(19) **RU** (11) **2 138 523** (13) **C1**

(51) МПК[6] **C 08 J 9/08, C 08 G 18/32, 18/66//C 08 L 75:04**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 94040143/04, 03.11.1994

(24) Дата начала действия патента: 03.11.1994

(30) Приоритет: 04.11.1993 DE P 4337569.3

(46) Дата публикации: 27.09.1999

(56) Ссылки: EP 0121850 A2, 1984. EP 0236895 A2, 1987. SU 312425 A, 1972.

(98) Адрес для переписки:
103064, Москва, ул.Казакова, 16, НИИР-Канцелярия "Патентные поверенные Квашнин, Сапельников и Партнеры"

(71) Заявитель:
Байер АГ (DE)

(72) Изобретатель: **Ганс Вебер (DE), Петер Хаас (DE), Эрхард Михельс (DE), Кристиан Вебер (DE), Клаус Брехт (DE)**

(73) Патентообладатель:
Байер АГ (DE)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЯЧЕИСТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ФОРМОВАННЫХ ИЗДЕЛИЙ

(57) Реферат:

Ячеистые полиуретановые формованные изделия с компактной поверхностью получают взаимодействием в закрытых формах полиизоцианатного компонента с содержанием изоцианатных групп, составляющим 18-33,6 вес.%, состоящего по меньшей мере из одного, в случае необходимости химически модифицированного, полиизоцианата или смеси полиизоцианатов дифенилметанового ряда, с полиольным компонентом средней гидроксильной функциональности 2-3, состоящего по меньшей мере из одного простого полиэфирного полиола с молекулярным весом 2000-10000 и/или по меньшей мере одного сложного полиэфирного полиола с молекулярным весом 2000-10000 и по меньшей мере одним дифункциональным в отношении реакции полиприсоединения изоцианата соединением с молекулярным весом 62 - 1999, взятым в количестве 2 -15% от веса полиольного компонента, в присутствии порообразователя и других вспомогательных веществ, известных в полиуретановой химии, при этом в качестве порообразователя используют карбамат общей формулы I, где R^1 - водород, C_{1-5}-алкил или остаток общей формулы (A), R^2 и R^3 - одинаковы или различны и означают водород, C_{1-3}-алкил, n = 2-6, в количестве 0,1-6% от веса полиольного компонента. Получают формованные изделия, которые при одинаковой твердости обладают одинаковой усадкой, как и формованные изделия, получаемые с использованием порообразователей. 3 з.п. ф-лы.

RU 2138523 C1

RU 2138523 C1

(19) **RU** (11) **2 138 523** (13) **C1**

(51) Int. Cl.[6] **C 08 J 9/08, C 08 G 18/32, 18/66//C 08 L 75:04**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 94040143/04, 03.11.1994

(24) Effective date for property rights: 03.11.1994

(30) Priority: 04.11.1993 DE P 4337569.3

(46) Date of publication: 27.09.1999

(98) Mail address:
103064, Moskva, ul.Kazakova, 16,
NIIR-Kantseljarija "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i Partnery"

(71) Applicant:
Bajer AG (DE)

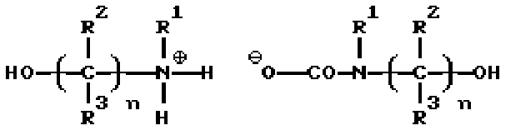
(72) Inventor: Gans Veber (DE),
Peter Khaas (DE), Ehrkhard Mikhel's
(DE), Kristian Veber (DE), Klaus Brekht (DE)

(73) Proprietor:
Bajer AG (DE)

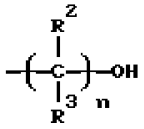
(54) METHOD OF MANUFACTURING MOLDED CELLULAR POLYURETHANE PRODUCTS

(57) Abstract:

FIELD: polymer materials. SUBSTANCE: molded cellular polyurethane products with dense surface are manufactured by interaction, in closed molds, of (i) polyisocyanate component containing 18-33.6 wt % isocyanate groups and consisting of at least one optionally modified diphenylmethane-based polyisocyanate or polyisocyanate mixture with (ii) polyol component with average hydroxyl function index 2-3 consisting of at least one polyether polyol with molecular weight 2000 to 10000 and/or at least one polyester polyol with molecular weight 2000 to 10000 and (iii) at least one bifunctional (with respect to polyaddition of isocyanate) compound with molecular weight from 62 to 1999 in amount from 2 to 15% of the weight of polyol component in presence of blowing agent and other auxiliary components known in the art. Above-mentioned blowing agent is substituted ammonium carbamate with general formula I:



(I) where R^1 is hydrogen, C_1-C_5-alkyl, or residue having general formula A:



(A), in which R^2 and R^3, same or different, are hydrogen or C_1-C_3-alkyl, and n=2-6, in amounts 0.1 to 6% based on the weight of polyol component. EFFECT: improved strength and contraction characteristics of products. 4 cl, 2 ex

RU 2138523 C1

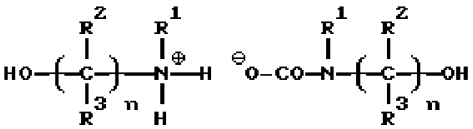
RU 2138523 C1

Изобретение относится к производству полиуретановых формованных изделий, более конкретно к способу получения ячеистых полиуретановых формованных изделий с компактной поверхностью.

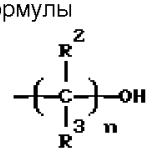
Известен способ получения ячеистых полиуретановых формованных изделий с компактной поверхностью путем взаимодействия в закрытых формах полиизоцианатного компонента, который может также представлять собой смесь полиизоцианатов с полиольным компонентом и по меньшей мере одним дифункциональным в отношении реакции полиприсоединения изоцианатных групп соединением в присутствии по меньшей мере двух порообразователей, один из которых является фторхлоруглеводород, и других вспомогательных веществ, известных в химии полиуретанов (см. патент EP N 0 121 850 B1, МПК: C 08 G 18/32, 1989).

Задачей изобретения является получение ячеистых полиуретановых формованных изделий с компактной поверхностью без использования вредных для окружающей среды фторхлоруглеводородов, которые по качеству не уступают изделиям, получаемым в присутствии фторхлоруглеводородов.

Данная задача решается предлагаемым способом получения ячеистых полиуретановых формованных изделий с компактной поверхностью путем взаимодействия в закрытых формах полиизоцианатного компонента с содержанием изоцианатных групп, составляющим 18 - 33,6 вес.%, состоящего по меньшей мере из одного, в случае необходимости химически модифицированного, полиизоцианата или смеси полиизоцианатов дифенилметанового ряда, с полиольным компонентом средней гидроксильной функциональности 2-3, состоящим по меньшей мере из одного простого полиэфирполиола с молекулярным весом от 2000 до 10 000 и/или по меньшей мере одного сложного полиэфирполиола с молекулярным весом от 2000 до 10000 и по меньшей мере одним дифункциональным в отношении реакции полиприсоединения изоцианата соединением с молекулярным весом от 62 до 1999, взятым в количестве от 2 до 15% от веса полиольного компонента, в присутствии порообразователя и других вспомогательных веществ, известных в химии полиуретанов, за счет того, что в качестве порообразователя используют карбамат общей формулы



в которой R^1 означает водород, алкил с 1 - 5 атомами углерода или остаток общей формулы



R^2 и R^3 одинаковы или различны и означают водород или алкил с 1 - 3 атомами углерода, а

n - целое число 2 - 6.

Карбамат вышеуказанной формулы предпочтительно берут в количестве 0,5- 5% от веса полиольного компонента.

