

РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ

(19) BG

(11) 63344 B1

7(51) C 08 G 18/48

C 08 G 18/10



ОПИСАНИЕ КЪМ ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(21) Регистров № 101604
(22) Заявено на 11.06.97
(24) Начало на действие
на патента от: 23.10.95

Приоритетни данни

(31) 94203401 (32) 22.11.94 (33) EP
95201245 12.05.95 EP

(41) Публикувана заявка в
бюлетин № 2 на 27.02.98
(45) Отпечатано на 31.10.2001
(46) Публикувано в бюлетин № 10
на 31.10.2001
(56) Информационни източници:

(62) Разделена заявка от рег. №

(73) Патентоприитежател(и):
HUNTSMAN INTERNATIONAL L.L.C.,
SALT LAKE CITY, UT (US)

(72) Изобретател(и):
Gerhard Jozef Bleys, Heverlee
Dirk Gerber, Grimbergen
Viviane Gertrude Johanna Neyens,
Scherpenheuvel (BE)

(74) Представител по индустриална
собственост:
Румяна Стефанова Слабова, 1124
София, ул. "Леонардо да Винчи" 3

(86) № и дата на PCT заявка:
PCT/EP95/04144, 23.10.95

(87) № и дата на PCT публикация:
WO96/16099, 30.05.96

(54) МЕТОД И СЪСТАВ ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА ЕЛАСТИЧНИ ПЕНОПЛАСТИ И ИЗДЕЛИЯ
ОТ ТЯХ

(57) Методът включва взаимодействие на преполимер с NCO стойност от 3 до 15% тегл., представляващ продукт на реакция на излишно количество от полиизоцианат с полиетерполиол или на смес от такива полиоли с вода. Посоченият полиол или смес от полиоли имат средна номинална хидроксилна функционалност от 2 до 6, средно хидроксилно еквивалентно тегло от 500 до 5000 и оксигеново съдържание най-малко 50% тегловни. Количеството на водата е от 15 до 500 тегл.ч. за 100 ч. преполимер, като в началото на реакцията температурата на преполимера е от 10 до 50°C, а температурата на водата е с 10 до 50°C по-висока от нея. Взаимодействието се осъществява в присъствието на суперабсорбиращ полимер.

27 претенции

BG 63344 B1

(54) МЕТОД И СЪСТАВ ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА ЕЛАСТИЧНИ ПЕНОПЛАСТИ И ИЗДЕЛИЯ ОТ ТЯХ

ОБЛАСТ НА ТЕХНИКАТА

Получаването на полиуретанови еластични пенопласти чрез взаимодействие на органични полиизоцианати като толуен диизоцианат (TDI) или дифенилметан диизоцианат (MDI) с полиетер полиоли заедно с пенообразуващо средство е добре известно. Полиетерите са обикновено полиоксипропилен полиоли, получени от пропилен оксид или поли(оксипропилен-оксиетилен) полиоли, добити от различни комбинации на пропилен и етилен оксиди. Полиоксипропилен полиоли в края на които има етиленоксид, като оксиетиленовите групи представляват една по-малка част от общия оксиалкиленов остатък, са особено важни поради тяхната повишена реактивоспособност по отношение на изоцианати.

Полиолите, притежаващи по-високо оксиетиленово съдържание, например 50 тегловни % или повече, често се използват като малки прибавки за осигуряване на отворено-клетъчна структура на пенопластите. Използването на тези полиуретани в много високи концентрации заедно с обичайните изоцианати не е често срещано

поради това, че тогава, вместо да проявяват отворено-клетъчен ефект, се получава затвореноклетъчен пенопласт.

ПРЕДШЕСТВУВАЩО СЪСТОЯНИЕ НА ТЕХНИКАТА

В нерешена заявка РСТ/ЕР 94/01659 бе намерено, че еластични пенопласти, притежаващи ценни свойства, могат да се получат успешно от формулировки, съдържащи високи концентрации на полиоли притежаващи високо оксиетиленово съдържание, ако се използва като полиизоцианат практически чист 4,4'-MDI или негово производно и вода като набъбващо средство. Получаването на хидрофилни еластични пенопласти освен това е описано в USP 4 137 200 и USP 4 828 542.

Изненадващо сега бе открито, че хидрофилни пенопласти могат да се получат когато преполимера, получен от полиизоцианат и полиол, притежаващ високо оксиетиленово съдържание, и водата се използват при различни температури.

ТЕХНИЧЕСКА СЪЩНОСТ НА ИЗОБРЕТЕНИЕТО

Така съгласно изобретението е разработен метод за получаване на еластични пенопласти при взаимодействие на преполимер, притежаващ NCO стойност от 3 - 15 тегловни %, който се получава в резултат на реакция между излишно количество полиизоцианат с полиетер полиол или смес от такива полиоли, като този полиол или смес притежават средна номинална хидроксилна функционалност от 2 до 6 и за предпочитане от 2 до 4, средно хидроксилно еквивалентно тегло от 500 до 5000, за предпочитане от 1000 до 5000 и оксиетиленово съдържание поне 50 тегловни %, с вода, чието количество е 15 - 500 тегловни части за 100 тегловни части от преполимера, характеризиращ се с това, че в началото на реакцията температурата на преполимера е 10 - 50° C, за предпочитане 15 - 30° C и най-добре стайна температура, и температурата на водата е с 10 - 50° C, за предпочитане с 20 - 45° C, по-висока от температурата на преполимера. Температурата на водата е 25 - 90° C, за предпочитане 40 - 70° C, най-добре 55 - 65° C.

Предпочитано изпълнение на изобретението е метод за получаване на еластични полиуретанови пенопласти чрез

взаимодействие на преполимер, притежаващ NCO стойност 3 - 10 тегловни %, който е реакционният продукт, получен при взаимодействие на излишно количество от полиизоцианат, съдържащ най-малко 65, за предпочитане най-малко 90, и най-добре най-малко 95 тегловни % 4,4'-дифенилметан диизоцианат или негов вариант с полиетер полиол или смес от тези полиоли, като полиолът или сместа от полиоли притежават средна номинална хидроксилна функционалност от 2.5 до 3.5, средно хидроксилно еквивалентно тегло от 1000 до 3000 и оксиетиленово съдържание от 50 до 85 тегловни %, с вода, като количеството на същата е 30 - 300 тегловни части за 100 тегловни части преполимер, характеризиращ се с това, че в началото на реакцията температурата на преполимера е 10 - 50° C, за предпочитане 15 - 30° C и най-добре стайна температура и температурата на водата е 25 - 90° C, за предпочитане 40 - 70° C, най-добре 55 - 65° C, като температурата на водата е с 10 - 50° C, за предпочитане с 20 - 45° C, по-висока от температурата на преполимера.

