



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013105804/04, 11.07.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
11.07.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
13.07.2010 DE 102010027052.0;
09.05.2011 DE 102011050220.3

(43) Дата публикации заявки: 20.08.2014 Бюл. № 23

(45) Опубликовано: 20.06.2016 Бюл. № 17

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 2006/108833 A1 19.10.2009. US
5962541 A 05.10.1999. RU 2181152 C2 10.04.2002.
RU 2291162 C2 10.01.2007. RU 2275390 C2
27.04.2006. US 20070282028 A1 06.12.2007.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 13.02.2013(86) Заявка РСТ:
EP 2011/061738 (11.07.2011)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2012/007418 (19.01.2012)Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные
Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

ПИРКЛЬ Ханс-Георг (DE),
ШМИДТ Манфред (DE),
АЛЬБЕРС Райнхард (DE),
ВАН ДЕ БРААК Йоханнес (DE),
РОЭРС Рольф (DE)

(73) Патентообладатель(и):

БАЙЕР ИНТЕЛЛЕКТУЭЛЬ ПРОПЕРТИ
ГМБХ (DE)

(54) СЛАБО МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ФОРПОЛИМЕРЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

(57) Реферат:

Изобретение описывает форполимер С с терминальными изоцианатными группами с содержанием NCO-групп от $\geq 26,0$ мас.% до $\leq 31,0$ мас.% в пересчете на массу этого форполимера С, получаемый из реакции (i) изоцианатной композиции А с вязкостью при 25°C от ≥ 90 мПа·с до ≤ 300 мПа·с, включающей от ≥ 25 мас.% до ≤ 60 мас.% мономерного дифенилметандиизоцианата А1 и от ≥ 40 мас.% до ≤ 75 мас.% полимерного дифенилметандиизоцианата А2, причем сумма долей компонентов А1 и А2 составляет ≤ 100 мас.%, с (ii) полиэфирполиолом В со сложными и простыми эфирными группами со средней

функциональностью от $\geq 1,9$ до $\leq 2,1$ и ОН-числом от ≥ 200 мг(КОН)/г до ≤ 500 мг(КОН)/г, полученным из реакции органической дикарбоновой кислоты или соответственно ее ангидрида с числом атомов углерода от 4 до 6 В1 по меньшей мере с одним диолом с числом атомов углерода от 2 до 6 В2, а также алкиленоксидом В3, причем этот полиэфирполиол В со сложными и простыми эфирными группами используется в количествах от $\geq 1,5$ мас.% до $\leq 6,0$ мас.% в пересчете на сумму масс А и В. Также описывается полиуретановый/полиизоциануратный полимер и композиционный

элемент, включающий полиуретановый/полиизоциануратный полимер и стальной покрывающий слой. Технический результат заключается в получении NCO-форполимеров,

которые имеют очень хорошую адгезию к металлическим покрывающим слоям в металлокомпозиционных элементах. 4 н. и 7 з.п. ф-лы, 3 пр., 1 табл.

R U 2 5 8 7 3 0 2 C 2

R U 2 5 8 7 3 0 2 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08G 18/10 (2006.01)*C08G 18/42* (2006.01)*C08G 18/40* (2006.01)*C08G 18/80* (2006.01)*C08G 18/76* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013105804/04**, 11.07.2011(24) Effective date for property rights:
11.07.2011

Priority:

(30) Convention priority:
13.07.2010 DE 102010027052.0;
09.05.2011 DE 102011050220.3(43) Application published: **20.08.2014** Bull. № 23(45) Date of publication: **20.06.2016** Bull. № 17(85) Commencement of national phase: **13.02.2013**(86) PCT application:
EP 2011/061738 (11.07.2011)(87) PCT publication:
WO 2012/007418 (19.01.2012)

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapelnikov i partnery"**

(72) Inventor(s):

**PIRKL KHans-Georg (DE),
SHMIDT Manfred (DE),
ALBERS Rajnkhard (DE),
VAN DE BRAAK Jokhannes (DE),
ROERS Rolf (DE)**

(73) Proprietor(s):

**BAJER INTELLEKTUEL PROPETI
GMBKH (DE)**(54) **WEAKLY MODIFIED PREPOLYMERS AND USE THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention describes a prepolymer C with terminal isocyanate groups with content of NCO-groups from ≥ 26.0 wt% to ≤ 31.0 wt% based on weight of prepolymer obtained from reaction of (i) an isocyanate composition A having viscosity at 25 °C from ≥ 90 mPa·s to ≤ 300 mPa·s, including ≥ 25 wt% to ≤ 60 wt% of monomeric diphenylmethane diisocyanate A1 and from ≥ 40 wt% to ≤ 75 wt% of polymeric diphenylmethane diisocyanate A2, wherein sum of proportions of components A1 and A2 is ≤ 100 wt%, with (ii) polyester polyol B with ether and ester groups with average functionality of ≥ 1.9 to ≤ 2.1 and OH-number from ≥ 200 mg(KOH)/g to ≤ 500 mg (KOH)/g, obtained from reaction of an organic

dicarboxylic acid or, respectively, its anhydride having number of carbon atoms from 4 to 6 B1 with at least one diol having number of carbon atoms from 2 to 6 B2, and alkyleneoxide B3, wherein said polyesterpolyol B with ether and ester groups and is used in amounts of ≥ 1.5 wt% to ≤ 6.0 wt% based on sum weight of A and B. Also described is polyurethane/polyisocyanurate polymer and a composite element comprising polyurethane/polyisocyanurate polymer and a steel coating layer.

EFFECT: technical result is obtaining NCO-prepolymers, which have very good adhesion to metal coating layers in metal-composite elements.

11 cl, 3 ex, 1 tbl

Настоящее изобретение касается форполимера с изоцианатными терминальными группами с содержанием NCO-групп от $\geq 26,0\%$ массовых до $\leq 31,0\%$ массовых, получаемого по реакции изоцианатной композиции, включающей от $\geq 30\%$ массовых до $\leq 60\%$ массовых двухъядерного МДИ (метиленидифенилдиизоцианата) и от $\geq 40\%$ массовых до $\leq 70\%$ массовых полимерного МДИ, с бифункциональным полиэфирполиолом со сложными и простыми полиэфирными группами, который получается из реакции дикарбоновой кислоты/производного дикарбоновой кислоты по меньшей мере с одним полиолом, а также с эпоксидом. Другими объектами изобретения являются полученный из этого форполимера ПУР/ПИР-полимер (полиуретановый/полиизоциануратный полимер), его применение, а также основанные на нем композиционные элементы.

