



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) СКОРРЕКТИРОВАННОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Примечание: библиография отражает состояние при переиздании

(21)(22) Заявка: 2012123133/04, 03.11.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
03.11.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
06.11.2009 DE 102009053218.8

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

(45) Опубликовано: 20.02.2015

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

(48) Коррекция опубликована:  
10.11.2015 Бюл. № 31

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: US 2004054022 A1, 18.03.2004. EP  
0353061 A2, 31.01.1990. RU 97115776 A,  
10.07.1999. RU 2007112444 A, 10.10.2008. RU  
2312112 C2, 10.12.2007

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

(86) Заявка РСТ:  
EP 2010/066744 (03.11.2010)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2011/054873 (12.05.2011)

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

(72) Автор(ы):

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

(73) Патентообладатель(и):

БАЙЕР МАТИРИАЛЬСАЕЙНС АГ (DE)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВОЙ ПЕНЫ С ПОМОЩЬЮ ПОРООБРАЗОВАТЕЛЯ, НАХОДЯЩЕГОСЯ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ИЛИ ОКОЛОКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

(57) Реферат:

Изобретение касается способа изготовления полиуретановой пены, причем используемый порообразователь находится в сверхкритическом состоянии. Описан способ изготовления полиуретановой пены, включающий в себя следующие стадии: - подготовка смеси, включающей в себя: А) компонент, способный

реагировать с изоцианатами; В) детергентный компонент (ПАВ); С) компонент - порообразователь, выбранный из группы, которая включает в себя линейные, разветвленные или циклические алканы с 1-6 атомами углерода, линейные, разветвленные или

циклические фторалканы с 1-6 атомами углерода, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, аргон и/или CO<sub>2</sub>, причем компонент - порообразователь С) находится в сверхкритическом или окологкритическом состоянии; D) полиизоцианатный компонент; - введение смеси, включающей в себя компоненты А), В), С) и D) в закрытую форму, причем закрытая форма устроена так, что ее внутренний объем и/или давление внутри нее можно путем внешнего воздействия изменить после введения

смеси; - пребывание смеси, включающей в себя компоненты А), В) С) и D), в закрытой форме в течение заранее определенного времени не менее 0 секунд; и - увеличение внутреннего объема закрытой формы и/или уменьшение давления внутри закрытой формы под внешним воздействием. Также описана полиуретановая пена, получаемая посредством указанного способа. Технический результат - получение полиуретановой пены с малыми размерами ячеек. 2 н. и 13 з.п. ф-лы, 4 пр., 9 ил.

R U 2 5 4 1 5 7 3 C 9

R U 2 5 4 1 5 7 3 C 9



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 541 573** (13) **C9**

(51) Int. Cl.

*C08G 18/00* (2006.01)

*C08G 18/66* (2006.01)

*B29C 44/02* (2006.01)

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

Note: Bibliography reflects the latest situation

(21)(22) Application: **2012123133/04, 03.11.2010**

(24) Effective date for property rights:  
**03.11.2010**

Priority:

(30) Convention priority:  
**06.11.2009 DE 102009053218.8**

(43) Application published: **20.12.2013 Bull. № 35**

(45) Date of publication: **20.02.2015**

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

(48) Corrigendum issued on:  
**10.11.2015 Bull. № 31**

(85) Commencement of national phase: **06.06.2012**

(86) PCT application:  
**EP 2010/066744 (03.11.2010)**

(87) PCT publication:  
**WO 2011/054873 (12.05.2011)**

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**LINDNER Shtefan (DE),  
FRIDERIKhS, Wolfgang (DE),  
ShTREJ Rajnkhard (DE),  
ZOTTMANN Tomas (DE),  
KhAZOVA Elena Aleksandrovna (DE),  
KRAMER Lorents (DE),  
DAL' Vverena (DE),  
KhALBI Agnes (DE)**

(73) Proprietor(s):

**BAJER MATIRIAL'SAEJNS AG (DE)**

**(54) METHOD OF PRODUCING POLYURETHANE FOAM USING BLOWING AGENT IN SUPERCRITICAL OR NEAR-CRITICAL STATE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing polyurethane foam, wherein the blowing agent used is in supercritical state. Described is a method of producing polyurethane foam which includes the following steps: - preparing a mixture which includes: A) a component capable of reacting with isocyanates; B) a detergent component (surfactant); C) a blowing agent selected from a group comprising linear, branched or cyclic alkanes with 1-6 carbon atoms, linear, branched or cyclic fluoroalkanes with 1-6 carbon atoms, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, argon and/or CO<sub>2</sub>, wherein the blowing agent (C) is in supercritical or near-critical

state; D) a polyisocyanate component; - feeding the mixture comprising components A), B), C) and D) into a closed mould, the closed mould being built such that its internal volume and/or its internal pressure can be varied externally after feeding the mixture; - holding the mixture comprising components A), B), C) and D) in the closed mould for a predetermined time of not less than 0 s; and increasing the internal volume of the closed mould and/or reducing pressure inside the closed mould under an external action. Also described is polyurethane foam obtained using said method.