Изненадващо бе открито, че хидрофилни еластични пенопласти се получават с добро качество, като имат ниска плътност и твърдост, и при това плътността и твърдостта на пенопласта стават по-малко или едва зависещи от количеството на използваната вода, отколкото в случай, че преполимера и водата взаимодействат когато и двата компонента в началото на реакцията имат еднаква или близка температура. С оглед на удобство терминът „средно“ няма да се обяснява по-нататък в описанието, но дадените числа са средноаритметични, освен ако е дадено друго обяснение.

Използваните при получаването на преполимери полиизоцианати могат да бъдат алифатни, циклоалифатни или арилифатни полиизоцианати, по-специално диизоцианати, като хексаметилен диизоцианат, изофорон диизоцианат, циклохексан-1,4-диизоцианат, 4,4'-дициклохексилметан диизоцианат и m- и p- тетраметилксилилен

диизоцианат, и по-специално ароматни полиизоцианати като толуен диизоцианати (TDI), фенилен диизоцианати и най-предпочитания метилен дифенилен диизоцианати (MDI) и неговите хомолози притежаващи изоцианатна функционалност повече от две, като суров MDI и полимерен MDI.

Предпочитани полиизоцианати са метилен дифенилен диизоцианати като чист 4,4'-MDI, изомерни смеси от 4,4'-MDI и 2,4'-MDI и по-малко от 10 тегловни % 2,2'-MDI, както и модифицирани техни варианти, съдържащи карбодиимид, уретонимин, изоцианурат, уретан, алофанат, уреа или биуретови групи, като уретонимин и/или карбодиимид модифициран MDI, притежаващ NCO съдържание най-малко 25 тегловни % и уретан модифициран MDI, получен при взаимодействие на излишък от MDI и полиол с ниско молекулно тегло (MT до 1000) и притежаващ NCO съдържание най-малко 25 тегловни %.

При желание могат да се използват смеси от изоцианатите, споменати по-горе. Полиизоцианатите могат да съдържат диспергирани частички от уреа и/или уретанови частички, приготвени по обичайния начин, например чрез прибавяне на минимално количество от изофорон диамин към полиизоцианата.

Най-предпочитани полиизоцианати, използвани при получаването на преполимера, е полиизоцианат, съдържащ най-малко 65 %, за предпочитане най-малко 90 % и най-добре най-малко 95 тегловни % 4,4'-дифенилметан диизоцианат или негов вариант. Той може да се състои от предимно чист 4,4'-дифенилметан диизоцианат или смес от този диизоцианат с един или повече други органични полиизоцианати, по-специално други дифенилметан диизоцианатни изомери, например 2,4'-изомера, евентуално заедно с 2,2'-изомера. Най-предпочитан полиизоцианат може да бъде също MDI вариант, получен от полиизоцианатен състав, съдържащ най-малко 65 тегловни % 4,4'-дифенилметан диизоцианат. MDI вариантите са добре известни на

специалистите и те могат да се използват съгласно изобретението. Те съдържат по-специално течни продукти, получени при въвеждане на уретонимин и/или карбодиимидни групи в тези полиизоцианати, като карбодиимид и/или уретонимин модифициран полиизоцианат с предпочитание притежаващ NCO стойност най-малко 25 тегловни %, и/или чрез взаимодействие на такъв полиизоцианат с един или повече полиоли, притежаващи хидроксилна функционалност от 2 - 6 и молекулно тегло 62 - 1000, така че да се получи модифициран полиизоцианат, с предпочитание притежаващ NCO стойност най-малко 25 тегловни %.

Полиетер полиолът или смеси от полиетер полиоли, използвани при получаването на преполимера, имат с предпочитание средна номинална хидроксилна функционалност от 2 - 4 и най-добре от 2.5 - 3.5 и средно хидроксилно еквивалентно тегло от 1000 - 3000 и оксиетиленово съдържание от 50 - 85 тегловни %.

Полиетер полиолите включват продукти, получени при полимеризацията на етиленоксид, евентуално заедно с друг циклен оксид като тетраhydroфуран и - с предпочитание - пропилен оксид в присъствието, когато е необходимо, на полифункционални инициатори. Подходящи инициаторни съединения съдържат множество активни водородни атоми и могат да бъдат вода, бутандиол, етиленгликол, пропиленгликол, диетленгликол, триетленгликол, дипропилен гликол, етаноламин, диетаноламин, триетаноламин, толуен диамин, диетилтолуен диамин, фенилдиамин, дифенилметан диамин, етилендиамин, циклохексан диамин, циклохексан диметанол, резорцинол, бисфенол А, глицерол, триметилпропан, 1,2,6-хексантириол, пентаеритрол и сорбитол. Могат да се използват и смеси от инициатори.

Ако се използва друг циклен оксид полиолът може да се получи чрез едновременно или последователно прибавяне на етилен оксид и другия циклен оксид, както това е описано в нивото на техниката.

С оглед да се получи предпочитания полиол, притежаващ средно номинална хидроксилна функционалност от 2.5 до 3.5, полиол, притежаващ номинална хидроксилна функционалност от 3 може да се използва или да се използва смес от полиоли, притежаващи средна номинална хидроксилна функционалност от 2 - 6 при условие, че сместа е в споменатия по-горе 2.5 - 3.5 функционален порядък.

Най-общо могат да се използват полиолни смеси при условие, че те имат изискваната функционалност, еквивалентното тегло и оксиетиленово съдържание, каквото е описано по-горе.