В сфере применения металлокомпозиционных материалов для строительства промышленных павильонов требуется высокая и продолжительная прочность адгезии изолирующего пеноматериала к металлическому покрывающему слою. Это относится, в частности, к полиизоциануратным пеноматериалам. Для них в качестве исходных веществ могут применяться полиуретановые форполимеры, содержащие изоцианатные группы, которые получают в результате взаимодействия стехиометрического избытка органического полиизоцианата с органическим полиолом. Такие форполимеры хорошо известны в области полиуретанов и применяются, например, при изготовлении мягких и жестких пеноматериалов, а также эластомеров, покрытий, веществ, усиливающих адгезию, и тому подобных.

Получение таких NCO-форполимеров было описано в многочисленных публикациях. Так, например, немецкий патент DE 69132613 T2 предлагает способ получения мягких пеноматериалов, который включает в себя следующие стадии:

- непрерывную подачу органической полиизоцианатной композиции и соединения, реакционноспособного по отношению к изоцианатам, со средней молекулярной массой по меньшей мере 1000 и при желании катализатора в реакционную область, причем относительное соотношение изоцианатной композиции и соединения, реакционноспособного по отношению к изоцианатам, подходит для образования форполимера с содержанием NCO-групп в диапазоне от 2 до 15% массовых;
- взаимодействие органической полиизоцианатной композиции и соединения, реакционноспособного по отношению к изоцианатам, в реакционной области с образованием форполимера с терминальными изоцианатными группами;
- непрерывное отведение реакционной смеси из реакционной области;
- если необходимо, возможность выдержки реакционной смеси для образования форполимера с содержанием NCO-групп в диапазоне от 2 до 15% массовых,
- подача этого форполимера в область вспенивания;
- взаимодействие этого форполимера в области вспенивания с включающим воду компонентом, реакционноспособным по отношению к изоцианатам; и
- повторное извлечение образованного таким образом пеноматериала, причем реакционная область также используется в качестве области вспенивания.

В международной заявке WO 94/29361 A1 описывается способ получения мягких пеноматериалов, при котором используется форполимер с содержанием NCO-групп от 5 до 10% массовых. Этот форполимер представляет собой продукт реакции избытка полиизоцианата по меньшей мере с 85% массовыми 4,4'-дифенилметандиизоцианата или его разновидности с полиолом, который имеет номинальную функциональность по гидроксигруппам от 2,5 до 3,5, среднюю гидроксильную эквивалентную массу от 1000 до 3000 и содержание оксиэтилена от 50 до 85% массовых. Этот форполимер

взаимодействует с водой, причем количество воды составляет по меньшей мере 20 массовых частей на каждые 100 массовых частей форполимера.

Немецкий патент DE 2823762 A1 касается непрерывного способа получения термопластичных полиуретанов из полигидроксисоединений, диизоцианатов и низкомолекулярных агентов удлинения цепи, при котором исходные компоненты проводятся через зону смешивания, а затем через реакционную зону. Эти исходные компоненты перемешиваются в зоне смешивания, в которой происходит практически полное промешивание, достаточное для последующей реакции полиприсоединения. Температура продуктов настолько низкая, что реакция между компонентами в значительной мере предотвращается. Затем смесь при помощи прецизионного насоса подается в статический смеситель такой длины и диаметра, что при скорости течения, предотвращающей начало образования полимера, компоненты реакции так долго остаются в статическом смесителе, что происходит полиприсоединение.

Немецкий патент DE 19823392 A1 предлагает способ получения форполимеров, содержащих изоцианатные группы, путем взаимодействия органических изоцианатов с соединениями с кислыми протонами, который отличается тем, что взаимодействие с образованием форполимеров осуществляется непосредственно в технологическом потоке установки для получения изоцианатов. Предметом этой публикации, кроме того, являются полученные таким образом форполимеры, содержащие изоцианатные группы, их применение для получения ПУР, а также способ получения ПУР в результате взаимодействия по меньшей мере одного форполимера, содержащего изоцианатные группы, при необходимости в смеси с другими органическими и/или модифицированными органическими изоцианатами, с соединениями по меньшей мере с двумя реакционноспособными атомами водорода в присутствии при необходимости вспенивающих агентов, катализаторов, а также при необходимости других вспомогательных средств и/или добавок.

Европейский патент EP 0497131 A2 предлагает содержащие группы простого эфира и сложного эфира изоцианатные форполимеры с содержанием NCO-групп от 1,9 до 25% массовых на основе А) полиизоцианатного компонента, состоящего по меньшей мере из одного органического полиизоцианата со средней молекулярной массой от 168 до 1000, В) продуктов этерификации простых полиэфирполиолов со средним гидроксильным числом от 200 до 600 с помощью монокарбоновых кислот, при необходимости в смеси с вспомогательными количествами многоосновных карбоновых кислот и при необходимости С) органических полигидроксисоединений с молекулярными массами в диапазоне от 62 до 200 в количестве до 25% от гидроксильного эквивалента в пересчете на компонент В), способ получения изоцианатных форполимеров такого типа в результате взаимодействия указанных исходных материалов при соблюдении эквивалентного соотношения NCO/OH от 1,7:1 до 20:1 и применение этих изоцианатных форполимеров в качестве связующих средств или компонентов связующих средств в средствах для нанесения покрытий, уплотнительных массах или литевых массах из полиуретанов.

Немецкий патент DE 19601410 A1 занимается способом получения мягких пенополиуретанов путем взаимодействия а) органических и/или модифицированных органических соединений, содержащих NCO-группы, с b) более высокомолекулярными соединениями по меньшей мере с двумя реакционноспособными атомами водорода и с) при необходимости низкомолекулярными агентами удлинения цепи и/или сшивающими агентами в присутствии d) вспенивающих агентов, e) катализаторов, f) огнезащитных средств, а также при необходимости g) других вспомогательных средств и/или добавок.

В качестве органических и/или модифицированных органических соединений, содержащих NCO-группы, используются форполимеры, содержащие NCO-группы, которые представляют собой продукты взаимодействия сложных полиэфирполиолов и/или полиэфирполиолов со сложными и простыми полиэфирными группами и ароматических диизоцианатов и подвергаются специальной последующей обработке.

Международная заявка WO 2009/055436 A1 касается полиэфирполиолов со сложными и простыми полиэфирными группами и их применения в уретановых форполимерах, уретановых пеноматериалах и невспененных уретановых покрытиях, клеящих веществах, уплотняющих массах и/или эластомерах. Описываются способы получения таких полиэфирполиолов со сложными и простыми полиэфирными группами при катализе двойными металлцианидными катализаторами и получения уретановых форполимеров. Описанные там полиэфирполиолы со сложными и простыми полиэфирными группами предпочтительно представляют собой продукт реакции фталевого ангидрида, диэтиленгликоля и пропиленоксида. Эти полиэфирполиолы со сложными и простыми полиэфирными группами обладают улучшенной растворимостью и совместимостью в смесях или из простых полиэфирполиолов и/или из сложных полиэфирполиолов. Эти полиэфирполиолы со сложными и простыми полиэфирными группами предпочтительно являются менее вязкими, чем сложные полиэфирполиолы из промежуточной стадии и, как правило, растворимы или в сложных и/или в простых полиэфирполиолах. Дополнительно эти полиэфирполиолы со сложными и простыми полиэфирными группами улучшают устойчивость к гидролизу покрытий, клеящих веществ, уплотняющих масс и эластомеров, в которых они используются.

