единиц, алкоксилированные алкилфенолы, алкоксилированные жирные кислоты, эфиры жирных кислот, полиалкиленамины, алкил сульфаты, фосфатидилинозитолы, фторированные ПАВ, ПАВ, включающие в себя полисилоксановые группы и/или бис(2-этил-1-гексил)сульфосукцинат. Фторированные ПАВ могут быть перфорированными или частично фторированными. Их примерами являются частично фторированные этоксилированные алканола или карбоновые кислоты.

Детергентный компонент В) предпочтительно включает в себя простой полиалкиленоксидполиэфир с силоксановым завершением. Эти ПАВ могут иметь

линейное или разветвленное строение. Такое поверхностно-активное вещество, подлежащее применению согласно изобретению, можно получить, например, путем гидросилилирования ненасыщенного соединения полисилоксаном, несущим группы Si-H. Ненасыщенное соединение может между прочим представлять собой продукт

5 реакции аллилоспирта с этиленоксидом.

ПАВ можно, например, получать реакцией простых полиэфироспиртов с полисилоксаном, имеющим группы Si-Cl. В простом полиэфире силоксановое завершение могут иметь все концевые группы. Возможно также наличие смешанных концевых групп, то есть, что имеются силоксановые группы и концевые группы OH или

10 функционализированные реакцией концевые группы OH, как, например, метоксигруппы. Силоксановое завершение может представлять собой моносилоксановую группу R_3Si-O- или олигосилоксановую или полисилоксановую группу $R_3Si-O-[R_2Si-O]_n-[AO]$, где, например, $n \geq 1$ и ≤ 100 . В случае разветвленных ПАВ силоксановое завершение может также иметь строение, соответствующее формуле $R_3Si-O-RSi[AO]-O-[R_2Si-O]_m-O-SiR_3$,

15 где, например, $m \geq 0$ и до ≤ 10 , или иметь строение гребенчатого полимера $R_3Si-O-[RSi[AO]]_n-O-[R_2Si-O]_m-O-SiR_3$, где $m+n \geq 0$ и ≤ 250 . Предпочтительно, чтобы в указанных случаях остаток R представлял собой алкиловую группу, в частности, метиловую группу. Группа [AO] означает полиалкиленоксидный остаток, предпочтительно

20 полиэтиленоксид и/или полипропиленоксид. Группа [AO] может также быть связана с силоксаном соединительной группой, например, C_3H_6 .

Пригодные к применению согласно изобретению вспениватели C) находятся в сверхкритическом или околокритическом состоянии, то есть температура выше критической, и давление выше критического. Вспениватель может образовывать в

25 реакционной смеси собственную фазу. Можно использовать, например, сверхкритический диоксид углерода. Возможно, чтобы диоксид углерода образовывался во время реакции формирования полиуретановой пены, например, посредством реакции изоцианатов с водой или с кислотами. Примерами других вспенивателей являются

30 линейные алканы с 1-6 атомами углерода, разветвленные алканы с 4-6 атомами углерода и циклические алканы с 3-6 атомами углерода. Особыми примерами вспенивателей являются метан, этан, пропан, н-бутан, изобутан, н-пентан, циклопентан, изогексан и/или циклогексан. Другими примерами являются частично фторированные или перфторированные производные метана, этана, пропана, н-бутана, изо-бутана, н-пентана, циклопентана, гексана, изо-гексана, 2,3-диметилбутана и/или циклогексана.

35 Доля порообразователя в реакционной смеси, включающей в себя компоненты A), B) и C), но без D), может составлять, например, от ≥ 5 вес.% до ≤ 60 вес.%. Доля порообразователя в реакционной смеси, включающей в себя компоненты A), B), C) и D), может составлять, например, от ≥ 3 вес.% до ≤ 60 вес.%, предпочтительно ≥ 4 вес.% до ≤ 40 вес.% и особо предпочтительно ≥ 5 вес.% до ≤ 30 вес.%.

40 Компонент D) означает полиизоцианат, то есть изоцианат с функциональностью по NCO не менее 2. Следовательно, получается реакционная смесь, которая способна реагировать с образованием полиуретановых, но также и полиизоциануратных пен. Эту реакционную смесь можно создавать непосредственно в смесительной головке.

Примерами таких подходящих полиизоцианатов являются 1,4-бутилендиизоцианат, 1,5-пентандиизоцианат, 1,6-гексаметилендиизоцианат (HDI), изофорондиизоцианат (IPDI), 2,2,4- и/или 2,4,4-триметил-гексаметилендиизоцианат, изомерные бис(4,4'-

45 изоцианатоциклогексил)метаны или их смеси с произвольным содержанием изомеров, 1,4-циклогексильендиизоцианат, 1,4-фенилендиизоцианат, 2,4- и/или 2,6-

толуилендиизоцианат (TDI), 1,5-нафтилендиизоцианат, 2,2'- и/или 2,4'- и/или 4,4'-дифенилметандиизоцианат (MDI) и/или более высокие гомологи(полимерный MDI), 1,3- и/или 1,4-бис-(2-изоцианато-проп-2-ил)-бензол (TMXDI), 1,3-бис-(изоцианатометил) бензол (XDI), а также алкил-2,6-диизоцианатогексаноаты (лизиндиизоцианаты) с алкиловыми группами, содержащими от 1 до 6 атомов углерода. При этом предпочтителен изоцианат из ряда дифенилметандиизоцианатов.