Терминът „средна номинална хидроксилна функционалност“, използван тук, показва средната функционалност (броят на хидроксилните групи за молекула) на полиолния състав при предпоставка, че средната функционалност на наличните полиоксиалкилен полиоли е идентична със средната функционалност (броя на активните водородни атоми за молекула) на инициатора или инициаторите, използвани при получаването им, въпреки че в практиката тя ще е често малко по-малка поради някои крайни ненасищания.

При желание полиетер полиолът или сместа от полиоли може да съдържа диспергирани полимерни частички. Такива полимер-модифицирани полиоли са добре описани в нивото на техниката и включват продукти, получени при полимеризация *in situ* на един или повече винилови мономера, например актиролинрил и стирен, в полиоксиалкилен полиоли или при *in situ* реакция между полиизоцианат и amino- или хидрокси- функционално съединения, например триетаноламин, в полиоксиалкилен полиол.

Полимерът се получава обикновено чрез взаимодействие на полиизоцианат и полиол в съответни количества, така че да се получи

NCO стойност от 3 - 15 тегловни %, за предпочитане 3 - 10 тегловни % при температура за предпочитане между 40 и 90° C. Така получените преполимери са течности при условията на околната среда. Към така получения преполимер могат при желание да се прибавят малки количества (до 30 тегловни %) от друг полиизоцианат и по-специално MDI. С оглед да се увеличи стабилността на преполимера може да се прибави органична киселина или Люисова киселина.

Преполимерът има с предпочитане вискозитет най-много 10 000 mPa.s при 25° C.

При получаването на преполимера трябва да се избягва изоцианатната функционалност на полиизоцианата и средната номинална хидроксилна функционалност на полиола или на сместа от полиоли и двата да са 2.0. Ако една от тези функционалности е 2.0, то другата се предпочита да е най-малко 2.2.

Преполимерът реагира с вода, като количеството на водата е 15 - 500, за предпочитане 30 - 300, най-добре 40 - 250 тегловни части за 100 тегловни части от преполимера.

Пенопласти - образуващата реакционна смес може да съдържа една или повече от добавките, използвани при получаването на еластични пенопласти. Такива добавки са катализатори, например третични амини и калаени съединения, повърхностноактивни средства и стабилизатори на пяната, например силикон-оксиалкилен съполимери и полиоксиетилен/полиоксипропилен съполимери и полиоксиетилен полимери, удължители на веригата, например диоли и диамини с ниско молекулно тегло, напречно свързващи средства, например триетаноламин, глицерол и триметилпропан, забавители на запалването, органични и неорганични пълнители, пигменти, средства за подтискане на така наречения кипящ - пенещ ефект като полидиметилсилоксани, вътрешни освобождаващи от матрицата средства, антисептици, биоциди и лекарствени средства. При това

ценни еластични пенопласти могат да се получат без каквито и да са от тези добавки. Предпочита се да не се използват добавки с изключение на до 10 тегловни части и за предпочитане до 5 тегловни части от по-горе споменатите полиоксиетилен/полиоксипропилен съполимери и полиоксиетилен полимери за 100 тегловни части преполимер. Ако се използват такива добавки те с предпочитание се смесват предварително с вода.

Колкото до използването на тези (съ)полимери, изненадващо бе открито, че пенопласти, които проявяват много добри проникващи (умокрящи се) свойства и имат способността да абсорбират и задържат вода в количество неколkokратно по-голямо от теглото на пенопласта и/или които имат омрежени клетки, могат да се получат когато преполимерът и водата взаимодействат в присъствието на 0.01 - 10 тегловни части за 100 тегловни части от преполимера полиол, притежаващ средно молекулно тегло 500 - 10 000 и средна номинална хидроксилна функционалност 2 - 6. Този полиол може да е полиоксиетилен полимер или полиоксиетилен полиоксипропилен блок съполимер с оксиетиленово съдържание най-малко 30 тегловни %. Този полимер се използва с предпочитание в количество 0.05 - 3 тегловни части за 100 тегловни части от преполимера. Тези полиоли са известни и достъпни в търговията. Примери са Synperonic [™] PE L44, L64, F68, P75, P84, P85 и F87. Всички те се произвеждат в Imperial Chemical Industries PLC.

Когато се използват тези полиоли, проникващи (умокрящи) свойства се получават когато се използват полиоли, притежаващи оксиетиленово съдържание 35 - 70 и повече, по-специално 40 - 70 тегловни %; с предпочитание средната номинална хидроксилна функционалност на тези полиоли е 2. Мрежестите свойства се получават главно когато се използват полиоли с оксиетиленово съдържание 70 - 100 и евентуално 100 тегловни %; предпочита се да се

използват най-малко 40 тегловни части за 100 тегловни части от преполимера за получаването на такива омрежени пенопласти.

Преди преполимера и водата да взаимодействат в присъствието на този полиол, предпочита се водата и полиола предварително да се смесят.

По нататък методът съгласно изобретението, при който се използва вода при температура по-висока от преполимера, може да се проведе в присъствието на суперабсорбиращи полимери, както се обяснява по-подробно по-долу. Типовете и количествата от суперабсорбиращите полимери и начинът на използването им е описано по-долу.

Тази система на реагиране се използва за получаването на хидрофилни еластични пенопласти с добри свойства по много прост начин. Предпочитаните преполимери имат много нисък вискозитет, което улеснява работата при получаването на еластични пенопласти, които имат желан цвят (бял), имат отворени клетки или лесно се раздробяват и могат да имат стойност на компресия (ASTM D 3574 - 77), тест D, сухота 50 %) под 20 %, особено когато не се използва повърхностноактивно вещество. Чистотата и простотата на химикалите, използвани при направата на преполимерите, осигурява на получените от тях преполимери минимум извличащи се вещества, което прави тези пенопласти пригодни в случай на контакт с човешкото тяло, например при медицинско или хигиенно приложение.

Пенопластите могат да се получат под формата на плоски материали, калъпи и други подобни и да се използват за вибрационно овлажняване, пелени, гъби, покритие за рани, тампони, козметични подложки, продукти, освобождаващи лекарства, среди за отглеждане на растения, абсорбенти на храна и подобни.

Изобретението освен това се отнася до метод за получаване на хидрофилни еластични пенопласти чрез взаимодействие на преполимер,

както е определен по-горе, с 15 - 500 тегловни части вода за 100 тегловни части преполимер в присъствието на суперабсорбиращ полимер.