EFFECT: obtaining polyurethane foam with small cell size.

R U 2 5 4 1 5 7 3 C 9

R U 2 5 4 1 5 7 3 C 9

Настоящее изобретение касается способа получения полиуретановой пены, причем используемый порообразователь находится в сверхкритическом или околокритическом состоянии. Другим объектом изобретения является наноячеистая полиуретановая пена, получаемая по способу согласно изобретению.

Теоретические рассуждения указывают на то, что наноячеистые или нанопористые полимерные пеноматериалы являются особо выгодными материалами для теплоизоляции. При этом внутренние размеры пенных структур находятся в пределах средней длины свободного пробега газовой молекулы. Таким образом, можно снизить долю газа в теплопередаче. Группа полимеров, часто применяемая в термоизоляции, это полиуретаны. При изготовлении полиуретановых пен проводят реакцию полиольного компонента, в котором также содержится порообразователь, с изоцианатом. При реакции изоцианата с водой образуется диоксид углерода, который также действует как порообразователь.

Решающим моментом для пенообразования и, следовательно, для последующего размера ячеек затвердевшей пены является нуклеирование порообразователей, поскольку каждая ячейка пены возникает из газового пузыря. При этом наблюдается тот факт, что после нуклеирования новые газовые пузыри, как правило, не возникают, а происходит диффузия порообразователя в уже имеющиеся газовые пузыри.

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

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

В немецкой заявке на патент DE 10260815 A1 раскрыта информация о вспененном материале и способе производства вспененного материала. Вспененный материал с пузырьками пены нанометрового размера, как утверждается, получают без того, чтобы приходилось преодолевать энергетический барьер, который обычно возникает при фазовых преобразованиях и процессах затравки. С этим связана цель, состоящая в том, чтобы контролируемым образом получить вспененный материал, у которого количественная плотность пузырьков пены находится между  $10^{12}$  и  $10^{18}$  на  $\text{см}^3$ , а средний диаметр пузырьков пены составляет от 10 нм до 10 мкм. Основой этого является дисперсия второго текучего материала (жидкости) в форме пулов в матриксе первого текучего материала. В реакционном пространстве первый текучий материал представлен в виде матрикса, а второй текучий материал - в виде пулов. Путем изменения давления и/или температуры второй текучий материал переводят в околокритическое или сверхкритическое состояние с плотностью, близкой к такой жидкости. Таким образом, второй текучий материал полностью или приблизительно полностью находится в пулах, которые равномерно распределены по всему первому текучему материалу. Из-за сброса давления второй текучий материал возвращается в состояние с плотностью

газообразного вещества, причем пулы раздуваются в пузыри пены нанометрового размера. Нет необходимости преодолевать энергетический барьер, а молекулы порообразователя также не должны диффундировать в растущие пузыри.

В качестве первого текучего материала в данном случае предлагают вообще вещество, способное к полимеризации. В явном виде упомянуты, однако, только акриламид, который полимеризуется в полиакриламид, и меламин, который полимеризуется в меламинамолу. Второе текучее вещество, как указывается, выбирают из группы углеводородов, например, метан или этан, кроме того, алканолов, фтороуглеродов или  $\text{CO}_2$ . Помимо этого применяют амфифильный материал, который должен содержать по меньшей мере один блок, обладающий сродством к первому текучему материалу, и по меньшей мере один блок, обладающий сродством ко второму материалу.

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

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

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

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

Специальные силоксановые ПАВ рассматривают в числе прочего в патентной заявке США US 2005/0131090 A1. Здесь раскрыт способ получения твердых полиуретановых пен путем реакции полиизоцианата с полиолом в присутствии катализатора уретанизации, порообразователя, необязательно вода и силиконовый ПАВ.