Помимо вышеупомянутых полиизоцианатов можно также применять доли модифицированных диизоцианатов с уретдионовой, изоциануратной, уретановой, карбодииимидной, уретониминовой, аллофанатовой, биуретовой, амидной, иминоохадиазиндионовой и/или оксадиазинтрионовой структурой, а также немодифицированный полиизоцианат, имеющий более 2 групп NCO на молекулу, как, например, 4-изоцианатометил-1,8-октандиизоцианат (нонантриизоцианат) или трифенилметан-4,4',4''-триизоцианат.

Возможно, чтобы изоцианат представлял собой преполимер, который получают реакцией изоцианата, имеющего функциональность по NCO не менее ≥ 2 , и полиолов с молекулярной массой от ≥ 62 г/моль до ≤ 8000 г/моль и показателями функциональности по OH от $\geq 1,5$ до ≤ 6 .

Само собой разумеется, что в производстве полиуретановой пены можно применять и другие обычные вспомогательные вещества и добавки, например, катализаторы, огнезащитные средства, вспениватели, наполнители и т.п.

Отношение количества групп NCO в полиизоцианатном компоненте D) и количества групп, способных реагировать с изоцианатами, в компоненте A) может составлять от $\geq 50:100$ до $\leq 500:100$. Эта характеристика может также находиться в пределах от $\geq 160:100$ до $\leq 330:100$ или же от $\geq 80:100$ до $\leq 140:100$.

В одной из форм исполнения способа согласно изобретению после смешивания компонентов A), B), C), и D) давление составляет от ≥ 40 бар до ≤ 150 бар. Это состояние может иметь место, в частности, в смесительной головке и после смесительной головки. Давление также может составлять от ≥ 80 бар до ≤ 120 бар. При таком давлении можно поддерживать сверхкритические или околокритические условия для используемого вспенивателя.

Еще в одной форме исполнения способа согласно изобретению в смесительной головке расположены средства для повышения сопротивления потоку при выводе смеси, включающей в себя компоненты A), B), C) и D). Такие средства могут представлять собой решетки, щелевые решетки и/или сита, расположенные после смесительной камеры смесительной головки, если смотреть в направлении потока. Путем повышения сопротивления потоку можно целенаправленно влиять на давление, под которым находится реакционная смесь перед выводом из смесительной головки. Установившееся таким образом давление может быть ниже, чем давление при смешивании компонентов реакционной смеси. Таким образом можно оказывать влияние на формирование и расширение капель или пузырьков вспенивателя. Такие средства описаны, например, в международной заявке WO 2001/98389 A1.

Еще в одной форме исполнения способа согласно изобретению компонент A) включает в себя сложный полиэфирполиол с гидроксильным числом от ≥ 200 мг КОН/г до ≤ 600 мг КОН/г и короткоцепочечный полиол с гидроксильным числом ≥ 800 мг КОН/г. Подходящими сложными полиэфирполиолами являются в числе прочего продукты, предлагаемые под торговым наименованием Desmophen® VPPU 1431 фирмой Bayer MaterialScience AG. Гидроксильное число сложного полиэфирполиола может также составлять от ≥ 290 мг КОН/г до ≤ 320 мг КОН/г. Короткоцепочечные полиолы

представляют собой, в частности, полиолы не менее чем с двумя и не более чем с шестью атомами углерода. Предпочтителен глицерин. Его гидроксильное число составляет 1827 мг КОН/г. Добавление короткоцепочечного полиола позволяет выгодным образом повысить полярность полиольной фазы.

Еще в одной форме исполнения способа согласно изобретению детергентный компонент В) включает в себя полиэтиленоксидполиэфир с олигодиметилсилоксановыми концевыми группами, причем число диметилсилоксановых единиц не превышает 5.

Такой полиэфир можно представить, например, эмпирической формулой $R'O-[CH_2CH_2O]_o-X-SiR(O-SiR_3)((O-SiR_2)_pR)$, где $R=CH_3$, а $R'=H$, CH_3 или $COCH_3$. При этом

X может представлять собой соединительную группу, необязательно, например, алкил- α или ω -диил, o составляет от ≥ 1 до ≤ 100 , предпочтительно от ≥ 5 до ≤ 30 , а более предпочтительно от ≥ 10 до ≤ 20 , и $p \leq 2$. Группа X может представлять собой, например, $-CH_2-CH_2-CH_2-$. Предпочтительное ПАВ представляет собой 3-(полиоксиэтилен)

пропилгептаметилтрисилоксан. Он распространяется фирмой Dow Corning под торговым наименованием Q2-5211®.

Еще в одной форме исполнения способа согласно изобретению показатель HLB детергентного компонента В) имеет значение от ≥ 10 до ≤ 18 . Эта характеристика может также находиться в пределах от ≥ 11 до ≤ 16 или в пределах от ≥ 12 до ≤ 14 . Значение HLB (гидрофильнолипофильного баланса, hydrophilic-lipophilic-balance) характеризует гидрофильную и липофильную части, в основном, неионных ПАВ. Значение HLB для неионных ПАВ можно рассчитать следующим образом: $HLB=20 \cdot (1-M_h/M)$, причем M_h - это молярная масса гидрофобной части молекулы, а M - молярная масса всей молекулы.