Суперабсорбиращи полимери (SAP) са широко известни. SAP или водо - абсорбиращи полимери или хидрогели са воднонеразтворими хидрофилни полимери, способни да поглъщат и абсорбират количества вода, солени разтвори, физиологични течности или телесни течности в количество 10 до 100 кратно по-голямо от собственото им тегло. Те се състоят от полиелектролити или други високо хидрофилни полимерни матрици, обикновено имащи напречни свързвания по продължение на макромолекулната верига с оглед да се избегне разтварянето. Те могат да бъдат естествени (природни) суперабсорбиращи полимери, като гума гуаг, други природни смоли и нишестета и за предпочитане синтетични суперабсорбиращи полимери, които включват полимери на база акрилова или метакрилови киселини, техни естери, нитрили, амиди и соли, полизахариди, ябълчни анхидридни полимери, поли(винил) алкохол, поли (N-винил-пиролидон) и диалкил диалкил кватернерни амониеви соли. За SAP препоръчваме да се направи справка в статията „Water-Absorbent Polymers: A Patent Survey“ Riccardo Po, J.M.S. - Rev. Macromol. Chem. Phys., C34 (4), 607 - 662 (1994). Суперабсорбиращите полимери, описани там, могат да се използват в настоящото изобретение.

Суперабсорбиращите полимери на базата на акрилови или метакрилови мономери са полимери, получени чрез свободна радикалова полимеризация на акрилова или метакрилова киселина, на техни естери, нитрили, амиди и/или соли, евентуално заедно с други ненаситени мономери като ябълчни, фумарови или итаконови производни, винил заместени сулфонови или амониеви соли, олефинови и стиренови мономери, хидроалкил или алкил акрилати и метакрилати, ненаситени соли на сулфонова киселина, акриламидоалкилови

сулфонове соли, винил сулфонати, стиренови сулфонати, винилбензил сулфонати, N,N'-метиленбисакриламид, диалкиламиноалкил акрилат и метакрилат, карбонил съдържащи хетероциклени N-винил мономери като N-винил-2-пиролидон, N-винил-2-капролактам и N-винил-2-морфолинон. Полимерите могат да се получат по известни методи, като се използват при желание инициатори, напречно-свързващи вещества, повърхностни вещества, известни на специалистите от областта; виж например РО, страници 610 - 632. Напречното свързване може да се проведе чрез свободно радикално съполимеризиране на малки количества поливинилови съполимери или при взаимодействие на страничните карбоксилати или карбоксилни групи на полимера с полиепоксид, халогенепоксид и/или полиол.

Суперабсорбентни полимери на базата на полизахариди могат да се подберат от например нишесте присадени съполимери и модифицирани целулозни полимери. Такива суперабсорбиращи полимери се получават чрез присаждане на ненаситен мономер като акрилонитрил, акрилова киселина или акриламид към полизахарид като нишесте или целулоза, евентуално последвано от осапунване. Такива суперабсорбиращи полимери на база полизахариди са известни и могат да се получат по познати начини; виж РО, страници 632 - 638.

Суперабсорбиращи полимери на база ябълчни анхидридни полимери се получават чрез взаимодействие на ябълчен анхидрид и хидрофобни съполимери като олефин или винилетер по познати методи; виж РО, страници 638 - 642.

Други суперабсорбиращи полимери, които могат да се използват, са полимери, получени чрез полимеризиране на диалил диалкил кватернерни амониеви соли в присъствието на полифункционално дивинилово съединение и/или на съединение, създаващо напречни връзки, като триалил метиламониев хлорид; полиалкиленови оксиди като полиетиленоксид, който е напречно свързан с например формалдехид и

глутаралдехид в присъствието на сярна киселина; поли (N-винилпиридон) и поли (N-метил, N-винил ацетамид), които са напречно свързани чрез средства като например дивинилбензен, диакрилати или диетиленгликол дивинилетер. Такива суперабсорбиращи полимери и начините на получаването им са известни, виж РО, страници 642 - 647.

Предпочитани суперабсорбиращи полимери са подбраните между такива на базата на акрилова или метакрилова киселина, естери, нитрили, амиди и/или солите им; суперабсорбиращи полимери на базата на полизахариди и суперабсорбиращи полимери на базата на ябълчен анхидрид.

Суперабсорбиращите полимери могат да се използват в полиуретанови пенопласти. Съществуват три начина за включване на суперабсорбиращите полимери в полиуретановите пенопласти.

1. Съставките за направата на суперабсорбиращия полимер и съставките за направата на полиуретанов пенопласт се смесват и суперабсорбиращия полимер и полиуретановия пенопласт се оставят да се образуват едновременно; виж например US 4 731 391 и EP - 163150. Резултатът е вътрешнопроникващо **омрежване**. Недостатък на този метод на взаимодействие е, че благодарение на присъствието на голям брой реактивоспособни химикали процесът е тромав и труден за контролиране и често се използват мономери за получаването на суперабсорбиращия полимер, които са опасни и токсични; това изисква производителят на еластични пенопласти да вземе допълнителни мерки за защита на безопасността и здравето на своите работници и околната среда.

2. Суперабсорбиращият полимер се вгражда в полиуретановия пенопласт чрез импрегниране, като се използва течност като носител на суперабсорбиращия полимер; виж EP - 41934. Недостатък на този метод

е, че получаването на пенопласта, съдържащ суперабсорбиращия полимер, изисква няколко допълнителни етапа, които правят метода на получаване по-малко атрактивен; освен това размерът на клетките на еластичния пенопласт трябва да е по-голям от размера на набъбналите частички на суперабсорбиращия полимер което означава сериозно ограничение по отношение размера на частичките на суперабсорбиращия полимер.

3. Частичките на суперабсорбиращия полимер се смесват със използваните съставки за направата на еластичния пенопласт.

В EP - 453286 е описан суперабсорбиращ пенопластов материал на базата на полиуретанов пенопласт, съдържащ суперабсорбиращ материал. Суперабсорбиращият материал, който може да се подбере от известните, се смесва с обичайни полиуретанови формулировки, които след това се използват за направа на полиуретанови пенопласти. Такива формулировки съдържат полиол, катализатор, полиизоцианат и малко количество вода.