Используемые порообразователи представляют собой углеводороды с 4 или 5 атомами углерода или их смеси. Средняя молекулярная масса порообразователей не превышает 72 г/моль, а точка кипения находится в пределах от 27,8 до 50°C. Силиконовое поверхностно-активное вещество включает в себя сополимер простого полиэфира и полисилоксана, который представляется следующей общей формулой:  $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-O-(Si(CH}_3)_2\text{-O)}_x\text{-(Si(CH}_3)(\text{R})\text{O)}_y\text{-Si(CH}_3)_3$ , где:  $\text{R}=(\text{CH}_2)_3\text{-O-(-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_a\text{-(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O)}_b\text{-R''}$ , и где R'' означает H,  $(\text{CH}_2)_z\text{CH}_3$  или  $\text{C(O)CH}_3$ . Кроме того, справедливо следующее:

$x+y+2$  равно 60-130,  $x/y$  равно 5-14, а  $z$  равно 0-4. Общая молекулярная масса поверхностно-активного вещества на основе вышеприведенной формулы составляет 7000-30,000 г/моль. Массовая доля силоксана в ПАВ составляет 32-70 вес.%, средняя молекулярная масса BAW (blend average molecular weight) полиэфирной части составляет 450-1000 г/моль, а содержание этиленоксида, выраженное в мол.%, составляет в полиэфирной доле 70-100 мол.%. Эта публикация, однако, не относится к микроэмульсиям или порообразователям в сверхкритическом состоянии. Напротив, силоксановое ПАВ применяют в качестве средства стабилизации ячеек.

В патентной заявке Великобритании GB 2365013 A раскрыты

алкиленоксидмодифицированные силиконгликоли для стабильных составов из сложных полиэфирполиолов. Сложный полиэфирполиольный состав включает в себя сложный полиэфирполиол, инициированный ангидридом фталевой кислоты, углеводородный порообразователь с 4-6 атомами углерода и алкиленмодифицированный агент совместимости на основе силиконгликоля с гидрофильно-липофильным балансом от примерно 5 до примерно 8. Порообразователь растворим в полиольном составе, благодаря чему уменьшается связанный с такими порообразователями риск в производстве изделий из твердой полиуретановой пены. Представлены твердые пены с хорошей стабильностью размеров и улучшенными показателями изоляции. Также раскрыт модифицированный изоцианатом силиконгликолевый агент совместимости.

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

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

Это было бы желательно, чтобы получать пены с малыми размерами ячеек. Столь же желательны были бы новые способы для изготовления таких пен.

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

- подготовка смеси, включающей в себя:

А) компонент, способный реагировать с изоцианатами;

В) детергентный компонент (ПАВ);

С) компонент-порообразователь, выбранный из группы, которая включает линейные, разветвленные или циклические алканы с 1-6 атомами углерода, линейные, разветвленные или циклические фторалканы с 1-6 атомами углерода N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, аргон и/

или  $\text{CO}_2$ , причем компонент-порообразователь С) находится в сверхкритическом или окологкритическом состоянии; D) полиизоцианатный компонент;

- введение смеси, включающей в себя компоненты А), В), С) и D) в закрытую форму, причем закрытая форма устроена так, что ее внутренний объем и/или давление внутри нее можно путем внешнего воздействия изменить после введения смеси;

- пребывание смеси, включающей в себя компоненты А), В), С) и D), в закрытой форме в течение заранее определенного времени более или равного 0 секунд; и

- увеличение внутреннего объема закрытой формы и/или уменьшение давления внутри закрытой формы под внешним воздействием.

Благодаря способу согласно изобретению можно получать полиуретановые пены с особо малым размером ячеек. Например, можно получать пены со средним диаметром пор от  $\geq 10$  нм до  $\leq 10000$  нм. В этом способе применяют сверхкритический или окологкритический порообразователь. В рамках настоящего изобретения окологкритические условия имеют место тогда, когда выполнено следующее условие:  $(T_c - T)/T \leq 0,4$  и/или  $(p_c - p)/p \leq 0,4$ . При этом  $T$  означает температуру, имеющую место при реализации способа,  $T_c$  критическую температуру порообразователя или смеси порообразователей,  $p$  - давление, имеющее место при реализации способа, а  $p_c$  - критическое давление для порообразователя или смеси порообразователей.