Полиизоцианатный компонент предпочтительно является жидким при температуре 20°C и имеет предпочтительное содержание изоцианатных групп, равное 20 - 30 вес. %. Под полиизоцианатами дифенилметанового ряда следует понимать, в частности, 4,4'- диизоцианатдифенилметан, его технические смеси с 2,4'-диизоцианатдифенилметаном и, в случае необходимости, 2,2'-диизоцианатдифенилметаном, смеси этих диизоцианатов с их высшими гомологами, образующимися при фосгенировании конденсатов анилина и формальдегида и/или при обработке путем перегонки таких продуктов фосгенирования. Под "химической модификацией" этих полиизоцианатов подразумевается, в частности, известная уретановая модификация, например, путем взаимодействия максимум 30 экв.% имеющихся изоцианатных групп с полипропиленгликолями максимального молекулярного веса 700, или путем известной карбодиимидизации до 30% имеющихся изоцианатных групп.

Пригодные простые полиэфирполиолы представляют собой известные в полиуретановой химии продукты алкоксилирования предпочтительно ди- или трифункциональных инициаторов или смесей таких инициаторов. Пригодными инициаторами являются, например, вода, этиленгликоль, диэтиленгликоль, пропиленгликоль, триметилпропан и глицерин. Алкиленоксидами, используемыми для алкоксилирования, являются, в частности, пропиленоксид и этиленоксид, причем данные алкиленоксиды можно использовать с любой последовательностью и/или в качестве смеси.

К пригодным сложным полиэфирполиолам относятся известные, имеющие гидроксильные группы продукты этерификации предпочтительно двухатомных спиртов как, например, этиленгликоля, пропиленгликоля, неопентилгликоля, 1,4-бутандиола, 1,6- гександиола со взятыми в недостаточном количестве предпочтительно дифункциональными карбоновыми кислотами, например янтарной кислотой, адипиновой кислотой, фталевой кислотой, тетрагидрофталевой кислотой, гексагидрофталевой кислотой или смесью таких кислот.

Дифункциональное в отношении реакции полиприсоединения изоцианата соединение (далее: "удлинитель цепи") имеет предпочтительный молекулярный вес порядка 62 - 400. В том случае, если речь идет не об определенных соединениях, то данные относительно молекулярного веса также относятся к величине, рассчитанной по гидроксильной функциональности и содержанию гидроксильных групп.

К предпочтительным удлинителям цепи относятся простые двухатомные спирты с молекулярным весом ниже 200, например этиленгликоль, 1,4-бутандиол, 1,6-гександиол или смеси таких простых диолов. В качестве удлинителя цепи или в качестве его части также пригодны диолы, содержащие эфирные группы и имеющие указанный

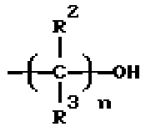
RU 2138523 C1

RU 2138523 C1

молекулярный вес, которые получают путем пропоксилирования и/или этоксилирования двухвалентных инициаторов вышеуказанного рода.

Кроме того, в качестве удлинителей цепи также пригодны ароматические диамины с пространственно затрудненными аминогруппами, в частности 1-метил- 3,5-диэтил- 2,4-диаминобензол и его технические смеси с 1-метил-3,5-диэтил-2,6-диаминобензолом. Можно также использовать любые смеси указанных в качестве примеров удлинителей цепи. Согласно предлагаемому способу удлинители цепи используют в предпочтительном количестве от 4 до 12% от веса полиольного компонента.

В предлагаемом способе предпочтительно используют карбаматы вышеуказанной общей формулы, в которых R^1 означает водород, метил или остаток формулы



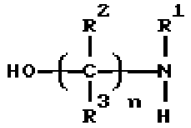
особенно предпочтительно водород,

R^2 - водород,

R^3 - водород или метил, а

n - 2, при этом, если R^2 и R^3 означают водород, то n означает 2 или 3.

Карбаматы получают путем простого насыщения основных алканоламинов формулы



с использованием газовой или твердой двуокиси углерода при температуре 40-130°С.

Особенно предпочтительные алканоламины для получения карбаматов представляют собой этаноламин, изопропаноламин, 3- аминопропанол-1, N-метилэтанол-амин или смеси таких алканоламинов.

В качестве известных в химии полиуретанов вспомогательных веществ можно назвать, например, активаторы, стабилизаторы или же другие свободные от галогена порообразователи как, в частности, вода, которую можно использовать в количестве до 0,3 % от веса полиольного компонента. Предпочтительно же предлагаемый способ осуществляют без добавления воды.