Еще в одной форме исполнения способа согласно изобретению детергентный компонент В) ковалентно связан с соединением, способным реагировать с изоцианатами, или с полиизоцианатом. Предпочтительно, чтобы соединение осуществлялось через свободную гидроксильную группу ПАВ. Ковалентное соединение с полиолом может в случае сложного полиэфирполиола, например, происходить посредством реакции этерификации с концевой кислотной группой полиола. Соединение с полиизоцианатом осуществляется путем реакции группы NCO со свободной гидроксильной группой ПАВ. Благодаря ковалентному связыванию ПАВ с компонентом полиуретанового матрикса ПАВ оказывается иммобилизован, так что можно предотвратить его выделение из полученной полиуретановой пены.

Еще в одной форме исполнения способа согласно изобретению полиизоцианатный компонент D) включает в себя мономерный и/или полимерный дифенилметан-4,4'-диизоцианат. Такой полиизоцианат представлен в торговле под торговым наименованием Desmodur® 44V70L в виде смеси дифенилметан-4,4'-диизоцианата (MDI) с изомерами и более высокофункциональными гомологами, распространяется фирмой Bayer MaterialScience.

Еще в одной форме исполнения способа согласно изобретению в смеси, включающей в себя компоненты А), В) и С), массовая доля γ детергентного компонента В) относительно всей композиции составляет от $\geq 0,05$ до $\leq 0,3$. Эта смесь может включать в себя и прочие обычные вспомогательные вещества и добавки. Выражение «Смесь, включающая в себя А), В) и С)» следует понимать как готовую композицию до добавления полиизоцианата. Кроме того, предпочтительно, чтобы температура смеси составляла от $\geq 20^\circ\text{C}$ до $\leq 80^\circ\text{C}$. В этих условиях можно ожидать микроэмульсий вспенивателя в полиольной фазе при, по возможности, малом применении поверхностно-активных веществ. Значение γ может также составлять от $\geq 0,10$ до $\leq 0,26$ или от $\geq 0,15$

до $\leq 0,20$. Температура может находиться в пределах от $\geq 20^{\circ}\text{C}$ до $\leq 80^{\circ}\text{C}$.

Еще в одной форме исполнения способа согласно изобретению компоненты А), В), С) и D) присутствуют в следующих количествах:

А) от ≥ 25 вес.% до ≤ 35 вес.%

5 В) от ≥ 4 вес.% до ≤ 15 вес.%

С) от ≥ 5 вес.% до ≤ 40 вес.%

D) от ≥ 30 вес.% до ≤ 60 вес.%.

При этом сумма данных в вес.% составляет ≤ 100 вес.%. Предпочтительные количества компонентов следующие:

10 А) от ≥ 29 вес.% до ≤ 31 вес.%

В) от ≥ 8 вес.% до ≤ 12 вес.%

С) от ≥ 8 вес.% до ≤ 20 вес.%

D) от ≥ 40 вес.% до ≤ 50 вес.%.

Еще один объект настоящего изобретения является полиуретановой пеной, которую
15 получают по способу согласно изобретению. Что касается подробностей способа, следует сослаться на изложенное выше. Плотность пены согласно изобретению в необработанном виде согласно DIN EN 1602 может составлять, например, от $\geq 10 \text{ кг/м}^3$ до $\leq 300 \text{ кг/м}^3$, а предпочтительно, от $\geq 20 \text{ кг/м}^3$ до $\leq 100 \text{ кг/м}^3$. Предпочтительное
20 применение пены согласно изобретению состоит в теплоизоляции.

В одной из форм исполнения полиуретановой пены согласно изобретению она представлена в виде пены со средним диаметром пор от $\geq 10 \text{ нм}$ до $\leq 10000 \text{ нм}$. Диаметр пор может также составлять от $\geq 20 \text{ нм}$ до $\leq 1000 \text{ нм}$ и от $\geq 40 \text{ нм}$ до $\leq 800 \text{ нм}$. Целесообразно определять диаметр пор с помощью электронной микроскопии и
25 измерения пор. Альтернативными способами являются определение путем интрузии ртути (DIN 66133) и сорбции азота (DIN 66134).

Еще в одной форме исполнения полиуретановой пены согласно изобретению у нее имеется бимодальное распределение ячеек по размеру: один максимум распределения частиц по размеру находится в пределах от $\geq 10 \text{ нм}$ до $\leq 500 \text{ нм}$, а еще один максимум
30 распределения частиц по размеру - в пределах от $\geq 1 \text{ мкм}$ до $\leq 500 \text{ мкм}$. Предпочтительно, чтобы максимумы располагались в пределах от $\geq 20 \text{ нм}$ до $\leq 200 \text{ нм}$ либо же от $\geq 10 \text{ мкм}$ до $\leq 200 \text{ мкм}$, а более предпочтительно, в пределах от $\geq 30 \text{ нм}$ до $\leq 100 \text{ нм}$ либо от $\geq 20 \text{ мкм}$ до $\leq 100 \text{ мкм}$.