Предпочтительно окологкритические условия имеют место тогда, когда выполняется неравенство:  $(T_c - T)/T \leq 0,3$  и/или  $(p_c - p)/p \leq 0,3$ , а особо предпочтительно  $(T_c - T)/T \leq 0,2$  и/или  $(p_c - p)/p \leq 0,2$ . Не основываясь на какой-либо теории, предполагается, что благодаря подходящим детергентным компонентам (ПАВ) в фазе с компонентами, способными реагировать с изоцианатами, образуются эмульсии или микроэмульсии сверхкритического или окологкритического порообразователя.

Подходящие значения давления для реализации способа согласно изобретению могут находиться в пределах от  $\geq 40$  бар до  $\leq 300$  бар. Подходящие температуры, например, составляют от  $\geq 10^\circ\text{C}$  до  $\leq 80^\circ\text{C}$ , а предпочтительно от  $\geq 25^\circ\text{C}$  до  $\leq 60^\circ\text{C}$ . В особенности предпочтительны значения давления и температуры выше критической точки  $\text{CO}_2$ , то есть  $\geq 73,7$  бар и  $\geq 31^\circ\text{C}$ .

Реакционную смесь, предпочтительно сохраняя сверхкритические или окологкритические условия для порообразователя, вводят в закрытую форму. В этом случае компонент-порообразователь С) при введении и после него находится в сверхкритическом или окологкритическом состоянии. Под закрытой формой при этом, в частности, подразумевают форму, в которой можно сформировать избыточное давление в сравнении с атмосферным. В простейшем случае реакционную смесь вводят в форму через герметичное отверстие для заполнения. Закрытая форма предотвращает преждевременное формирование подкритических условий для порообразователя.

Форма устроена так, что ее внутренний объем и/или давление внутри нее можно изменить внешним воздействием после введения реакционной смеси. Это означает, что не только введение реакционной смеси и последующая реакция с образованием пены могут изменить внутренний объем формы и давление в ней. Напротив, у формы имеются еще и другие возможности, чтобы выполнять это извне и, соответственно, контролируемым образом.

При этом закрытая форма не является частью смесительной головки смесительной установки. Напротив, закрытая форма является отличной от вышеуказанной формы, в которой затвердевает введенная реакционная смесь.

В форме можно сформировать противодействие, когда вводят реакционную смесь,

и это противодействие можно поддерживать, пока смесь остается в форме на протяжении предварительно заданного времени. Благодаря противодействию можно влиять на расширение порообразователя и, следовательно, на размер ячеек. Возможно, чтобы противодействие было выше критического давления для используемого порообразователя. Так, противодействие может составлять от  $\geq 40$  бар до  $\leq 150$  бар или от  $\geq 70$  бар до  $\leq 120$  бар. Это особенно предпочтительно при использовании в качестве порообразователя  $\text{CO}_2$ . Точно так же возможно, чтобы температура в форме была выше критической температуры данного конкретного порообразователя. Этого можно добиться с помощью внешнего нагрева. Таких температур, однако, можно достичь и благодаря теплоте реакции образования полиуретана без дополнительных действий. Подготовку компонентов можно проводить с помощью установки высокого давления для изготовления полиуретанов.

После введения реакционной смеси в форму смесь остается на предварительно заданное время длительностью  $\geq 0$  секунд. Повышенное давление предпочтительно сохранять и во время пребывания реакционной смеси в форме. Возможно, чтобы противодействие было выше критического давления для используемого порообразователя или чтобы имели место околоскритические условия. Так, противодействие может составлять от  $\geq 40$  бар до  $\leq 150$  бар или от  $\geq 70$  бар до  $\leq 120$  бар. Это особенно предпочтительно при использовании в качестве порообразователя  $\text{CO}_2$ . Точно так же возможно, чтобы во время пребывания температура в форме была выше критической температуры данного конкретного порообразователя, или чтобы имели место околоскритические условия. Предпочтительно, чтобы задержка составляла от  $\geq 1$  секунды до  $\leq 20$  минут. Длительность задержки также может составлять от  $\geq 1$  минуты до  $\leq 12$  минут. Во время задержки происходит поперечная сшивка полученной пены без нежелательного увеличения размера ячеек из-за расширения газовых пузырьков в пене.

На последнем этапе способа согласно изобретению под внешним воздействием происходит снижение давления либо увеличение объема в закрытой форме. В простейшем случае это включает в себя открывание формы. В зависимости от длительности пребывания и прогресса реакции возможно управлять формированием ячеек в пене путем медленного контролируемого снижения давления.

Подходящими компонентами А), способными реагировать с изоцианатами, являются, в частности, полиолы, полиамины, полиаминоспирты и политиолы.