В US 5 336 695 са описани хидрофилни пенопласти на базата на полиуретанов гел, който се получава от полиол, диизоцианат, суперабсорбент, катализатор и малко количество вода.

В US 4 201 846 е описано използването на фибър, направен от полимер на поливинил алкохол в хидрофилен пенопласт с оглед да се намали набъбването на пенопласта. Полиуретаните се получават чрез взаимодействие на преполимер и вода в присъствието на фибър и показват подобрени свойства на опън и късане и намалено увеличаване на обема, дължащо се на абсорбирането на вода.

В US 3 90 030 са описани хидрофилни пенопласти, съдържащи фино раздробен, водонабъбващ полимер за използване като тампони. Количеството на полимера е критично с оглед да се избегне изтичане. Пенопластите се правят чрез взаимодействие на смес от полимера и

полиол с диизоцианат в присъствието на катализатор и малко количество вода.

US 4 603 076 описва получаването на хидрофилен пенопласт чрез набъбване на преполимер на базата на MDI с неводно набъбващо средство и полиоксиетилен полиол в присъствието на хидрофилно съединение и катализатор. Преполимерът е на базата на смес от MDI и полимерен MDI.

US 4 985 467 описва получаването на хидрофилни пенопласти чрез взаимодействие на полиизоцианат, полиол и вода в присъствието на суперабсорбиращ материал, последвано от термично омрежаване.

В EP - 547765 и WO94/29361 е описано получаването на еластични пенопласти, като се използва преполимер, направен от 4,4'-MDI и полиетер полиол, притежаващ оксиетиленово съдържание 50 - 85 тегл. % и вода.

Изненадващо е открито, че хидрофилни еластични пенопласти могат да се получат, като се използват суперабсорбиращи полимери, както са описани по-горе, чрез взаимодействие на преполимер с голямо количество вода в присъствието на такъв суперабсорбиращ полимер. Тези пенопласти могат да се получат без термично омрежаване.

Суперабсорбиращият полимер може предварително да се смеси с преполимера, което прави метода много прост за производителя на пенопласти, необходимо е само прибавянето на вода.

Пенопластите са също атрактивни от гледна точка на околната среда. Освен преполимерът, суперабсорбиращ полимер и вода, не са необходими никакви други добавки, най-вече не е нужен катализатор.

Пенопластите имат много желани свойства: те проявяват ограничено свиване, имат отворени клетки, стабилни са, не показват скорчинг и имат много добри абсорбиращи и задържащи вода характеристики, много добри свойства на проникване и умокряне и механични свойства като сила на скъсване (на сухо и мокро) и

удължаване. Освен това пенопластите са меки на пипане, при условие че не се правят омрежени пенопласти, като се използват полимери и съполимери, описани по-горе.

Следователно настоящото изобретение се отнася до метод за получаване на еластични пенопласти чрез взаимодействие на преполимер, притежаващ NCO стойност от 3 - 15 тегловни %, който е реакционният продукт, получен при взаимодействие на излишно количество полиизоцианат с полиетер полиол или смес от такива полиоли, като този полиол или смес имат средна номинална хидроксилна функционалност от 2 до 6, за предпочитане от 2 до 4, средно хидроксилно еквивалентно тегло от 500 до 5000, за предпочитане от 1000 до 5000, и оксиетиленово съдържание от най-малко 50 тегловни %, с вода, като количеството на водата е 15 - 500 тегловни части за 100 тегловни части преполимер, характеризиращ се с това, че взаимодействието на преполимер и водата се провежда в присъствието на суперабсорбиращ полимер. Изобретението се отнася също така до състав, съдържащ преполимер, притежаващ NCO стойност 3 - 15 тегловни %, който преполимер се получава в резултат на взаимодействие на излишно количество полиизоцианат с полиетер полиол или смес от такива полиоли, като този полиол или смес от тях има средна номинална хидроксилна функционалност от 2 до 6, средно хидроксилно еквивалентно тегло от 1000 до 5000 и оксиетиленово съдържание най-малко 50 тегловни % и суперабсорбиращ полимер.

Количеството на използвания суперабсорбиращ полимер най-общо е 1 до 100 тегловни части за 100 тегловни части преполимер и за предпочитане от 5 до 80 тегловни части и най-добре 10 до 70 тегловни части.

Използваните при този метод преполимери съгласно изобретението и начинът на получаване на пенопласти от тях са същите,

каквито са описани по-горе. Използваните количества вода са описаните по-горе.

Пенопластите се получават с предпочитание в отсъствие на добавки, по-специално на споменатите по-горе катализатори, с изключение на полиоксиетилен полимери и полиоксиетилен / полиоксипропилен съполимери.

Когато се цели получаването на пенопласти с особено добри проникващи свойства или пенопластите да имат омрежаване, то се предприемат мерките, описани по-горе.

Суперабсорбиращите полимери могат да се подберат от описаните в статията на РО, цитирана по-горе. По-специално те могат да се подберат от напречно свързани полиакрилати и полиакриламиди и техни соли. Такива суперабсорбиращи полимери са търговски достъпни; например SANWET™ IM 3900G, IM 3746/1 и E394-95 от Hoechst/Cassella. Други суперабсорбиращи полимери могат да се подберат между нишесте или целулоза присадени суперабсорбиращи полимери, като се използват например акрилонитрил, акрилова киселина или акриламид като ненаситен мономер. Те също са достъпни в търговията; например SANWET IM 7000 от Hoechst/Cassella.

Могат да се използват различни комбинации от суперабсорбиращи полимери. Суперабсорбиращите полимери могат да се смесят с преполимера и водата в момента или смесването на суперабсорбиращите полимери с преполимера да стане предварително. За предпочитане е суперабсорбиращите полимери да не се смесват предварително с водата. Смесването може да се проведе ръчно или чрез обичайно машинно смесване или при условия на високооборотното тангенциално смесване.

Освен това изобретението засяга и абсорбиращите изделия, като пелени, гъби, средства за обработка на рани и тампони, на базата на свободен от катализатори, хидрофилен полиуретанов еластичен

пенопласт, съдържащ суперабсорбиращи полимери. За предпочитане пенопласта да е на база дифенилметан диизоцианат.