Исходя из этого, способы получения NCO-форполимеров, описанные в уровне техники, требуют взаимодействия компонента, содержащего изоцианатные группы, с компонентом, содержащим группы, реакционноспособные по отношению к изоцианату, в реакторе и особенно при контролируемых условиях смешивания и температурных условиях.

Таким образом, перед настоящим изобретением стояла задача предоставить NCO-форполимеры, которые могут получаться простым и быстрым способом, причем полученные из этих форполимеров ПУР- или ПУР/ПИР-пеноматериалы имеют очень хорошую адгезию, составляющую по меньшей мере $0,2 \text{ Н/мм}^2$, к металлическим покрывающим слоям в металлокомпозиционных элементах.

Эта задача согласно изобретению решается с помощью форполимера С с терминальными изоцианатными группами с содержанием NCO-групп от $\geq 26,0\%$ массовых до $\leq 31,0\%$ массовых в пересчете на массу этого форполимера С, получаемый из реакции

(i) изоцианатной композиции А с вязкостью при 25°C от $\geq 60 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ до $\leq 800 \text{ мПа}\cdot\text{с}$, включающей от $\geq 25\%$ массовых до $\leq 60\%$ массовых мономерного дифенилметандиизоцианата (МДИ) А1 и от $\geq 40\%$ массовых до $\leq 75\%$ массовых полимерного дифенилметандиизоцианата (пМДИ) А2, причем сумма долей компонентов А1 и А2 составляет $\leq 100\%$ массовых, с

(ii) полиэфирполиолом В со сложными и простыми полиэфирными группами со средней функциональностью от $\geq 1,9$ до $\leq 2,1$ и ОН-числом от $\geq 200 \text{ мг (KOH)/г}$ до $\leq 500 \text{ мг (KOH)/г}$, полученным из реакции дикарбоновой кислоты и/или производного дикарбоновой кислоты В1 по меньшей мере с одним полиолом В2, а также эпоксидом В3,

причем этот полиэфирполиол со сложными и простыми полиэфирными группами В используется при содержании от $\geq 1,5\%$ массовых до $\leq 6,0\%$ массовых, в пересчете на

сумму масс А и В.

Неожиданно было обнаружено, что содержащие изоцианатные группы компоненты А в стехиометрическом избытке, а компонент с группами, реакционноспособными по отношению к изоцианатам, В в стехиометрическом недостатке при комнатной температуре или повышенной температуре вплоть до 100°C могут непрерывно совместно подаваться в смесительную установку и воспроизводимо вступать в реакцию с образованием форполимера, содержащего изоцианатные группы. В качестве альтернативы в реакционный сосуд может помещаться компонент А и при температуре от комнатной вплоть до 100°C вводиться в реакцию с компонентом В. Также образуется форполимер, содержащий изоцианатные группы.

Кроме того, неожиданным образом было найдено, что ПУР-/ПИР-пеноматериалы, полученные из слабо модифицированных изоцианатов согласно изобретению, обладают улучшенной адгезией в металлокомпозиционных элементах по сравнению с пеноматериалами, полученными с не модифицированными изоцианатами.

В результате избытка NCO-компонента А получают форполимер со свободными концевыми NCO-группами. Предпочтительно содержание NCO-групп составляет от $\geq 27,0\%$ массовых до $\leq 30,0\%$ массовых, более предпочтительно от $\geq 27,5\%$ массовых до $\leq 29,5\%$ массовых и может определяться на основании стандарта ISO 14896.

Предпочтительно полиэфирполиол со сложными и простыми полиэфирными группами В используется с содержанием от $\geq 2,0\%$ массовых до $\leq 5\%$ массовых и более предпочтительно от $\geq 2,5\%$ массовых до $\leq 4\%$ массовых, в пересчете на сумму масс А и В.

В качестве полиизоцианата А могут использоваться традиционные смеси мономерного МДИ и полимерного МДИ. Вязкость при 25°C может определяться на основании стандарта DIN 53019 части 1 и предпочтительно составляет от ≥ 80 мПа·с до ≤ 500 мПа·с, более предпочтительно от ≥ 90 мПа·с до ≤ 300 мПа·с.

В рамках настоящего изобретения термины «мономерный МДИ» и «двухъядерный МДИ» используются как синонимы. Кроме того, «полимерный МДИ» обозначает ди- и тримерные аддукты и более высокомолекулярные гомологи мономерного МДИ.

Предпочтительно их композицию составляет от $\geq 35\%$ массовых до $\leq 55\%$ массовых мономерного МДИ и от $\geq 45\%$ массовых до $\leq 65\%$ массовых полимерного МДИ, причем сумма этих составляющих, в свою очередь, в сумме дает $\leq 100\%$ массовых. Еще более предпочтительными являются от $\geq 40\%$ массовых до $\geq 50\%$ массовых мономерного МДИ и от $\geq 50\%$ массовых до $\leq 60\%$ массовых полимерного МДИ.

Подходящие полиэфирполиолы со сложными и простыми полиэфирными группами В предпочтительно представляют собой продукты алкоксилирования сложных олиго- и полиэфиров из ароматических и алифатических дикарбоновых кислот и производных дикарбоновых кислот В1, таких как, например, ангидриды, с концевыми группами, реакционноспособными по отношению к изоцианатам. Полиэфирполиолы со сложными и простыми полиэфирными группами могут получаться в результате целенаправленного синтеза, например, с помощью алкоксилирования карбоновых кислот или ангидридов карбоновых кислот, или сложных полиэфиров, или с помощью конденсации с удвоением молекул сложных полиэфиров с концевыми ОН-группами. Эти соединения также могут с помощью известных методов вводиться в реакцию с эпоксидами.

ОН-число полиэфирполиола со сложными и простыми полиэфирными группами В предпочтительно составляет от ≥ 250 мг(ОН)/г до ≤ 380 мг(ОН)/г, особенно предпочтительно от ≥ 280 мг(ОН)/г до ≤ 350 мг(ОН)/г и наиболее предпочтительно от ≥ 300 мг(ОН)/г до ≤ 320 мг(ОН)/г. Оно может определяться согласно стандарту

DIN 53240 («Определение гидроксильного числа»).

Средняя функциональность F_N этого полиола В составляет от 1,9 до 2,1, предпочтительно от 1,95 до 2,05 и наиболее предпочтительно 2,0.