Примерами полиаминов являются этилендиамин, 1,2-диаминопропан и 1,3-диаминопропан, 1,4-диаминобутан, 1,6-диаминогексан, изофлорон-диамин, смесь изомеров 2, 2, 4 - и 2, 4, 4-триметилгексаметилендиамина, 2-метилпентаметилендиамин, диэтилентриамин, 1,3-ксилилендиамин и 1,4-ксилилендиамин,  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -тетраметил-1,3-ксилилендиамин и  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -тетраметил-4,4-ксилилендиамин и 4,4'-диаминодициклогексилметан, диэтилметилбензолдиамин (ДЭТДА), 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенил-метан (МОКА), диметилэтилендиамин, 1,4-бис(аминометил)циклогексан, 4'-диамино-3,3'-диметилдициклогексилметан и 4,4'-диамино-3,5-диэтил-3',5'-диизопропилдициклогексилметан. Кроме того, можно применять полимерные полиамины, например, полиоксикалкетенамины.

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

Примерами политиолов являются ди(2-меркаптоэтил)эфир, пентаэритритолтетракистиогликолят, пентаэритритолтетраakis(3-меркапто-пропионат) и 1,2-бис((2-меркаптоэтил)тио)-3-меркаптопропан.

У полиолов, пригодных к применению согласно изобретению, среднечисленная молекулярная масса  $M_n$  может, например, составлять от  $\geq 62$  г/моль до  $\leq 8000$  г/моль, предпочтительно от  $\geq 90$  г/моль до  $\leq 5000$  г/моль и более предпочтительно - от  $\geq 92$  г/моль до  $\leq 1000$  г/моль. Гидроксильное число компонента А) в случае одного

5 единственного добавляемого полиола определяется гидроксильным числом последнего. В случае смесей указывают среднее гидроксильное число. Эту величину можно определять согласно DIN 53240. Средний показатель функциональности по группам ОН у указанных полиолов составляет, например,  $\geq 2$ , находится, например, в пределах от  $\geq 2$  до  $\leq 6$ , предпочтительно от  $\geq 2,1$  до  $\leq 4$  и более предпочтительно от  $\geq 2,2$  до  $\leq 3$ .

10 Применимые согласно изобретению полиэфирполиолы представляют собой, например, политетраметилэтиленгликольполиэфиры, которые получают полимеризацией тетрагидрофурана путем катионного раскрытия кольца.

Также пригодными к применению простыми полиэфирполиолами являются продукты присоединения стиролоксида, этиленоксида, пропиленоксида, бутиленоксидов и/или

15 эпихлоргидрина к дифункциональным или полифункциональным молекулам-стартерам.

Пригодные к применению молекулы-стартеры представляют собой, например, воду, этиленгликоль, диэтиленгликоль, бутилдигликоль, глицерин, диэтиленгликоль, триметилпропан, пропиленгликоль, пентаэритрит, сорбит, сахарозу, этилендиамин, толуолдиамин, триэтаноламин, 1,4-бутандиол, 1,6-гександиол, а также

20 низкомолекулярные сложные эфиры таких полиолов с дикарбоновыми кислотами, содержащими гидроксильные группы.

Применимыми согласно изобретению сложными полиэфирполиолами являются в числе прочего поликонденсаты диолов, а также триолов и тетраолов и дикарбоновых, а также трикарбоновых и тетракарбоновых кислот или же гидроксикарбоновых кислот

25 или лактонов. Вместо свободных поликарбоновых кислот для синтеза сложных полиэфиров можно также применять соответствующие ангидриды поликарбоновых кислот, или соответствующие сложные эфиры поликарбоновых кислот с низшими спиртами.

Примерами подходящих диолов является этиленгликоль, бутиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, полиалкиленгликоли, например, полиэтиленгликоль, далее 1,2-пропандиол, 1,3-пропандиол, бутандиол(1,3), бутандиол(1,4), гександиол(1,6) и изомеры, неопентилгликоль или неопентилгликолевый эфир

30 гидроксипивалиновой кислоты. При этом возможно также применение полиолов, таких как триметилпропан, глицерин, эритрит, пентаэритрит, триметилбензол или

35 трисгидроксиэтилизотиоцианурат.