ПРИМЕРИ ЗА ИЗПЪЛНЕНИЕ НА ИЗОБРЕТЕНИЕТО

Изобретението е илюстрирано по-нататък чрез следващите примери.

Пример 1

Полиол 1 е полиетер (триол-иницииран), притежаващ произволни оксиетиленови и оксипропиленови остатъци с 77 % оксиетиленово съдържание и молекулно тегло от около 4000.

Преполимерът се получава чрез взаимодействие на 70 тегловни части полиол 1 и 30 тегловни части 4,4' MDI. От този преполимер се получава еластичен пенопласт чрез взаимодействие с различни количества вода, съдържаща 0.4 тегловни % Pluronic PE 6200 (търговска марка на ЕО/РО повърхностноактивно вещество от БАСФ-Плуроник). Преполимерът има NCO стойност 7.85 тегловни % и вискозитет 6000 mPa.s при 25⁰ C. Преди взаимодействието температурата на преполимера е стайна (22⁰ C). Количеството и температурата на водата преди реакцията и плътността и твърдостта и получените пенопласти са дадени по-долу. Плътността и твърдостта на пенопласта се измерва след изсушаване на пенопласта в пещ при 60⁰ C до постоянно тегло.

Таблица 1

експеримент	1*	2*	3*	4*	5	6	7	8
количество вода в тегл.части за 100 тегл.части преполимер	30	110	30	110	30	110	30	110
температура на водата, ⁰ C	10	10	25	25	45	45	65	65
плътност на сърцевината, кг/м ³	75	170	72	144	68	91	64	74

експеримент	1*	2*	3*	4*	5	6	7	8
твърдост, CLD 40% (kPa) ISO 3386	9.1	17.1	7	14.5	5	6.4	3.6	4.3

* сравнителни експерименти

Пример 2

Използвани са следните Synperonic повърхностноактивни вещества:

Таблица 2

	ЕО съдържание, тегл. %	молекулно тегло
Synperonic PE L 43	30	1900
Synperonic PE L 44	40	2200
Synperonic PE L 64	40	2900
Synperonic PE P 84	40	4200
Synperonic PE P 85	50	4650
Synperonic PE F 87	70	7700
Synperonic PE F 38	80	4800

От 100 тегловни части преполимер, използван в пример 1, се получава еластичен пенопласт чрез взаимодействие с 70 тегловни части вода, съдържаща 0.56 тегловни части Synperonic полиол. Температурата на преполимера преди реакцията е 22° C. Температурата на водата преди реакцията, типа на използвания Synperonic и резултатите от умокрянето са дадени в таблица 3:

Таблица 3

опит	Synperonic PE тип	тест за умокряне (секунди)	температура на водата (°C)
1	L 43	53	45
2	L 44	11	45
3	L 64	8	45
4	P 84	2	45
5	P 85	1	45
6	F 87	5	45
7	F 38	130	45
8*	L 64	238	20
9*	P 84	254	20
10*	P 85	267	20

* сравнителни примери

Пенопластите, получени в опитите 8 - 10 имат предимно затворени клетки.

Тест за умокряне: образец от сух пенопласт с размери 9 x 9 x 1 се поставя върху водна повърхност (едната от двете големи страни на образца се поставя върху водата) и се отчита времето, докато очевидно горната повърхност на пробата е цялостно умокрена.

Пенопластите се получават от горния преполимер (100 тегл. части, при 22° C), вода и повърхностноактивно вещество (0.8 тегловни % от водата). На таблица 4 са дадени количеството на преполимера (в тегл. части по отношение 100 тегл. части преполимер), температурата на водата и типа на повърхностноактивното вещество заедно с указание дали получения пенопласт е омрежен или не е.

Таблица 4

опит	повърхностно -активно в-во	количество вода	температ. на водата ° C	омрежавен пенопласт
11*	G 26	70	25	не

опит	повърхностно -активно в-во	количество вода	температ. на водата °C	омрежавен пенопласт
12	G 26	70	60	да, цялостно
13	F 68	70	80	да, цялостно
14*	F 87	110	25	не
15	F 87	110	45	да, повечето от клетките
16*	P 75	110	25	не
17	P 75	110	45	да, по-малко от клетките

* сравнителен опит

G 26 е полиоксиетилен триол с молекулно тегло 1200.

F 68 е Synperonic PE F 68: EO съдържание 80 тегл. % и молекулно тегло = 8350.

P 75 е Synperonic PE P 75 : EO съдържание 50 тегловни % и MT = 4150.

Пример 3

100 тегловни части от преполимера от пример 1 взаимодейства с 70 тегловни части вода, съдържаща 0.8 тегловни % Synperonic L64. Температурата на преполимера и на водата преди реакцията е стайна температура (22 °C) и съответно 45° C. Преди смесването на водата и преполимера се прибавя суперабсорбиращ полимер към преполимера и се смесва. Типът и количеството (тегловни части за 100 тегловни части преполимер) на използвания суперабсорбиращ полимер са дадени в таблица 5, опитите 1 - 10, заедно с резултатите : плътност (кг/м^3) на получения пенопласт се измерва съгласно ASTM 3574/A; максималното количество от 0.9 %-ен воден разтвор на натриев хлорид (физиологичен солев разтвор), който може да се абсорбира от пенопласта се

определя (като грамове разтвор за дм^3 от пенопласта); измерва се количеството от разтвора, което се задържа, когато се прилага налягане от 1 фунт/инч² ($4.5 \text{ кг}/64 \text{ см}^2$) в продължение на 15 минути върху пенопласта, съдържащ по-горе определеното количество от разтвора и се изчислява съгласно следната формула :

$$100 - \frac{(A_m - A_p) \times 100}{A_m}, \%$$

в която A_m е максималното количество разтвор, което пенопластът може да абсорбира и A_p е количеството разтвор, което остава в пенопласта, след като се приложи налягането. Налягането се прилага след като пенопласта е престоял 1, 10, 20 или 30 минути. На таблица 5 са дадени цифрите на задържане след оптималното време на престояване.