Исходные компоненты используют в количествах, соответствующих изоцианатному показателю 80 - 120, предпочтительно 95 - 105.

Для осуществления предлагаемого способа в общем полиольный компонент, удлинитель цепи и порообразователь объединяют и получаемую смесь смешивают с полиизоцианатным компонентом, после чего смеси дают реагировать в закрытых формах. При этом используют известные измерительные и дозировочные устройства. В качестве формовочных инструментов используют, например, формы подошв или элементов подошв (для получения подошв обуви или элементов подошв по методу литья или непосредственного нанесения подошвы), формы руля или интерцептора автомобилей или формы защитных подкладок в салоне автомашины, причем перед наполнением форм обычно на их внутренние стенки наносят известную смазку.

Температура реагентов [полиизоцианатного компонента и полиольного компонента] обычно составляет 20-45°С, а температура формовочных инструментов - 20 -70°С.

Количество подаваемого в форму, способного к вспениванию материала выбирают с обеспечением получения формованных изделий плотностью, составляющей 200 - 700 кг/м^3.

В результате осуществления предлагаемого способа получают полутвердые полиуретановые пенопласты с компактной поверхностью твердостью по Шору А, составляющей 20 - 70. Усадка формованных изделий составляет 1,2 -1,8%, то есть соответствует усадке формованных изделий, получаемых известным способом с использованием фторхлоруглеводородов в качестве дополнительного порообразователя.

В нижеследующих примерах все данные в % относятся к весу, за исключением данных по усадке.

Примеры

Исходные соединения

Полиизоцианат I

Разбавленный трипропиленгликолем 4,4'-дифенилметандиизоцианат с содержанием изоцианатных групп, составляющим 23%.

Полиизоцианат II:

Изоцианатный преполимер с содержанием изоцианатных групп, составляющим 20,2%, получаемый путем взаимодействия 1) 56 вес.частей 4,4'-диизоцианатдифенилметана и 1 вес.части модифицированного 4,4'-диизоцианатдифенилметана, содержание изоцианатных групп 30%, получаемого пут м частичной карбодиимидизации изоцианатных групп, со 2) смесью 21 вес.части полипропиленгликоля с гидроксильным числом 56 и 6,7 вес.части трипропиленгликоля.

Полиизоцианат III:

Смесь полиизоцианата с содержанием изоцианатных групп, составляющим 28%, и вязкостью при 25 °С, составляющей 130 мПа•с, состоящая из одинаковых весовых долей 1) полиизоцианата с содержанием изоцианатных групп 24,5% и вязкостью при температуре 25°С, составляющей 500 мПа•с, получаемого в результате фосгенирования конденсата анилина и формальдегида с последующим взаимодействием продукта фосгенирования с полипропиленгликолем с гидроксильным числом 515, и 2) смеси полиизоцианатов дифенилметанового ряда с содержанием изоцианатных групп, составляющим 31,5 %, с 60% изомеров диизоцианатдифенилметана (94% 4,4'-, 5% 2,4'- и 1% 2,2'-изомера) и 40% многоядерных гомологов.

Полиол I:

Простой полиэфир диол с молекулярным весом 4000, получаемый путем пропоксилирования пропиленгликоля и последующего этоксилирования продукта пропоксилированил (весовое соотношение пропиленоксида и этиленоксида = 70:30).

Полиол II:

RU 2138523 C1

RU 2138523 C1

Простой полиэфиртриол с молекулярным весом 6200, получаемый путем пропоксилирования триметилолпропана и последующего этоксилирования продукта пропоксилирования (весовое соотношение пропиленоксида и этиленоксида = 80: 20).

Полиол III:

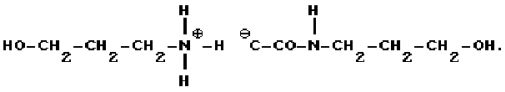
Простой полиэфиртриол с молекулярным весом 4800, получаемый путем пропоксилирования триметилолпропана и последующего этоксилирования продукта пропоксилирования (весовое соотношение пропиленоксида и этиленоксида = 85: 15).