Примерами поликарбоновых кислот, которые можно применять, являются фталевая кислота, изофталевая кислота, терефталевая кислота, тетрагидрофталевая кислота, гексагидрофталевая кислота, циклогексан дикарбоновая кислота, адипиновая кислота, азелаиновая кислота, себаиновая кислота, глутаровая кислота, тетрахлорфталевая

40 кислота, малеиновая кислота, фумаровая кислота, итаконовая кислота, малоновая кислота, пробковая кислота, янтарная кислота, 2-метилянтарная кислота, 3,3-диэтилглутаровая кислота, 2,2-диметилянтарная кислота, додекандикислота, эндометилтетрагидрофталевая кислота, димерная жирная кислота, тримерная жирная кислота, лимонная кислота или тримеллитовая кислота. В качестве источника кислоты

45 можно также применять соответствующие ангидриды.

Если средняя функциональность подлежащего этерификации полиола не менее 2, то дополнительно можно применять и монокрбоновые кислоты, например бензойную кислоту и гексаканкарбоновую кислоту.

Гидроксикарбоновые кислоты, которые можно применять как участники реакции при изготовлении сложного полиэфирполиола с конечными гидроксильными группами, представляют собой, например, гидроксипропионовую кислоту, гидроксимасляную кислоту, гидроксидекановую кислоту, гидроксистеариновую кислоту и им подобные.

5 Подходящими лактонами являются, в числе прочего, капролактон, бутиролактон и их гомологи.

Используемые согласно изобретению поликарбонатполиолы представляют собой имеющие гидроксильные группы поликарбонаты, например, поликарбонатдиолы. Их можно получить реакцией производных угольной кислоты, например,

10 дифенилкарбоната, диметилкарбоната или фосгена, с полиолами, предпочтительно, диолами, или совместной полимеризацией алкиленоксидов, как, например, пропиленоксида, с  $\text{CO}_2$ .

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

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

20 Применимые согласно изобретению полиэфирэфирполиолы являются соединениями, которые содержат простые эфирные группы, сложноэфирные группы и гидроксильные группы. Для синтеза полиэфирэфирполиолов пригодны органические дикарбоновые кислоты, имеющие до 12 атомов углерода, предпочтительно, алифатические дикарбоновые кислоты с 4-6 атомами углерода или ароматические дикарбоновые  
25 кислоты, которые применяют по отдельности или в смеси.

Примерами, которые следует упомянуть, являются пробковая кислота, азелаиновая, декандикарбоновая кислота, малеиновая кислота, малоновая кислота, фталевая кислота, пимелиновая и себациновая кислота, а также, в частности, глутаровая кислота, фумаровая кислота, янтарная, адипиновая, фталевая кислота, терефталевая и  
30 изофталевая кислота. В качестве производных этих кислот можно применять, например, их ангидриды, а также их сложные эфиры и полуэфиры с низкомолекулярными монофункциональными спиртами с 1-4 атомами углерода.

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

Молекулы-стартеры представляют собой, например, диолы с первичными ОН-группами и среднечисленными молекулярными массами  $M_n$  предпочтительно от  $\geq 18$   
40 г/моль до  $\leq 400$  г/моль или от  $\geq 62$  г/моль до  $\leq 200$  г/моль, как то: 1,2-этандиол, 1,3-пропандиол, 1,2-пропандиол, 1,4-бутандиол, 1,5-пентендиол, 1,5-пентандиол, неопентилгликоль, 1,6-гександиол, 1,7-гептандиол, октандиол-1,8, 1,10-декандиол, 2-метил-1,3-пропандиол, 2,2-диметил-1,3-пропандиол, 3-метил-1, 5-пентандиол, 2-бутил-2-этил-1,3-пропандиол, 2-бутен-1,4-диол и 2-бутин-1,4-диол, простые эфирдиолы,  
45 например, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, тетраэтиленгликоль, дибутиленгликоль, трибутиленгликоль, тетрабутиленгликоль, дигексиленгликоль, тригексиленгликоль, тетрагексиленгликоль и смеси олигомеров алкиленгликолей, например, диэтиленгликоль.

Помимо диолов можно также применять полиолы со среднечисленными значениями

функциональности от  $\geq 2$  до  $\leq 8$ , или от  $\geq 3$  до  $\leq 4$ , например, 1, 1, 1-триметилолпропан, триэтаноламин, глицерин, сорбитан и пентаэритрит, а также полиэтиленоксидполиолы, имеющие в качестве стартеров триолы или тетраолы, со средними значениями молекулярной массы предпочтительно от  $\geq 62$  г/моль до  $\leq 400$  г/моль или от  $\geq 92$  г/моль до  $\leq 200$  г/моль.