Максималната абсорбция се определя чрез сушене на пенопласта в продължение на 24 часа при стайна температура, цялостно потапяне на пенопласта в разтвора за 15 секунди, изваждане на пенопласта от разтвора и определяне на разликата в теглото за дм^3 от пенопласта преди и след потапяне.

Горните опити се повтарят при използване на вода при 22°C . Резултатите са дадени в таблица 5, при опитите 11 + 12 (престояването е 30 минути).

Таблица 5

Опит	тип на SAP/количество SAP	максимална абсорбция, $\text{г}/\text{дм}^3$	задържане, %/оптимално време на прест. мин	плътност $\text{кг}/\text{м}^3$
1	-	1370	53/1-30	65
2	1/15	1470	61/1-10	96

Опит	тип на SAP/ко- личество SAP	максимална абсорбция, г/дм ³	задържане, %/оптимално време на прест. мин	плътност кг/м ³
3	1/30	1350	57/1-10	99
4	1/50	1280	79/20	133
5	2/15	1240	67/10	90
6	2/30	1410	95/10	105
7	2/50	990	98/30	102
8	3/15	1480	64/10	80
9	3/30	1330	71/10	102
10	3/50	1250	99/10	128
11	1/50 (Т вода=22° C)	1460	97	154
12	2/30 (Т вода=22° C)	1360	94	124

SAP тип 1: суперабсорбиращи полимери на база полиакриламид ;
молекулно тегло около $5 \cdot 10^6$.

тип 2: нишестен присаден натриев полиакрилат SANWET IM
7000.

тип 3: натриев полиакрилат SANWET IM 3900 G.

Пример 4

В този пример се повтаря пример 3 с тази разлика, че SAP се прибавят по различни начини. Клетките на получените пенопласти се наблюдават визуално дали се получават пенопласти с отворени или със затворени клетки, а свиването на пенопласта се измерва съгласно формулата:

$$\frac{(S_b - S_a) \times 100}{S_b}, \%$$

в която S_b означава диаметра на чашата, в която е направен пенопласта и S_a е диаметра на пенопласта, получен след престояване при стайна температура в продължение на 12 часа.

Получените резултати от опитите 1 - 5 са дадени на таблица 6.

Таблица 6

опит	прибавяне на SAP	отворени клетки	свиване
1	към водата, веднага последвано от преполимер	не	18
2	към водата, последвано от прибавяне на преполимер след 150 сек и прибавяне на преполимер	не	65
3	към преполимера, веднага последвано от вода	да	14
4	към преполимера, последвано от прибавяне на вода след 150 сек	да	13
5	SAP, преполимер и вода се смесват	да	13
6+7	към преполимера, последвано от прибавяне на вода след 2 часа	да	13

Пример 4 се повтаря при условие, че вместо след 150 секунди водата се прибавя след 2 часа и SANWET IM 7000 и SANWET IM 3900 G се използват в количество 30 тегловни части. Резултатите са дадени на таблица 6, опити 6 + 7.

Пример 5 (сравнителен)

Повтаря се начина на работа от пример 3, като се използват 5 тегловни части вода. Пенопластът се свива.

Патентни претенции

1. Метод за получаване на еластични пенопласти, характеризиращ се с това, че преполимер, притежаващ NCO стойност 3-15 тегловни %, представляващ продукт на реакция на взето в излишък количество от полиизоцианат с полиетер полиол или на смес от такива полиоли, като този полиол или тази смес от полиоли имат средна номинална хидроксилна функционалност от 2 до 6, средно хидроксилно еквивалентно тегло от 500 до 5000 и оксиетиленово съдържание най-малко 50 тегловни %, взаимодейства с вода, като количеството на водата е 15-500 тегловни части за 100 части преполимер, като в началото на реакцията температурата на преполимера е 10-50° C и температурата на водата е с 10-50° C по-висока от температурата на преполимера.

2. Метод за получаване на еластични пенопласти съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че в началото на реакцията температурата на водата е 25-90° C.

3. Метод съгласно претенции 1 и 2, характеризиращ се с това, че температурата на преполимера е 15-30° C, температурата на водата е 40-70° C и температурата на водата е с 20-45° C по-висока от температурата на преполимера.

4. Метод съгласно претенции 1-3, характеризиращ се с това, че преполимерът има NCO стойност 3-10 тегловни % и представлява продукт, получен при взаимодействие на взето в излишък количество 4,4'-дифенилметан диизоцианат или негов вариант и полиолът или сместа от полиоли имат средна номинална хидроксилна функционалност от 2.5 - 3.5, средно хидроксилно еквивалентно тегло от 1000 до 3000 и оксиетиленово съдържание

от 50 до 85 тегловни % и количеството на водата е 30 - 300 тегловни части за 100 тегловни части от преполимера.

5. Метод съгласно претенции 1 - 4, характеризиращ се с това, че взаимодействието между преполимера и водата се провежда в присъствието на 0.01 - 10 тегловни части за 100 тегловни части преполимер от полиол (2), притежаващ средно молекулно тегло 500 - 10 000 и средна номинална хидроксилна функционалност 2 - 6, като този полиол е полиоксиетиленов полимер или полиоксиетилен полиоксипропиленов блок съполимер, притежаващ оксиетиленово съдържание най-малко 30 тегловни %.

6. Метод съгласно претенция 5, характеризиращ се с това, че полиолът (2) има средна номинална хидроксилна функционалност 2 и оксиетиленово съдържание 35 - 70 тегловни %.

7. Метод съгласно претенция 5, характеризиращ се с това, че полиолът (2) има оксиетиленово съдържание най-малко 70 тегловни % и количеството на използваната вода е най-малко 40 тегловни части за 100 тегловни части преполимер.

8. Метод съгласно претенции 1 - 7, характеризиращ се с това, че реакцията между преполимера и водата се провежда в присъствието на суперабсорбиращ полимер.

9. Метод съгласно претенция 8, характеризиращ се с това, че суперабсорбиращия полимер се използва в количество от 10 до 70 тегловни части за 100 тегловни части преполимер.

10. Метод съгласно претенции 8 - 9, характеризиращ се с това, че суперабсорбиращият полимер се подбира между супераб-

сорбиращи полимери на базата на акрилова или метакрилова киселина, техни естери, нитрили, амиди и/или соли; на полизахариди или на базата на ябълчен анхидрид.