Подходящие для использования полиэфирполиолы со сложными и простыми полиэфирными группами В могут в качестве исходных молекул В1 содержать, например, адипиновую кислоту, малеиновую кислоту, фумаровую кислоту, фталевую кислоту, терефталевую кислоту, изофталевую кислоту, тетрагидрофталевую кислоту, галогенированные фталевую и тетрагидрофталевую кислоты, а также их производные. Предпочтительными карбоновыми кислотами являются адипиновая кислота, малеиновая кислота, фумаровая кислота или соответственно их производные, особенно предпочтительными являются фталевая кислота, терефталевая кислота и изофталевая кислота или соответственно их производные. В частности, предпочтительными производными карбоновых кислот являются их ангидриды.

Используемыми помимо карбоновых кислот или соответственно производных карбоновых кислот исходными молекулами В2 являются продукты превращения этиленоксида и пропиленоксида, такие как, например, этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль, дипропиленгликоль, или первичные спирты, такие как, например, 1,4-бутандиол, 1,6-гександиол, неопентилгликоль, 1,3-бутандиол, или разветвляющие триоловые компоненты, такие как триметилпропан, триметилэтан или глицерин.

Предпочтительными эпоксидами В3 являются этиленоксид и/или пропиленоксид.

Формы исполнения настоящего изобретения описываются далее, причем отдельные формы исполнения могут комбинироваться независимо друг от друга, при условии, что из контекста определенно не получается обратное.

В одном варианте исполнения форполимера согласно изобретению этот форполимер имеет вязкость при 25°C от ≥ 300 мПа·с до ≤ 1600 мПа·с. Предпочтительно эта вязкость лежит в диапазоне от ≥ 350 мПа·с до ≤ 1400 мПа·с, особенно предпочтительно от ≥ 500 мПа·с до ≤ 1000 мПа·с. Она может определяться на основании стандарта DIN 53019 части 1.

В другом варианте исполнения форполимера согласно изобретению компонент А имеет вязкость при 25°C от ≥ 90 мПа·с до ≤ 300 мПа·с и содержание NCO-групп от $\geq 30\%$ массовых до $\leq 33\%$ массовых. Эта вязкость (DIN 53019 часть 1) предпочтительно лежит в диапазоне от ≥ 160 мПа·с до ≤ 240 мПа·с, более предпочтительно от ≥ 170 мПа·с до ≤ 230 мПа·с. Содержание NCO-групп (ISO 14896) предпочтительно может составлять от $\geq 30,5\%$ массовых до $\leq 32,5\%$ массовых.

В другом варианте исполнения форполимера согласно изобретению полиэфирполиол со сложными и простыми полиэфирными группами В получается из реакции ангидрида фталевой кислоты в качестве компонента В1, диэтиленгликоля в качестве компонента В2 и этиленоксида в качестве компонента В3. В качестве катализаторов могут использоваться этоксилированные амины. Эти катализаторы могут оставаться в полиэфирполиоле со сложными и простыми полиэфирными группами без отрицательного эффекта при получении форполимера.

Другим объектом настоящего изобретения является полиуретановый/полиизоциануратный полимер, который может получаться по реакции форполимера С согласно изобретению с реакционноспособным по отношению к изоцианатам компонентом D. Такой полимер может использоваться в качестве изолирующего пеноматериала и/или средства, усиливающего адгезию, особенно при изготовлении металлокомпозиционных элементов. К нему могут добавляться обычные известные

специалисту добавки, такие как поверхностно-активные вещества, огнезащитные средства, наполнители и тому подобное. В отношении подробностей, касающихся форполимера, во избежание повторений в полном объеме ссылаются на вышеизложенные варианты исполнения.

5 Примерами реакционноспособного по отношению к изоцианатам компонента D являются простые полиэфирполиамины и/или предпочтительно полиолы, выбираемые из группы простых полиэфирполиолов, сложных полиэфирполиолов, простых полииоэфирполиолов, сложных полиэфирамидов, содержащих гидроксильные группы полиацеталей и содержащих гидроксильные группы алифатических поликарбонатов, 10 или смеси по меньшей мере двух указанных полиолов. Предпочтительное применение находят сложные полиэфирполиолы и/или простые полиэфирполиолы.

Подходящие сложные полиэфирполиолы могут получаться, например, из органических дикарбоновых кислот с числом атомов углерода от 2 до 12, предпочтительно дикарбоновых кислот с числом атомов углерода от 4 до 6, и 15 многоатомных спиртов, предпочтительно диолов с числом атомов углерода от 2 до 12, предпочтительно от 2 до 6. В качестве дикарбоновых кислот рассматривают, например: янтарную кислоту, глутаровую кислоту, адипиновую кислоту, пробковую кислоту, азелаиновую кислоту, себациновую кислоту, декандикарбоновую кислоту, малеиновую кислоту, фумаровую кислоту, фталевую кислоту, изофталевую кислоту и 20 терефталевую кислоту. При этом дикарбоновые кислоты могут применяться как по отдельности, так и в смеси друг с другом. Вместо свободных дикарбоновых кислот также могут использоваться соответствующие производные дикарбоновых кислот, такие как, например, сложные эфиры дикарбоновых кислот со спиртами с числом атомов углерода от 1 до 4 или ангидриды дикарбоновых кислот. Примерами двух- и 25 многоатомных спиртов, в частности, диолов, являются: этандиол, диэтиленгликоль, 1,2- или 1,3-пропандиолы, дипропиленгликоль, 1,4-бутандиол, 1,5-пентандиол, 1,6-гександиол, 1,10-декандиол, глицерин и триметилолпропан. Предпочтительно применяют этандиол, диэтиленгликоль, 1,4-бутандиол, 1,5-пентандиол и 1,6-гександиол. Кроме того, могут использоваться сложные полиэфирполиолы из лактонов, например, ϵ - 30 капролактона, или гидроксикарбоновых кислот, например, ω -гидроксикапроновой кислоты.

Для получения сложных полиэфирполиолов органические, например, ароматические, а предпочтительно алифатические поликарбоновые кислоты и/или их производные и многоатомные спирты могут подвергаться поликонденсации в отсутствие катализатора 35 или предпочтительно в присутствии катализаторов этерификации, в целесообразном варианте в атмосфере инертного газа, такого как, например, азот, монооксид углерода, гелий, аргон и др., в расплаве при температурах от 150 до 250°C, предпочтительно от 180 до 220°C, при необходимости при пониженном давлении до желаемого кислотного числа, которое предпочтительно составляет меньше 10, более предпочтительно менее 40 2. Согласно одному предпочтительному варианту исполнения смесь для реакции этерификации при указанных выше температурах подвергается поликонденсации до кислотного числа от 80 до 30, предпочтительно от 40 до 30 мг КОН/г, при нормальном давлении, а затем при давлении менее чем 500 мбар, предпочтительно от 50 до 150 мбар. В качестве катализаторов этерификации рассматривают, например, катализаторы на 45 основе железа, кадмия, кобальта, свинца, цинка, сурьмы, магния, титана и олова в форме металлов, оксидов металлов или солей металлов. Однако эта поликонденсация также может проводиться в жидкой фазе в присутствии разбавителей и/или разделяющих азеотропных агентов, таких как, например, бензол, толуол, ксилол или хлорбензол,

для азеотропной отгонки конденсирующейся воды.