Полиол IV:

Простой полиэфиртриол с привитой в количестве 20% от общего веса смеси стирола и акрилнитрила (в весовом соотношении 40:60), получаемый путем пропоксилирования триметилолпропана и последующего этоксилирования продукта пропоксилирования (весовое соотношение пропиленоксида и этиленоксида = 85: 15); молекулярный вес привитого полиэфира составляет 6000.

Карбамат I:

В 750 г (10 моль) 3- аминопропанол-1 вводят двуокись углерода до насыщения, причем поглощается примерно 5 моль. Получают карбамат формулы



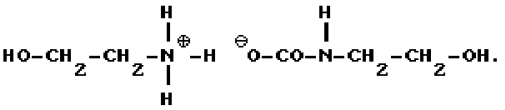
$C_7H_{18}N_2O_4$ (194) рассчитано: C 43,2%, H 9,2%, N 14,4%

найдено: C 43,1 %, H 9,1 %, N 14,8 %

Вязкость: 45 000 мПа•с (25°C).

Карбамат II:

В 610 г (10 моль) аминоэтанола вводят двуокись углерода до насыщения, причем поглощается примерно 5 моль. Получают карбамат формулы.



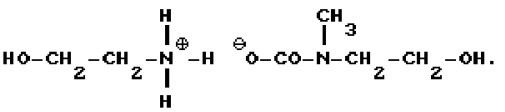
$C_5H_{14}N_2O_4$(166) рассчитано: C 36,1%, H 9,4%, N 16,8%

найдено: C 35,9 %, H 8,6 %, N 17,0 %

Вязкость: 22 000 мПа•с (25°C).

Карбамат III:

В 750 г (10 моль) N-метилэтаноламина вводят двуокись углерода до насыщения, причем поглощается примерно 5 моль. Получают карбамат формулы



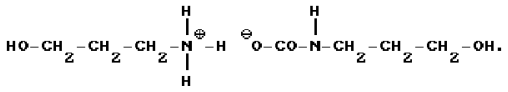
$C_7H_{18}N_2O_4$ (194) рассчитано: C 43,2, H 9,2%, N 14,4%

найдено: C 43,0%, H 8,8%, N 14,7%

Карбамат затвердевается в кристаллической форме. Точка плавления: 50 °C.

Карбамат IV:

В 750 г (10 моль) изопропаноламина вводят двуокись углерода до насыщения, причем поглощается около 5 моль. Получают карбамат формулы



$C_7H_{18}N_2O_4$(194) рассчитано: C 43,2%, H 9,2%, N 14,4%

найдено: C 42,9%, H 8,8%, N 14,9%

Вязкость: 150 000 мПа•с (25°C).

В нижеследующих примерах соблюдают изоцианатный показатель, составляющий 100.

Пример 1

С помощью обычно используемого при производстве подошв устройства для дозировки под низким давлением, снабженного мешалкой (фирма Elastogran Maschinen-bau) в форму для подошв обуви стандартного размера 8 1/2 подают способную к вспениванию смесь нижеуказанного состава в количестве, обеспечивающем плотность, составляющую 550 кг/м^3. Температура формовочного инструмента: 45°C, температура сырья: 25 °C, время пребывания в форме: 4 мин.

На внутренние стенки форм распылением наносят обычную смазку, имеющуюся в торговле (марки Keck-Oko 65 A фирмы J. Keck, г. Пирмазенс, DE).

Полиольный компонент:

полиол I - 78,6 вес. части

полиол II - 10,0 вес. частей

бутандиол-1,4 - 10,0 вес. частей (11,3% от веса полиолов I,II)

триэтилендиамин - 0,3 вес. части

дилаурат дибутилолова - 0,02 вес. части

карбамат IV - 1,0 вес. часть (1,13% от веса полиолов I,II)

Полиизоцианатный компонент:

полиизоцианат I - 56,0 вес. частей

Свойства:

плотность - 550 кг/м^3

усадка по длине (%) по истечении 2 дней - 1,5

твердость по Шору A - 58

текучесть - очень хорошая

Пример 2

С помощью данного примера показывается неожиданно беспроблемное течение материала для получения руля автомобили сложной конфигурации, а также быстрое снижение давления в формованном изделии, выражающееся в небольшой усадке непосредственно после удаления из формы.