Еще в одной форме исполнения полиуретановой пены согласно изобретению
35 плотность пор в ней составляет от $\geq 109 \text{ пор/см}^3$ до $\leq 10^{18} \text{ пор/см}^3$. Как уже изложено, для исчисления плотности пор с помощью электронной микроскопии количество пор на единицу площади пересчитывают на объем. Плотность пор может находиться также в пределах от $\geq 10^{12} \text{ пор/см}^3$ до $\leq 10^{17} \text{ пор/см}^3$ и предпочтительно от $\geq 10^{14} \text{ пор/см}^3$ до
40 $\leq 10^{16} \text{ пор/см}^3$.

Еще в одной форме исполнения полиуретановой пены согласно изобретения ее теплопроводность составляет от $\geq 6 \text{ мВт/м К}$ до $\leq 30 \text{ мВт/м К}$. Ее можно определять посредством DIN 52616, и она может находиться в пределах от $\geq 8 \text{ мВт/м К}$ до $\leq 25 \text{ мВт/м К}$, а предпочтительно от $\geq 10 \text{ мВт/м К}$ до $\leq 20 \text{ мВт/м К}$. Предпочтительно, чтобы эта
45 пена представляла собой пену, вздутую исключительно CO_2 . Другими словами, компонент - вздутую исключительно CO_2 . Другими словами, компонент - вспениватель, использованный для изготовления этой пены, - это исключительно CO_2 .

Более подробное пояснение настоящего изобретения дано на основании

нижеследующих примеров в контексте Фигур. Представлены:

Фиг. 1 - зависимость температуры от содержания ПАВ γ для системы, характеризующейся в примере 1,

Фиг. 2 - зависимость температуры от содержания ПАВ γ для системы, характеризующейся в примере 2,

Фиг. 3 и 4 - снимки пены, полученной в примере 3, с помощью сканирующего электронного микроскопа.

В примерах и на Фигурах величина α означает относительную массовую долю вспенивателя, то есть неполярной фазы, в смеси полиола и вспенивателя. Величина ψ означает массовые доли отдельных компонентов в полярной фазе. Величина γ означает относительную массовую долю детергентного компонента во всей композиции. На Фигурах цифрами обозначены: 1 - однофазная область, в которой появляются микроэмульсии, 2 - двухфазная область, причем поверхностно-активное вещество растворено в полярной фазе, а 2̄ - двухфазная область, в которой ПАВ растворено в неполярной фазе.

Отдельные примеры в каждом случае касаются определенных систем «полиол/вспениватель». В пределах примеров более подробно охарактеризованы различные рецептуры с разной долей α вспенивателя. В каждом случае при постоянной доле α изменяли долю γ детергентного компонента. Сама композиция детергентного компонента в конкретных примерах сохраняли постоянным. Температуру системы записывали, а соединительные линии между точками измерений интерполировали, чтобы определить границы между однофазными, двухфазными и трехфазными областями. Таким образом, получили диаграмму, которая сравнима с диаграммой Кальвайта-Фиша (M. Kahlweit, R. Strey, Angewandte Chemie International Edition, Band 28 (8), стр. 654 (1985)). Для характеристики системы особый интерес представляет точка пересечения соединительных линий. В системе координат γ и T, когда известно положение точки пересечения, при незначительно большей доле ПАВ γ можно ожидать получения микроэмульсии.

Наименования веществ, использованные в примерах, имеют следующие значения:

Desmophen® VRPU 1431: дифункциональный сложный полиэфирполиол производства фирмы Bayer MaterialScience AG, гидроксильное число 310 мг КОН/г

ТХПФ: Трис(2-хлоризопропил)-фосфат

Q2-5211®: силоксилированный полиэтиленоксидполиэфир производства фирмы Dow Corning, 3-(полиоксиэтилен)пропилгептаметилтрисилоксан, концевые группы: OH и гептаметилтрисилоксан, 32% силоксановых групп, 68% этиленоксидных единиц; значение HLB этиленоксидной части 11,5 Desmorapid® 726b: катализатор производства фирмы Bayer MaterialScience AG

Desmodur® 44V70L: Смесь дифенилметан-4,4'-диизоцианата (MDI) с изомерами и более высокофункциональными гомологами, производство фирмы Bayer MaterialScience AG

Desmodur® 85/25: Смесь дифенилметан-4,4'-диизоцианата (MDI) с изомерами и более высокофункциональными гомологами, производство фирмы Bayer MaterialScience AG

Пример 1

В данном примере использовали детергентный компонент Q2-5211®. В качестве вспенивателя использовали сверхкритический CO₂ (scCO₂). Полиольный компонент представлял собой смесь из 80 весовых частей Desmophen® VRPU 1431, 15 весовых частей глицерина и 15 весовых частей ТХПФ. Это соответствует массовым долям ψ_{VRPU}

1431=0,728, $\psi_{\text{Glycerin}}=0,136$ и $\psi_{\text{TCPP}}=0,136$. Были подготовлены рецептуры с $\alpha=0,15$ и $\alpha=0,30$. Давление в этом примере составляло 220 бар. Результаты представлены на Фиг. 1. В точке пересечения соединительных линий на фазовой диаграмме получены следующие параметры:

5

Значение α	Значение γ	Температура в точке пересечения
0,15	0,22	48°C
0,30	0,29	58°C