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

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

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

Детергентный компонент В) предпочтительно включает в себя простой полиалкиленоксидполиэфир с силоксановым завершением. Эти ПАВ могут иметь линейное или разветвленное строение. Такое поверхностно-активное вещество, подлежащее применению согласно изобретению, можно получить, например, путем гидроксिलирования ненасыщенного соединения полисилоксаном, имеющим группы Si-H. Ненасыщенное соединение может, между прочим, представлять собой продукт реакции аллилоспирта с этиленоксидом.

ПАВ можно, например, получать реакцией простых полиэфироспиртов с полисилоксаном, имеющим группы Si-Cl. В простом полиэфире силоксановое завершение могут иметь все концевые группы. Возможно также наличие смешанных концевых

групп, то есть что имеются силоксановые группы и концевые группы ОН или функционализированные реакцией концевые группы ОН, как, например, метоксигруппы. Силоксановое завершение может представлять собой моносилоксановую группу  $R_3Si-O-$  или олигосилоксановую или полисилоксановую группу  $R_3Si-O-[R_2Si-O]_n-[AO]$ , где, например,  $n \geq 1$  и  $\leq 100$ . В случае разветвленных ПАВ силоксановое завершение может также иметь строение, соответствующее формуле  $R_3Si-O-RSi[AO]-O-[R_2Si-O]_m-O-SiR_3$ , где, например,  $m \geq 0$  и до  $\leq 10$ , или же иметь строение гребенчатого полимера  $R_3Si-O-[RSi[AO]]_n-O-[R_2Si-O]_m-O-SiR_3$ , где  $m+n \geq 0 - \leq 250$ . Предпочтительно, чтобы в указанных случаях остаток R представлял собой алкиловую группу, в частности метиловую группу. Группа [АО] означает полиалкиленоксидный остаток, предпочтительно полиэтиленоксид и/или полипропиленоксид. Группа [АО] может также быть связана с силоксаном соединительной группой, например,  $C_3H_6$ .

Пригодные к применению согласно изобретению порообразователи С) находятся в сверхкритическом или околокритическом состоянии, то есть температура выше критической и давление выше критического. Порообразователь может образовывать в реакционной смеси собственную фазу. Можно использовать, например, сверхкритический диоксид углерода. Возможно, чтобы диоксид углерода образовывался во время реакции формирования полиуретановой пены, например, посредством реакции изоцианатов с водой или кислотами. Примерами прочих порообразователей являются линейные алканы с 1-5 атомами углерода, разветвленные алканы с 4-6 атомами углерода и циклические алканы с 3-6 атомами углерода. Особыми примерами порообразователей являются метан, этан, пропан, н-бутан, изо-бутан, н-пентан, циклопентан, н-гексан, изо-гексан, 2,3-диметилгексан и/или циклогексан. Другими примерами являются частично фторированные или перфторированные производные метана, этана, пропана, н-бутана, изо-бутана, н-пентана, циклопентана, н-гексана, изо-гексана, 2,3-диметилбутана и/или циклогексана.

Доля порообразователя в реакционной смеси, включающей в себя компоненты А), В) и С), но без D), может составлять, например, от  $\geq 5$  вес.% до  $\leq 60$  вес.%. Доля порообразователя в реакционной смеси, включающей в себя компоненты А), В), С) и D), может составлять, например, от  $\geq 3$  вес.% до  $\leq 60$  вес.%, предпочтительно  $\geq 4$  вес.% до  $\leq 40$  вес.% и особо предпочтительно  $\geq 5$  вес.% до  $\leq 30$  вес.%.

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

Примерами таких подходящих полиизоцианатов являются 1,4-бутилендиизоцианат, 1,5-пентандиизоцианат, 1,6-гексаметиленд и изоцианат (HDI), изофторондиизоцианат (IPDI), 2, 2, 4- и/или 2, 4, 4-триметил-гексаметилендиизоцианат, изомерные бис(4,4'-изоцианатоциклогексил)-метаны или их смеси с произвольным содержанием изомеров, 1,4-циклогексильдиизоцианат, 1,4-фенилендиизоцианат, 2,4- и/или 2,6-толуилдиизоцианат (TDI), 1,5-нафтилендиизоцианат, 2,2'-и/или 2,4'-и/или 4,4'-дифенилметандиизоцианат (MDI) и/или более высокие гомологи (полимерный MDI), 1,3- и/или 1,4-бис-(2-изоцианато-проп-2-ил)-бензол (TMXDI), 1,3-бис-(изоцианатометил) бензол (XDI), а также алкил-2,6-диизоцианатогексаноаты (лизиндиизоцианаты) с алкиловыми группами, содержащими от 1 до 6 атомов углерода. При этом предпочтителен изоцианат из ряда дифенилметандиизоцианатов.