Для получения сложных полиэфирполиолов органические поликарбоновые кислоты и/или их производные и многоатомные спирты предпочтительно вводятся в реакцию поликонденсации в мольном соотношении 1:1-1,8, предпочтительно 1:1,05-1,2.

5 Полученные сложные полиэфирполиолы предпочтительно имеют функциональность от 2 до 4, особенно от 2 до 3, и молекулярную массу от 480 до 3000, особенно от 600 до 2000 г/моль.

10 Простые полиэфирполиолы получают по известным способам, например, путем анионной полимеризации с гидроксидами щелочных металлов, такими как, например, гидроксид натрия или калия, или алкоголями щелочных металлов, такими как, например, метилат натрия, этилат натрия или калия или изопропилат калия, в качестве катализаторов и с добавлением по меньшей мере одной молекулы инициатора, который содержит в связанном виде от 2 до 4, предпочтительно от 2 до 3, реакционноспособных атома водорода, или в результате катионной полимеризации с кислотами Льюиса, 15 такими как пентахлорид сурьмы, эфират борфторида и др., или каолинами в качестве катализаторов из одного или нескольких алкиленоксидов с числом атомов углерода в алкиленовом остатке от 2 до 4.

Подходящими алкиленоксидами являются, например, тетрагидрофуран, 1,3-пропиленоксид, 1,2- или 2,3-бутиленоксиды, стирилоксид, а предпочтительно 20 этиленоксид и 1,2-пропиленоксид. В качестве молекул инициаторов рассматривают, например: воду, органические дикарбоновые кислоты, такие как янтарная кислота, адипиновая кислота, фталевая кислота и терефталевая кислота, алифатические и ароматические, при необходимости N-моно-, N,N- и N,N'-диалкилзамещенные диамины с числом атомов углерода в алкильном остатке от 1 до 4, такие как, например, моно- 25 и дизамещенный этилендиамин, диэтилентриамин, триэтилентетрамин, 1,3-пропилендиамин, 1,3- или 1,4-бутилендиамин, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- и 1,6-гексаметилендиамин, фенилендиамин, 2,3-, 2,4- и 2,6-толуиленидиамин и 4,4'-, 2,4'- и 2,2'-диаминодифенилметан. Кроме того, в качестве молекул инициаторов рассматривают: алканолламины, такие как, например, этаноламин, N-метил- и N-этилэтанолламин, 30 диалканолламины, такие как, например, диэтанолламин, N-метил- и N-этилдиэтанолламин, и триэтанолламины, такие как, например, триэтанолламин, и аммиак. Предпочтительно применяются многоатомные, особенно двух- и/или трехатомные спирты, такие как этандиол, пропандиол-1,2 и -1,3, диэтиленгликоль, дипропиленгликоль, бутандиол-1,4, гександиол-1,6, глицерин, триметилпропан и пентаэритрит, в то время как для жестких 35 простых пенополиэфирполиолов преимущественно находят применение более высокофункциональные инициаторы, такие как, например, сорбит и сахароза.

Простые полиэфирполиолы, предпочтительно простые полиоксипропилен- и полиоксипропиленполиоксиэтиленполиолы, имеют функциональность, например, 40 предпочтительно от 2 до 4, а особенно предпочтительно от 2 до 3, и молекулярную массу от 300 г/моль до 8000 г/моль, предпочтительно от 300 г/моль до 6000 г/моль и в особенности от 1000 г/моль до 5000 г/моль, а подходящие полиокситетраметилгликоли молекулярную массу примерно до 3500 г/моль, в то время как в случае жестких простых пенополиэфирполиолов условием являются молекулярные массы от 300 г/моль до 1000 г/моль.

45 Кроме того, в качестве простых полиэфирполиолов подходят полимерно модифицированные простые полиэфирполиолы, предпочтительно привитые простые полиэфирполиолы, особенно такие привитые простые полиэфирполиолы на основе стирола и/или акрилонитрила, которые получают в результате полимеризации *in situ*

акрилонитрила, стирола или предпочтительно смесей из стирола и акрилонитрила, например, в массовом соотношении от 90:10 до 10:90, предпочтительно от 70:30 до 30:70, в целесообразном варианте вышеуказанные простые полиэфирполиолы аналогичные указаниям в немецких патентах DE 1111394, DE 1222669 (заявки на патент США US-A-3304273, US-A-3383351, US-A-3523093), немецком патенте DE 1152536 (патент Великобритании GB 1040452) и немецком патенте DE 1152537 (патент Великобритании GB 987618), а также дисперсии простых полиэфирполиолов, которые в качестве дисперсной фазы, обычно в количестве от 1 до 50% масс., предпочтительно от 2 до 25% масс., содержат, например, полимочевины, полигидразиды, полиуретаны, содержащие в связанном виде третичные аминогруппы, и/или меламина, и которые описываются, например, в европейском патенте EP-B-011752 (заявка на патент США US-A-4304708), заявке на патент США US-A-4374209 и заявке на немецкий патент DE-A-3231497.

В одном варианте исполнения полиуретанового/полиизоциануратного полимера согласно изобретению в реакционной смеси компонентов C и D мольное соотношение изоцианатных групп и гидроксильных групп составляет от $\geq 1:1$ до $\leq 5:1$. Выразаясь другими словами, индекс этой реакционной смеси составляет от 100 до 500. Этот индекс также может составлять от ≥ 120 до ≤ 450 , а предпочтительно от ≥ 180 до ≤ 420 . В случае таких показателей преимущественно получают пенополиизоцианураты, которые обходятся меньшими количествами огнезащитных средств и все-таки могут прочно связываться с покрывающими слоями, особенно покрывающими слоями из алюминия.

В другом варианте исполнения полиуретанового/полиизоциануратного полимера согласно изобретению реакция форполимера C с реакционноспособным по отношению к изоцианатам компонентом D происходит в присутствии вспенивающего агента E. Предпочтительными вспенивающими агентами являются CO_2 , н-пентан, изопентан и/или циклопентан. Полученный таким образом пеноматериал предпочтительно представляет собой жесткий пенополиизоцианурат, определяемый на основании его напряжения при сжатии при деформации 10% соответственно от ≥ 100 кПа до ≤ 300 кПа. Это напряжение при сжатии или предел прочности при сжатии может определяться в соответствии со стандартами DIN 53421/DIN EN ISO 604. Оно также может лежать в диапазоне от ≥ 150 кПа до ≤ 250 кПа или от ≥ 180 кПа до ≤ 280 кПа.