Пример 2

10

Здесь использовали ту же систему, что и в примере 1, то есть Q2-5211®, сверхкритический CO₂, а в качестве полиольного компонента - смесь из 80 весовых частей Desmophen® VPPU 1431, 15 весовых частей глицерина и 15 весовых частей ТХПФ. Это опять же соответствует массовым долям $\Psi_{\text{VPPU 1431}}=0,728$, $\Psi_{\text{Glycerin}}=0,136$ и $\Psi_{\text{TCPP}}=0,136$. При значении α 0,15 варьировали давление. Результаты представлены на Фиг. 2. Из этого примера следует вывод, что положение области микроэмульсии можно регулировать путем изменения давления. В точке пересечения соединительных линий на фазовой диаграмме получены следующие параметры:

15

Давление	Значение γ	Температура в точке пересечения
260 бар	0,22	48°C
220 бар	0,23	48°C
180 бар	0,23	48°C
140 бар	0,25	48°C
100 бар	0,25	48°C
80 бар	0,26	48°C

20

Пример 3

Микроэмульсию преобразовали в полиуретановую пену. При этом в смесь полиолов, ТХПФ и ПАВ при 58°C и под давлением в 170 бар добавили CO₂. Не ограничиваясь какой-либо теорией, полагают, что при этом образуется эмульсия капель scCO₂ в полиольной фазе. В эту эмульсию в смесительной головке высокого давления добавили полиизоцианат. Затем реакционную смесь ввели в открытый стакан. Получили свободно расположенную пену.

30

Рецептура выглядела следующим образом:

Компонент	Гидроксильное число	весовых частей	вес. %
Desmophen® VPPU 1431	310 мг КОН/г	80	29,93%
Глицерин	1827 мг КОН/г	15	4,86%
ТХПФ	0	15	4,86%
Q2-5211®	не определяли	45	14,59%
Desmorapid® 726b	0	0,30	0,10%
CO ₂	0	19,4	6,29%
Desmodur® 44V70L (содержание NCO 30,9 вес.%)	133,7		43,37%

40

Параметры реакции:

Температура изоцианата 58°C

Температура полиола: 59°C

Время смешивания: 2 секунды

45

Значения α и γ рассчитывали, включая изоцианат. Доза впрыска в совокупности составляла 120 граммов. Полученную пену подвергли сканирующему электронно-микроскопическому исследованию. На Фиг. 3 и 4 показаны электронные микрофотографии в различных масштабах. Видно, что в пазухах (в сферической

геометрии это понятие означает множество точек, ограниченное двумя большими кругами) сформировавшейся пены образовались поры диаметром значительно меньше 100 нм. Среднестатистический радиус пор составляет $15 \pm 6,8$ нм. Среднестатистическая количественная плотность пор составила $4,7 \cdot 10^{14}$.

Формула изобретения

1. Способ изготовления полиуретановой пены, включающий следующие последовательные стадии:

- предоставление смеси в смесительной головке, причем смесь включает:

А) полиол, способный реагировать с изоцианатами;

В) детергентный компонент (ПАВ);

С) компонент - вспениватель, выбранный из группы, включающей линейные, разветвленные или циклические алканы с 1-6 атомами углерода, линейные, разветвленные или циклические фторалканы с 1-6 атомами углерода, N_2 , O_2 , аргон и/или CO_2 ,

причем компонент - вспениватель С) находится в сверхкритическом или окологкритическом состоянии и в виде микроэмульсии в полиоле;

Д) полиизоцианатный компонент;

- вывод смеси, включающей компоненты А), В), С) и Д), из смесительной головки, причем при выводе смеси давление, имеющее место в смеси, снижают до атмосферного давления,

причем после смешивания компонентов А), В), С), и Д) давление составляет от $\geq 73,7$ бар до ≤ 300 бар,

причем доля вспенивателя С в реакционной смеси, включающей компоненты А), В), С) и Д), составляет от ≥ 3 вес.% до ≤ 60 вес.%, причем температура составляет от $\geq 20^\circ C$ до $\leq 80^\circ C$, и причем в смеси, включающей компоненты А), В) и С), массовая доля у детергентного компонента В) относительно всей композиции составляет от $\geq 0,05$ до $\leq 0,3$.

2. Способ по п. 1, причем в смесительной головке расположены средства для повышения сопротивления потоку при выводе смеси, включающей компоненты А), В), С) и Д).

3. Способ по п. 1, причем компонент А) включает сложный полиэфирполиол с гидроксильным числом от ≥ 200 мг КОН/г до ≤ 600 мг КОН/г и короткоцепочечный полиол с гидроксильным числом ≥ 800 мг КОН/г.

4. Способ по п. 1, причем детергентный компонент В) включает полиэтиленоксидполиэфир с олигодиметилсилоксановыми концевыми группами, причем число диметилсилоксановых единиц составляет ≤ 5 .

5. Способ по п. 1, причем значение гидрофильно-липофильного баланса (HLB) детергентного компонента составляет от ≥ 10 до ≤ 18 .

6. Способ по п. 1, причем детергентный компонент В) ковалентно связан с соединением, способным реагировать с изоцианатами, или с полиизоцианатом.

7. Способ по п. 1, причем полиизоцианатный компонент Д) включает мономерный и/или полимерный дифенилметан-4,4'-диизоцианат.