11. Метод за получаване на еластични пенопласти чрез взаимодействие на преполимер, притежаващ NCO стойност 3 - 15 тегловни %, представляващ продукт на реакция между взето в излишък количество полиизоцианат и полиетер полиол или на смес от такива полиоли, като този полиол или тази смес от полиоли имат средна номинална хидроксилна функционалност от 2 до 6, средно хидроксилно еквивалентно тегло от 500 до 5000 и оксиетиленово съдържание най-малко 50 тегловни %, взаимодейства с вода и количеството на водата е 15 - 500 тегловни части за 100 части преполимер, характеризиращ се с това, че взаимодействието на преполимера и водата се провежда в присъствието на супер-абсорбиращ полимер.

12. Метод съгласно претенция 11, характеризиращ се с това, че преполимерът има NCO стойност 3 - 10 тегловни % и представлява продукт, получен при взаимодействие на взето в излишък количество полиизоцианат, съдържащ най-малко 65 тегловни % 4,4-дифенилметан диизоцианат или негов вариант и полиолът или сместа от полиоли имат средна номинална хидроксилна функционалност от 2.5 - 3.5, средно хидроксилно еквивалентно тегло от 1000 до 3000 и оксиетиленово съдържание от 50 до 85 тегловни %, а количеството на водата е 30 - 300 тегловни части за 100 тегловни части преполимер.

13. Метод съгласно претенции 11 - 12, характеризиращ се с това, че реакцията между преполимера и водата се провежда в присъствието на 0.01 до 10 тегловни части за 100 тегловни части преполимер, от полиол (2), притежаващ средно молекулно тегло

500 - 10 000 и средна номинална хидроксилна функционалност 2 - 6, като този полиол е полиоксиетиленов полимер или полиоксиетилен полиоксипропиленов блок съполимер, притежаващ оксиетиленово съдържание най-малко 30 тегловни %.

14. Метод съгласно претенция 13, характеризиращ се с това, че количеството на полиолът (2) е 0.05 - 3 тегловни части за 100 тегловни части преполимер.

15. Метод съгласно претенции 13 - 14, характеризиращ се с това, че полиолът (2) има номинална хидроксилна функционалност 2 и оксиетиленово съдържание 35 - 70 тегловни %.

16. Метод съгласно претенции 13 - 14, характеризиращ се с това, че полиолът (2) има оксиетиленово съдържание най-малко 70 тегл.% и количеството на използваната вода е най-малко 40 тегловни части за 100 тегловни части преполимер.

17. Метод съгласно претенции 11 - 16, характеризиращ се с това, че суперабсорбиращия полимер се използва в количество 10 до 70 тегловни части за 100 тегл. части преполимер.

18. Метод съгласно претенции 11 - 17, характеризиращ се с това, че суперабсорбиращия полимер е подбран между суперабсорбиращи полимери на базата на акрилова или метакрилова киселина, техни естери, нитрили, амиди и/или соли; на полизахариди или на базата на ябълчен анхидрид.

19. Състав, характеризиращ се с това, че съдържа преполимер, притежаващ NCO стойност 3 - 15 тегловни %, представляващ продукт на реакция между взето в излишък количество полиизоцианат и полиетер полиол или на смес от такива полиоли,

като този полиол или тази смес от полиоли имат средна номинална хидроксилна функционалност от 2 до 6, средно хидроксилно еквивалентно тегло от 1000 до 5000 и оксиетиленово съдържание най-малко 50 тегловни % и суперабсорбиращ полимер.

20. Състав съгласно претенция 19, характеризиращ се с това, че полиизоцианатът съдържа най-малко 65 тегловни % 4,4-дифенилметан диизоцианат или негов вариант.

21. Състав съгласно претенции 19 - 20, характеризиращ се с това, че преполимерът има NCO стойност 3 - 10 тегловни % и представлява продукт, получен при взаимодействие на взето в излишък количество полиизоцианат, съдържащ най-малко 65 тегл. % 4,4-дифенилметан диизоцианат или негов вариант, функционалност от 2.5 до 3.5, средно хидроксилно еквивалентно тегло от 1000 до 3000 и оксиетиленово съдържание от 50 до 85 тегловни %.

22. Състав съгласно претенции 19 - 21, характеризиращ се с това, че суперабсорбиращият полимер се използва в количество 10 до 70 тегловни части за 100 тегл. части преполимер.

23. Състав съгласно претенции 19 - 22, характеризиращ се с това, че суперабсорбиращият полимер е избран между суперабсорбиращи полимери на базата на акрилова или метакрилова киселина, техни естери, нитрили, амиди и/или соли; на полизахариди или на базата на ябълчен анхидрид.

24. Абсорбиращо изделие, характеризиращо се с това, че включва свободен от катализатори, хидрофилен полиуретанов еластичен пенопласт, който съдържа суперабсорбиращи полимери, като пенопластът има плътност най-много 154 кг/м³.

25. Абсорбиращо изделие, характеризиращо се с това, че включва свободен от катализатори, хидрофилен полиуретанов еластичен пенопласт, свободен от освобождаващи се моно-, ди- или поливалентни алкохоли, преди пенопластът да е бил в контакт с вода или воден разтвор.

26. Изделие съгласно претенции 24 и 25, характеризиращо се с това, че пенопластът е на база дифенилметан диизоцианат.

27. Състав, характеризиращ се с това, че съдържа преполимер, притежаващ NCO стойност 3 - 10 тегловни % и представляващ продукт, получен при взаимодействие на взето в излишък количество полиизоцианат с полиетер полиол или смес от такива полиоли, като този полиол или смес от полиоли има средна номинална хидроксилна функционалност от 2 до 6, средно хидроксилно еквивалентно тегло от 500 до 5000 и оксиетиленово съдържание най-малко 50 тегловни % и суперабсорбиращ полимер при което полиизоцианатът съдържа най-малко 65 тегловни % 4,4-дифенилметан диизоцианат или негов вариант.

Издание на Патентното ведомство на Република България
1113 София, бул. "Д-р Г. М. Димитров" 52-Б

Експерт: Б. Божнов

Редактор: Р. Георгиева

Пор. № 40869

Тираж: 40 МВ