В другом варианте исполнения полиуретанового/полиизоциануратного полимера согласно изобретению реакционноспособный по отношению к изоцианатам компонент D включает в себя от $\geq 50\%$ массовых до $\leq 95\%$ массовых сложного полиэфирполиола D1 и от $\geq 5\%$ массовых до $\leq 50\%$ массовых простого полиэфирполиола D2, соответственно в пересчете на общую массу компонента D, и кроме того, сумма долей компонентов D1 и D2 составляет $\leq 100\%$ массовых. Согласно изобретению включенными в него являются смеси нескольких сложных полиэфирполиолов D1 и простых полиэфирполиолов D2. Предпочтительными диапазонами для доли сложного полиэфирполиола D1 являются от $\geq 85\%$ массовых до $\leq 92\%$ массовых, а для доли простого полиэфирполиола D2 от $\geq 6\%$ массовых до $\leq 10\%$ массовых.

Сложный полиэфирполиол D1 предпочтительно может получаться с помощью способа, в котором

а) смешиваются по меньшей мере один ангидрид карбоновой кислоты (A') и диэтиленгликоль (B'),

причем мольное соотношение компонентов (B') и (A') лежит в диапазоне от 1,5 к 1,0 до 0,7 к 1,0, а массовая доля компонентов (A') и (B') в пересчете на массу всех компонентов смеси лежит в диапазоне от 66 до 90% масс.,

и на одной стадии

б) к сложному полиэфирполиолу из стадии а) добавляется диэтиленгликоль (В'), причем сложный полиэфирполиол из стадии а) имеет более высокую молекулярную массу, чем сложный полиэфирполиол из стадии б).

На стадии а) добавляются по меньшей мере один гликоль (С') с 2-4 атомами углерода и по меньшей мере одна алифатическая дикарбоновая кислота (D') с 5-12 атомами углерода или по меньшей мере один гликоль (Е') с 5-10 атомами углерода и по меньшей мере одна дикарбоновая кислота (F') с 4 атомами углерода.

Количества компонентов (С'), (D'), (Е') и (F') на стадии а) выбирают таким образом, что количества всех компонентов (А'), (В'), (С') и (D') или соответственно (Е') и (F') в смеси в сумме составляют $\leq 100\%$ масс.

В предпочтительном варианте исполнения ангидрид карбоновой кислоты (А') является ароматическим.

Предпочтительно этот ангидрид карбоновой кислоты (А') выбирается из группы, состоящей из ангидрида фталевой кислоты, ангидрида тримеллитовой кислоты и ангидрида пиромеллитовой кислоты. Особенно предпочтительно этот ангидрид карбоновой кислоты является фталевым ангидридом.

В результате замены небольших количеств ароматических дикарбоновых кислот на эквивалентное количество алифатической дикарбоновой кислоты (D' или F') и замены небольших количеств диэтиленгликоля на эквивалентные количества гликолей (С') или (Е') при получении сложных полиэфирполиолов количество диоксановых потерь снижается намного за пределы уровня, который следует ожидать в результате эффекта разбавления. При этом свойства полученного сложного полиэфирполиола остаются почти одинаковыми, то есть сложные полиэфирполиолы, которые получаются по способу согласно изобретению, имеют такие же свойства, как и соответствующие сложные полиэфирполиолы, которые получаются без добавления алифатических дикарбоновых кислот (D' или F') и без добавления гликолей (С') или (Е').

Предпочтительно гликоль (С') с 2-4 атомами углерода выбирается из группы, состоящей из этиленгликоля, 1,3-пропандиола, 2-метил-1,3-пропандиола, 1,2-пропандиола. Особенно предпочтительно гликоль (С') с 2-4 атомами углерода представляет собой этиленгликоль.

Предпочтительно алифатическая дикарбоновая кислота (D¹) с 5-12 атомами углерода выбирается из группы, состоящей из глутаровой кислоты, адипиновой кислоты, пимелиновой кислоты, пробковой кислоты, азелаиновой кислоты, себаценовой кислоты, ундекандикарбоновой кислоты и додекандикарбоновой кислоты. Особенно предпочтительно дикарбоновая кислота (D') с 5-12 атомами углерода представляет собой адипиновую кислоту или себаценовую кислоту.

Предпочтительно гликоль (Е') с 5-10 атомами углерода выбирается из группы, состоящей из 1,5-пентандиола, 3-метил-1,5-пентандиола, 1,6-гександиола и 1,8-октандиола. Особенно предпочтительно гликоль (Е') с 5-10 атомами углерода представляет собой 3-метил-1,5-пентандиол или 1,6-гександиол.

Предпочтительно дикарбоновая кислота (F') с 4 атомами углерода выбирается из группы, состоящей из янтарной кислоты, фумаровой кислоты и малеиновой кислоты. Особенно предпочтительно дикарбоновая кислота (F') с 4 атомами углерода представляет собой янтарную кислоту.

В одном варианте исполнения полиуретанового/полиизоциануратного полимера согласно изобретению сложный полиэфирполиол D1 имеет среднюю функциональность от $\geq 1,9$ до $\leq 2,1$ и ОН-число от ≥ 220 мг(КОН)/г до ≤ 270 мг(КОН)/г, и кроме того, получается из реакции фталевой кислоты и/или фталевого ангидрида, а также

адипиновой кислоты, диэтиленгликоля и этиленгликоля. Это получение может проводиться, как описано выше.

В одном варианте исполнения полиуретанового/полиизоциануратного полимера согласно изобретению сложный полиэфирполиол D2 представляет собой инициированный триметилпропаном полиоксиэтилен- и/или полиоксипропиленполиол с ОН-числом от ≥ 200 мг(КОН)/г до ≤ 300 мг(КОН)/г. Это ОН-число может определяться согласно стандарту DIN 53240. Предпочтительными являются ОН-числа от ≥ 225 мг(КОН)/г до ≤ 275 мг(КОН)/г. Это получение может проводиться, как описано выше.

Настоящее изобретение также касается композиционного элемента, включающего слой, включающий в себя полиуретановый/полиизоциануратный полимер согласно изобретению, и покрывающий слой. При этом покрывающий слой по меньшей мере частично контактирует со слоем, включающим полиуретановый/полиизоциануратный полимер согласно изобретению. Предпочтительно полиуретановый/полиизоциануратный полимер присутствует в виде жесткого пеноматериала. Такие композиционные элементы подходят, например, для строительства промышленных павильонов. В отношении подробностей, касающихся форполимера или соответственно полимера, во избежание повторений полностью ссылаются на вышеизложенные варианты исполнения.

Предпочтительно материал покрывающего слоя представляет собой алюминий, сталь, битумы, бумагу, минеральный нетканый материал, нетканый материал, включающий органические волокна, плиту из синтетического материала, синтетическую пленку и/или древесную плиту. Особенно предпочтительно, когда покрывающий слой представляет собой металлический алюминий или сталь. Алюминий или соответственно сталь при этом могут иметь покрытие. Модифицированные изоцианаты, используемые согласно изобретению, приводят к особенно хорошей адгезии, особенно между полиуретановым/полиизоциануратным пеноматериалом и алюминиевым покрывающим слоем или стальным покрывающим слоем.