8. Способ по п. 1, причем компоненты А), В), С) и Д) присутствуют в следующих количествах:

А) от ≥ 25 вес.% до ≤ 35 вес.%;

В) от ≥ 4 вес.% до ≤ 15 вес.%;

С) от ≥ 5 вес.% до ≤ 40 вес.%;

D) от ≥ 30 вес.% до ≤ 60 вес.%.

9. Полиуретановая пена, получаемая посредством способа по п. 1.

10. Полиуретановая пена по п. 9, находящаяся в состоянии пены со средним диаметром пор от ≥ 10 нм до ≤ 10000 нм.

5 11. Полиуретановая пена по п. 9 с бимодальным распределением ячеек по размеру, причем один максимум распределения частиц по размеру находится в пределах от ≥ 10 нм до ≤ 500 нм, а еще один максимум распределения частиц по размеру - в пределах от ≥ 1 мкм до ≤ 500 мкм.

10 12. Полиуретановая пена по п. 9 с плотностью пор от $\geq 10^9$ пор/см³ до $\leq 10^{18}$ пор/см³.

13. Полиуретановая пена по п. 9 с теплопроводностью от ≥ 6 мВт/м К до ≤ 30 мВт/м К.

15

20

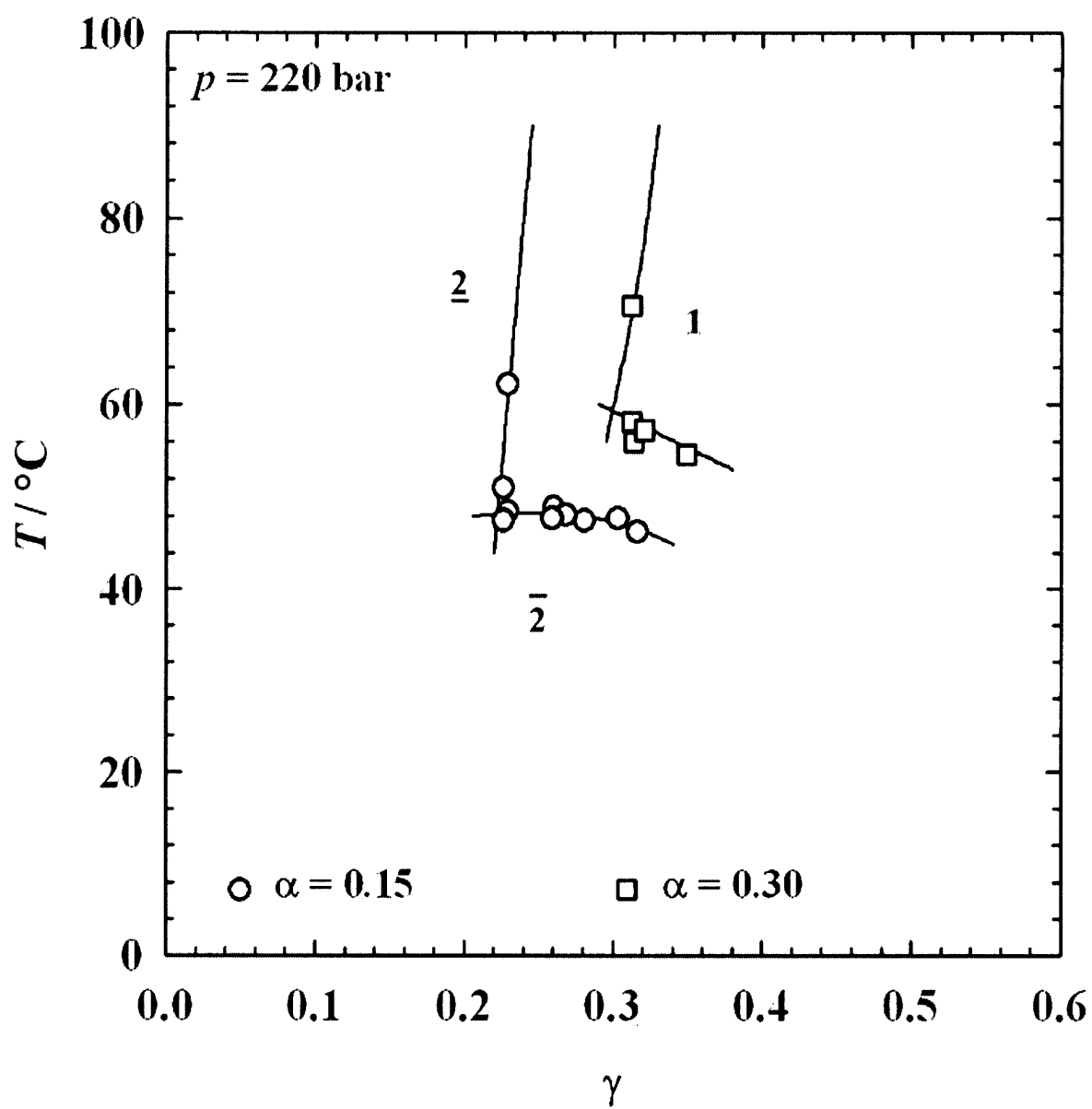
25

30

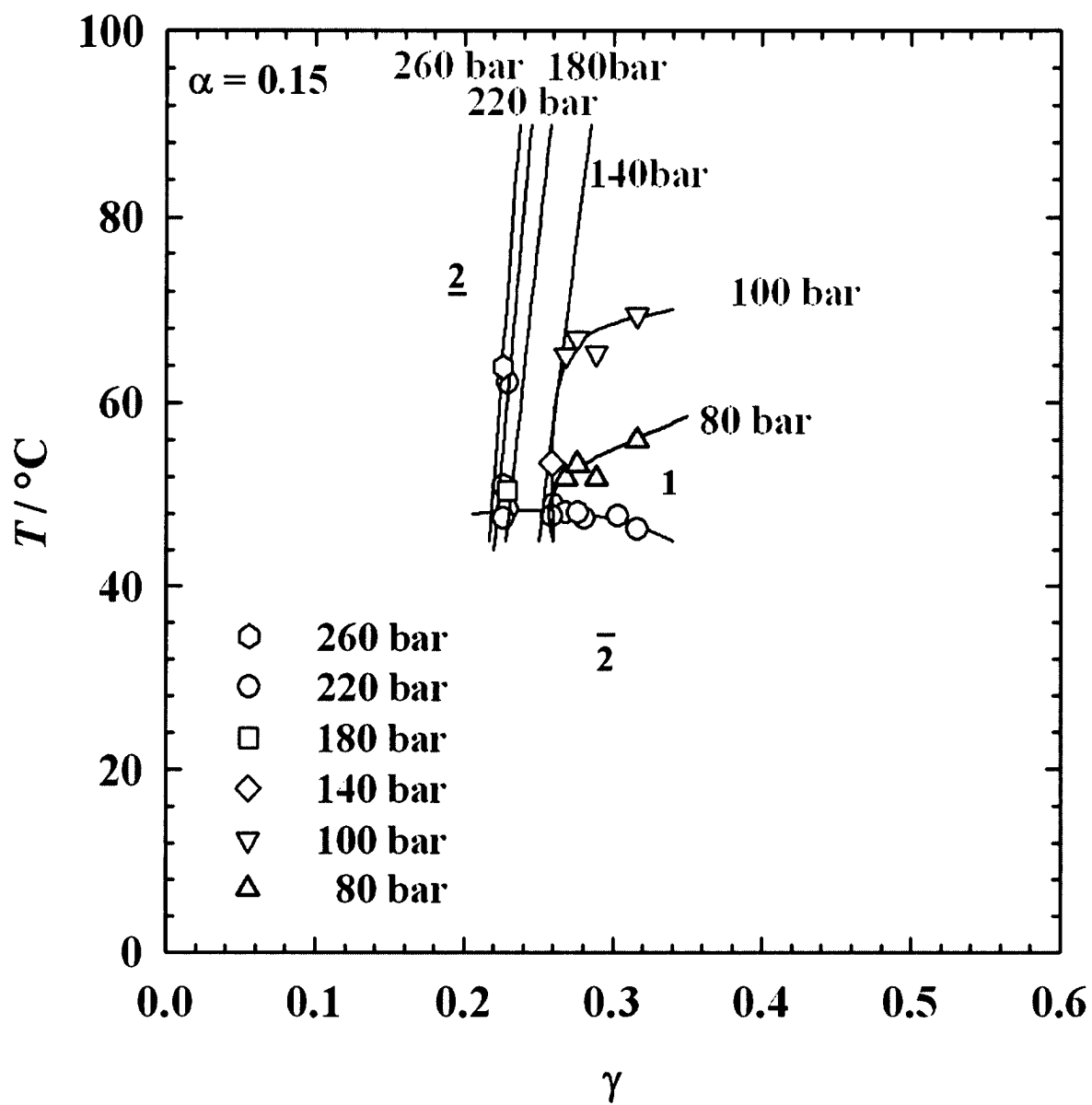
35

40

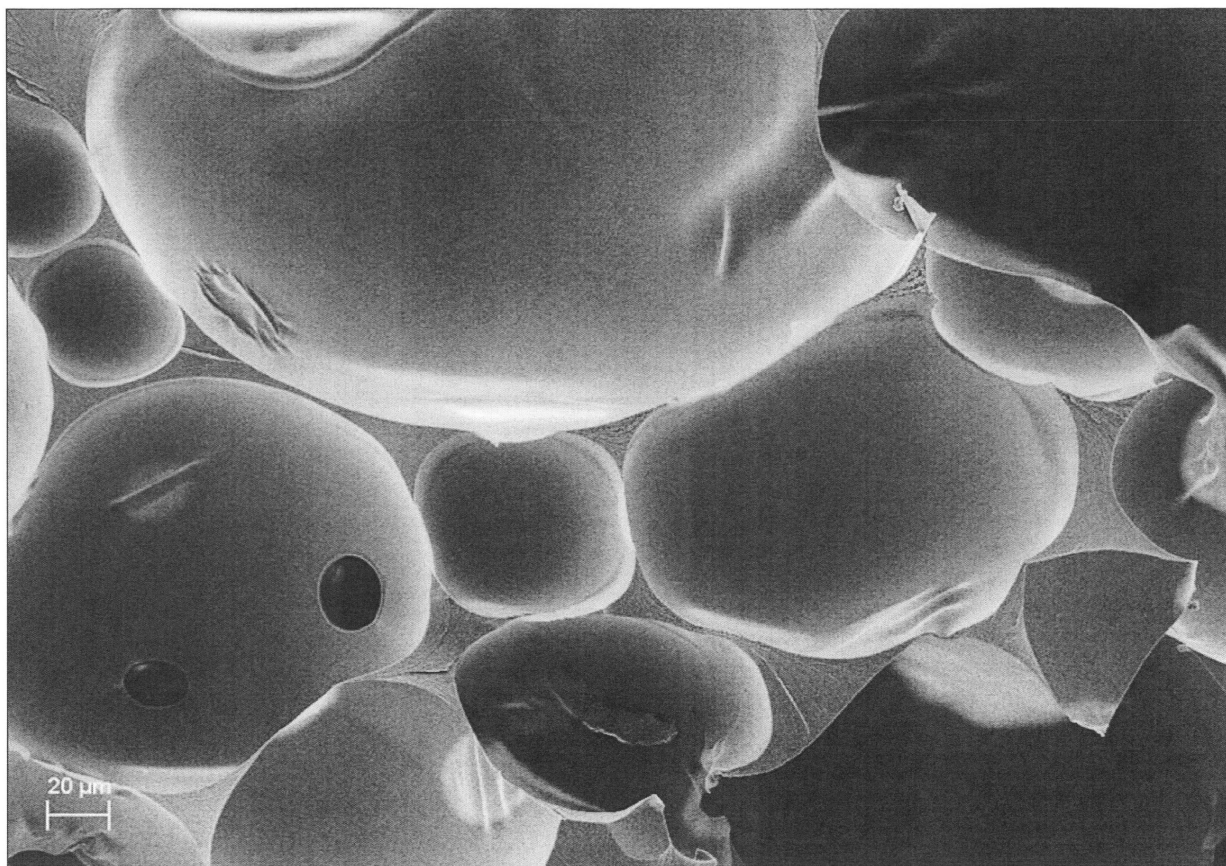
45



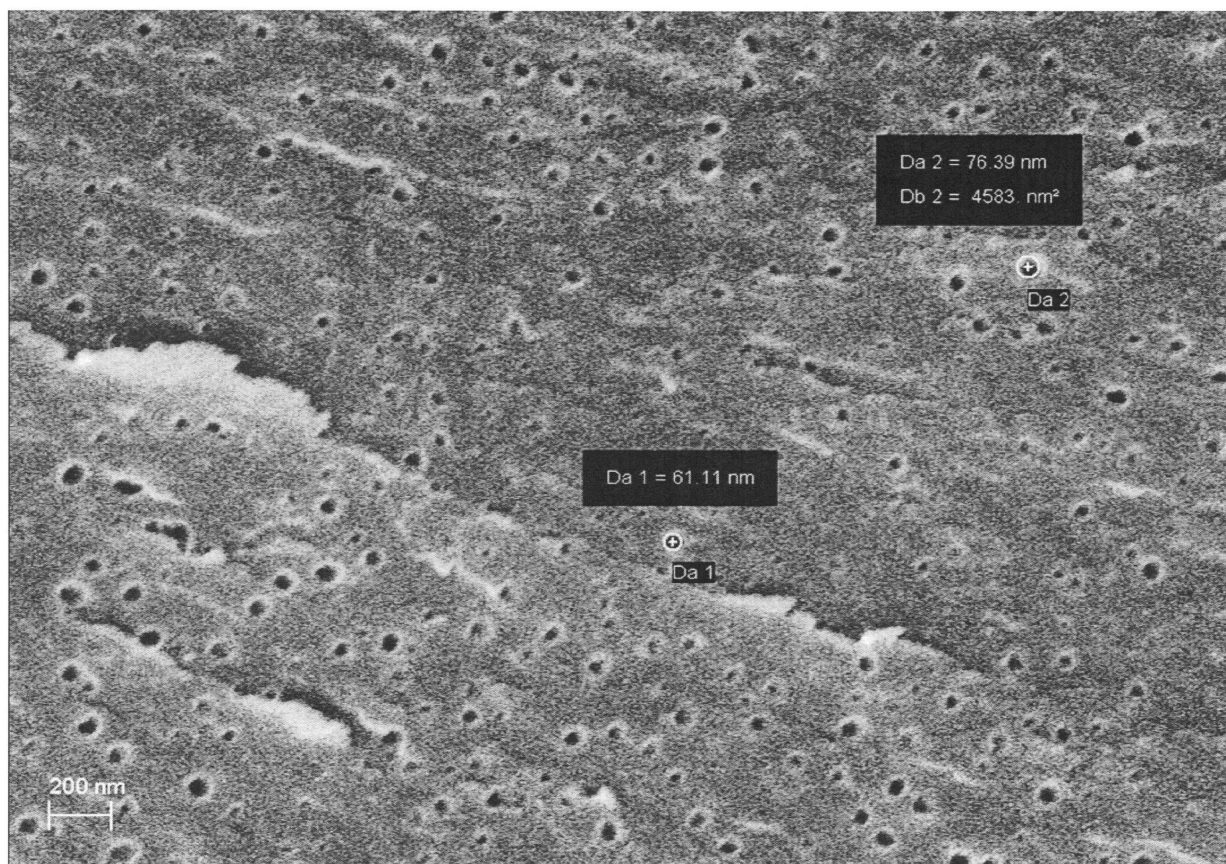
ФИГ.1



ФИГ. 2



ФИГ. 3



ФИГ. 4