При осуществлении данного примера способные к вспениванию смеси получают при помощи известных устройств для смешивания под высоким давлением. Количество способной к вспениванию смеси выбирают с обеспечением плотности, составляющей 450 кг/м ^{3}. Температура формовочного инструмента: 45°C, температура сырья: 25 °C. На внутренние стенки форм наносят известные смазки, имеющиеся в торговле (марки Acmosil 36-3603 фирмы Acmos, г. Бремен, DE). Время пребывания в форме составляет 3 мин.

Полиольный компонент;

полиол III - 75,0 вес. частей

полиол IV - 12,0 вес. части

этиленгликоль - 5,0 вес. частей (5,75% от веса полиолов III, IV)

бис-(диметиламино-н-пропил)-амин - 0,5 вес. части

N,N,N',N'-тетраметилгексаметилендиамин - 0,5 вес. части

карбамат I - 2,5 вес. части (2,87% от

RU 2138523 C1

RU 2138523 C1

веса полиолов III, IV)

продукт Schwarzpaste N фирмы Bayer AG, DE - 5,0 вес. частей

Полиизоцианатный компонент:

полиизоцианат III - 50,0 вес. частей

А) Руль

Плотность составляет 450 кг/м ^{3}. По истечении 3 минут из формы удаляют формованное изделие с оптимально выполненной внешней конфигурацией. Цвет и структура поверхности хорошие.

Б) Плита

Для определения усадки выполняют плиту с использованием стальной формы размером 300 x 236 x 10 мм.

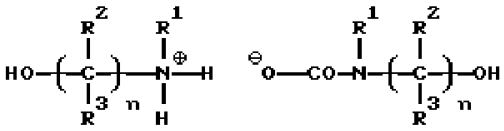
Время пребывания в форме: 3 минуты

Усадка непосредственно после удаления из формы: 0,5%

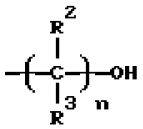
Усадка по истечении 2 дней: 1,3%,

Формула изобретения:

1. Способ получения ячеистых полиуретановых формованных изделий с компактной поверхностью путем взаимодействия в закрытых формах полиизоцианатного компонента с содержанием изоцианатных групп, составляющим 18-33,6 вес.%, состоящего по меньшей мере из одного, в случае необходимости химически модифицированного, полиизоцианата или смеси полиизоцианатов дифенилметанового ряда, с полиольным компонентом средней гидроксильной функциональности 2-3, состоящим по меньшей мере из одного простого полиэфирполиола с молекулярным весом 2000 - 10000 и/или по меньшей мере одного сложного полиэфирполиола с молекулярным весом 2000 - 10000 и по меньшей мере одним дифункциональным в отношении реакции полиприсоединения изоцианата соединением с молекулярным весом 62 - 1999, взятым в количестве 2 - 15% от веса полиольного компонента, в присутствии порообразователя и других вспомогательных веществ, известных в химии полиуретанов, отличающийся тем, что в качестве порообразователя используют карбамат общей формулы



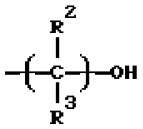
в которой R^1 означает водород, алкил с 1-5 атомами углерода или остаток общей формулы



R^2 и R^3 одинаковы или различны и означают водород или алкил с 1 - 3 атомами углерода;

n - целое число 2 - 6.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве карбамата берут карбамат указанной в п.1 общей формулы, в которой R^1 означает водород, метил или остаток формулы



R^2 - водород;

R^3 - водород или метил;

n = 2, при этом, если R^2 и R^3 означают водород, то n означает 2 или 3.

3. Способ по пп.1 и 2, отличающийся тем, что карбамат берут в количестве 0,5 - 5% от веса полиольного компонента.

4. Способ по пп. 1 - 3, отличающийся тем, что карбамат используют с другим свободным от галогена порообразователем.

RU 2138523 C1

RU 2138523 C1