В композиционном элементе из пеноматериала согласно изобретению прочность адгезии между слоем, включающим полиуретановый/полиизоциануратный полимер согласно изобретению, и покрывающим слоем может составлять $\geq 0,20$ Н/мм².

Предпочтительно эта прочность адгезии составляет от $\geq 0,20$ Н/мм² до $\leq 0,50$ Н/мм², особенно предпочтительно от $\geq 0,22$ Н/мм² до $\leq 0,45$ Н/мм², наиболее предпочтительно от $\geq 0,25$ Н/мм² до $\leq 0,40$ Н/мм². При этом прочность адгезии предпочтительно измеряется по образцу стандарта DIN 53292, как подробно описывается ниже.

Следовательно, другим объектом изобретения является применение полиуретанового/полиизоциануратного полимера согласно изобретению в качестве изолирующего пеноматериала и/или в качестве средства, усиливающего адгезию, в композиционных элементах, причем эти композиционные элементы включают в себя слой, включающий полиуретановый/полиизоциануратный полимер согласно изобретению, и покрывающий слой. При этом покрывающий слой по меньшей мере частично контактирует со слоем, включающим полиуретановый/полиизоциануратный полимер согласно изобретению.

Изобретение дополнительно поясняется на основании нижеследующих примеров, не ограничивая однако тем самым объем притязаний.

Словарь терминов:

44V20L:	Desmodur® 44 V 20 L, смесь 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) и более высокомолекулярных гомологов (пМДИ) с вязкостью при 25°C от ≥ 160 мПа·с до ≤ 240 мПа·с; Bayer MaterialScience AG. Продукт содержит примерно 45% двухъядерного МДИ.
44V70L:	Desmodur® 44 V 70 L, смесь 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) и более высокомолекулярных гомологов (пМДИ) с вязкостью при 25°C от ≥ 610 мПа·с до ≤ 750 мПа·с; Bayer MaterialScience AG. Продукт содержит

примерно 34% двухъядерного МДИ.

Полиол 1: сложный полиэфирполиол на основе адипиновой кислоты, фталевой кислоты и диэтиленгликоля с ОН-числом примерно 210 мг(КОН)/г и вязкостью 10,4 Па·с при 20°C; Bayer MaterialScience AG.

Полиол 2: бифункциональный полиэфирполиол со сложными и простыми полиэфирными группами, продукт присоединения

5

этиленоксида (ЭО) к смеси из ангидрида фталевой кислоты, диэтиленгликоля и этилендиамин с ОН-числом от 275 до 325 мг(КОН)/г и вязкостью 6,5+1,3 Па·с при 25°C; Bayer MaterialScience AG.

Полиол 3: диэтиленгликоль, ОН число 1055 мг(КОН)/г, вязкость 38 мПа·с при 20°C.

Пример 1: Общее описание получения форполимеров

19,0 частей 44V20L с вязкостью 200 мПа·с при 25°C и содержанием NCO-групп 31,2% в течение 2 ч дозировали в реакционный сосуд с перемешиванием с расположенным снаружи теплообменником и контуром рециркуляции. Этот изоцианат нагревали до 70°C. Затем в течение 1 ч осуществлялось добавление полиола в количестве 1 части. Температуру реакции в процессе этого добавления поддерживали постоянно при 70°C. По прошествии дополнительного времени реакции 30 минут отбирали пробу и исследовали в лаборатории. Одобренную реакционную массу охлаждали и могли теперь закачивать в цистерну для перевозки.

Пример 2:

Ссылаясь на общую процедуру получения из примера 1, были проведены синтезы, представленные в следующей ниже таблице. В терминах настоящего изобретения речь идет о синтезе форполимеров С с терминальными изоцианатными группами.

Синтезы согласно изобретению представляют собой синтезы с полиолом 2 (в терминах настоящего изобретения - полиэфирполиолом В со сложными и простыми полиэфирными группами), не соответствующие изобретению синтезы - с полиолом 1 и полиолом 3 в качестве полиоловых компонентов. Во всех случаях изоцианатным компонентом был 44V20L (в терминах настоящего изобретения - изоцианатный компонент А).

Номер примера	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7
Полиол	Полиол 1	Полиол 2	Полиол 2	Полиол 2	Полиол 2	Полиол 2	Полиол 3
Массовая доля полиола в сумме	5,0	4,0	4,0	3,5	3,5	3,5	1,5
Масса изоцианата [кг]	427	384	384	386	386	347	394
Масса полиола [кг]	23	16	17,7	14,5	14,5	12,6	6
Температура изоцианата [°C]	70	70	70	70	70	70	70
Температура полиола [°C]	40	40	40	40	40	40	40
Вязкость [мПа·с]	590	724	729	635	540	550	660
Содержание NCO-групп [%]	28,8	29,0	29,0	29,0	29,3	29,4	29,2

Вязкость определяли согласно стандарту DIN 53019 части 1 при 25°C, а содержание NCO-групп согласно стандарту ISO 14896.

Пример 3: Изготовление металлокомпозиционных элементов с ПУР-/ПИР-пеноматериалом

ПУР-УПИР-пеноматериал получали обычным способом на двойном ленточном транспортере с применением двух стальных покрывающих слоев в соответствии с приведенной далее рецептурой:

- 71% массовый смеси полиолов (в терминах настоящего изобретения - реакционноспособного по отношению к изоцианатам компонента D) из:

64 массовых частей сложного полиэфирполиола из фталевого ангидрида, адипиновой кислоты, диэтиленгликоля и этиленгликоля с ОН-числом 240 мг(КОН)/г (в терминах настоящего изобретения - сложного полиэфирполиола D1);

5 массовых частей простого полиэфирполиола на основе ТМП (триметилпропана)

и этиленоксида с функциональностью 2 и ОН-числом 240 мг(КОН)/г (в терминах настоящего изобретения - простого полиэфирполиола D2); и

2,2 массовых частей сложного полиэфирполиола из фталевого ангидрида и диэтиленгликоля, ОН-число 795 мг(КОН)/г.

5 Дополнительные компоненты:

- 20% массовых огнезащитного средства ТХПФ (трис(хлорпропил)фосфата)
- 5% массовых огнезащитного средства ТЭФ (триэтилфосфата)
- 4% массовых силиконсодержащего стабилизатора

10 Эта смесь подвергалась взаимодействию с 5 массовыми частями соли карбоновой кислоты (катализатор образования ПИР) и 13 массовыми частями вспенивающего агента н-пентана (в терминах настоящего изобретения - компонента Е) в реакции образования ПУР/ПИР-пеноматериала.

15 Кроме того, использовался изоцианатный компонент. В случае примера для сравнения 3-1 это уже упомянутый выше 44V70L, а в примере согласно изобретению 3-2 это форполимер из примера 2-4 (в терминах настоящего изобретения - форполимер С).

20 Изоцианатный компонент и компонент, реакционноспособный по отношению к изоцианатам, в примере для сравнения 3-1 подвергали взаимодействию с соотношением в смеси 100 массовых частей компонента, реакционноспособного по отношению к изоцианатам, и 190 массовых частей изоцианатного компонента, а в примере согласно изобретению 3-2 с соотношением в смеси 100 массовых частей компонента, реакционноспособного по отношению к изоцианатам, и 220 массовых частей изоцианатного компонента. Проведение эксперимента осуществлялось на работающей в непрерывном режиме установке для получения металлокомпозиционных элементов.

25 Испытывали прочность адгезии по образцу стандарта DIN 53292. При этом проведение отличается от испытания на разрыв перпендикулярно покрывающему слою согласно стандарту DIN 53292-82 различной толщиной образца и числом покрывающих слоев.

30 В случае эксперимента согласно стандарту DIN 53292-82 в основу кладется общая толщина покрывающих слоев. При этом наиболее слабая область всего образца определяет точку разрушения. В противоположность этому, эксперимент на прочность адгезии в описанной здесь модификации допускал оценку адгезии, относящуюся к стороне.

35 Таким образом, для взятия образца композиционный элемент нарезали перпендикулярно покрывающим слоям. При измерении применяли квадратные образцы, у которых длина стороны составляла 50 мм, а их высота образца 15 мм (включая покрывающий слой).

40 Для сравнения результатов из примера 3-1 с примером 3-2 были проведены соответственно 3 сравнительных измерения. В то время как для примера 3-1 были измерены средние величины прочности адгезии 0,15 МПа, эти величины для примера 3-2 находились в области 0,37 МПа. При одном воспроизведении этого результата для эксперимента 3-2 смогли определить даже еще немного более высокие прочности адгезии $\geq 0,40$ МПа.

45 Также контролировали образование пузырей после термообработки при 105°C в течение 1 ч. В этом случае для эксперимента 3-2 обнаружилась не имеющая повреждений граничная область между пеноматериалом и металлическим покрывающим слоем.

Формула изобретения

1. Форполимер С с терминальными изоцианатными группами с содержанием NCO-

групп от $\geq 26,0$ мас.% до $\leq 31,0$ мас.% в пересчете на массу этого форполимера С, получаемый из реакции

(i) изоцианатной композиции А с вязкостью при 25°C от ≥ 90 мПа·с до ≤ 300 мПа·с, включающей

5 от ≥ 25 мас.% до ≤ 60 мас.% мономерного дифенилметандиизоцианата А1 и от ≥ 40 мас.% до ≤ 75 мас.% полимерного дифенилметандиизоцианата А2, причем сумма долей компонентов А1 и А2 составляет ≤ 100 мас.%, с

(ii) полиэфирполиолом В со сложными и простыми эфирными группами со средней функциональностью от $\geq 1,9$ до $\leq 2,1$ и ОН-числом от ≥ 200 мг(КОН)/г до ≤ 500 мг(КОН)
10 /г,

полученным из реакции органической дикарбоновой кислоты или соответственно ее ангидрида с числом атомов углерода от 4 до 6 В1 по меньшей мере с одним диолом с числом атомов углерода от 2 до 6 В2, а также алкиленоксидом В3,

причем этот полиэфирполиол В со сложными и простыми эфирными группами
15 используется в количествах от $\geq 1,5$ мас.% до $\leq 6,0$ мас.% в пересчете на сумму масс А и В.

2. Форполимер по п. 1 с вязкостью при 25°C от ≥ 300 мПа·с до ≤ 1600 мПа·с.

3. Форполимер по п. 1, причем компонент А имеет вязкость при 25°C от ≥ 90 мПа·с до ≤ 300 мПа·с и содержание NCO-групп от ≥ 30 мас.% до ≤ 33 мас.%.

20 4. Форполимер по п. 1, причем полиэфирполиол В со сложными и простыми эфирными группами получают из реакции ангидрида фталевой кислоты в качестве компонента В1, диэтиленгликоля в качестве компонента В2 и этиленоксида в качестве компонента В3.

5. Полиуретановый/полиизоциануратный полимер, получаемый из реакции
25 форполимера С по одному из пп. 1-4 с реакционноспособным по отношению к изоцианатам компонентом D, включающим сложный полиэфирполиол D1 и простой полиэфирполиол D2, причем сложный полиэфирполиол D1 имеет среднюю функциональность от $\geq 1,9$ до $\leq 2,1$ и ОН-число от ≥ 220 мг(КОН)/г до ≤ 270 мг(КОН)/г и, кроме того, получается из реакции фталевой кислоты и/или фталевого ангидрида, а
30 также адипиновой кислоты, диэтиленгликоля и этиленгликоля, а простой полиэфирполиол D2 представляет собой инициированный триметилпропаном полиоксиэтилен- и/или полиоксипропиленполиол с ОН-числом от ≥ 200 мг(КОН)/г до ≤ 300 мг(КОН)/г.

6. Полиуретановый/полиизоциануратный полимер по п. 5, причем в реакционной
35 смеси компонентов С и D мольное соотношение изоцианатных групп и гидроксильных групп составляет от $\geq 1:1$ до $\leq 5:1$.

7. Полиуретановый/полиизоциануратный полимер по п. 5, причем реакция форполимера С с реакционноспособным по отношению к изоцианатам компонентом D происходит в присутствии вспенивающего агента Е.

40 8. Полиуретановый/полиизоциануратный полимер по п. 5, причем реакционноспособный по отношению к изоцианатам компонент D включает в себя от ≥ 50 мас.% до ≤ 95 мас.% сложного полиэфирполиола D1 и от ≥ 5 мас.% до ≤ 50 мас.% простого полиэфирполиола D2 соответственно в пересчете на общую массу компонента D, и, кроме того, сумма долей компонентов D1 и D2 составляет ≤ 100 мас.%.

45 9. Композиционный элемент, включающий в себя слой, включающий полиуретановый/полиизоциануратный полимер по одному или нескольким пп. 5-8, и стальной покрывающий слой.

10. Композиционный элемент по п. 9, причем прочность адгезии между слоем,

включающим полиуретановый/полиизоциануратный полимер по одному или нескольким пп. 5-8, и покрывающим слоем составляет $\geq 0,20 \text{ Н/мм}^2$.

11. Применение полиуретанового/полиизоциануратного полимера по одному или нескольким пп. 5-8 в качестве изолирующего пеноматериала и/или в качестве средства, усиливающего адгезию, в композиционных элементах, причем эти композиционные элементы включают в себя слой, включающий полиуретановый/полиизоциануратный полимер по одному или нескольким пп. 5-8, и покрывающий слой.

10

15

20

25

30

35

40

45