Помимо вышеупомянутых полиизоцианатов можно также применять доли

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

Возможно, чтобы изоцианат представлял собой преполимер, который получают реакцией изоцианата, имеющего функциональность по  $\text{NCO} > 2$ , и полиолов с молекулярной массой от  $\geq 62$  г/моль до  $\leq 8000$  г/моль и показателями функциональности по ОН от  $\geq 1,5$  до  $\leq 6$ .

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

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

В одной из форм исполнения способа согласно изобретению при удерживании смеси, включающей компоненты А), В), С) и D), компонент представляет собой

порообразователь С) находится в сверхкритическом или околоскритическом состоянии. Далее, после увеличения внутреннего объема закрытой формы и/или уменьшения давления внутри закрытой формы под внешним воздействием компонент-порообразователь С) более не находится в сверхкритическом состоянии. Этот способ действий выгоден, когда необходимо добиться контролируемого расширения микроэмульсии сверхкритического порообразователя.

Еще в одной форме исполнения способа согласно изобретению после смешивания компонентов А), В), С) и D) давление составляет от  $\geq 40$  бар до  $\leq 150$  бар. Это состояние может иметь место, в частности, в смесительной головке и после смесительной головки. Давление также может составлять от  $\geq 80$  бар до  $\leq 120$  бар. При таком давлении можно поддерживать сверхкритические условия для используемого порообразователя.

В одной из форм исполнения способа согласно изобретению компонент А) включает в себя сложный полиэфирполиол с гидроксильным числом от  $\geq 200$  мг КОН/г до  $\leq 600$  мг КОН/г и короткоцепочечный полиол с гидроксильным числом  $\geq 800$  мг КОН/г. Подходящий сложный полиэфирполиол предлагается в том числе под торговым наименованием Desmophen® VPPU 1431 фирмой Bayer MaterialScience AG. Гидроксильное число сложного полиэфирполиола может также составлять от  $\geq 290$  мг КОН/г до  $\leq 320$  мг КОН/г. Короткоцепочечные полиолы представляют собой, в частности, полиолы не менее чем с двумя и не более чем с шестью атомами углерода. Предпочтителен глицерин. Его гидроксильное число составляет 1827 мг КОН/г. Добавление короткоцепочечного полиола позволяет выгодным образом повысить полярность полиольной фазы.

Еще в одной форме исполнения способа согласно изобретению детергентный компонент В) включает в себя полиэтиленоксид-полиэфир с олигодиметилсилоксановыми концевыми группами, причем число диметилсилоксановых единиц не превышает 5. Такой полиэфир можно представить, например, эмпирической формулой  $\text{R}'\text{O}-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n-\text{X}-\text{SiR}(\text{O}-\text{SiR}_3)((\text{O}-\text{SiR}_2)_p\text{R})$ , где  $\text{R}=\text{CH}_3$ , а  $\text{R}'=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$  или  $\text{COCH}_3$ . При этом X может представлять собой соединительную группу, присутствующую как необязательная, например, алкил- $\alpha$  или  $\omega$ -диил, о составляет от

$\geq 1$  до  $\leq 100$ , предпочтительно от  $\geq 5$  до  $\leq 30$ , а более предпочтительно от  $\geq 10$  до  $\leq 20$ , и  $p \leq 2$ . Группа X может представлять собой, например,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ . Предпочтительное ПАВ представляет собой 3-(полиоксиэтилен)пропилгептаметилтрисилоксан. Он распространяется фирмой Dow Corning под торговым наименованием Q2-5211®.

Еще в одной форме исполнения способа согласно изобретению показатель HLB детергентного компонента В) имеет значение от  $\geq 10$  до  $\leq 18$ . Эта характеристика может также находиться в пределах от  $\geq 11$  до  $\leq 16$  или в пределах от  $\geq 12$  до  $\leq 14$ . Значение HLB (гидрофильно-липофильного баланса, hydrophilic-lipophilic-balance) характеризует гидрофильную и липофильную части, в основном, неионных ПАВ.

Значение HLB для неионных ПАВ можно рассчитать следующим образом:  $\text{HLB} = 20 \cdot (1 - M_h/M)$ , причем  $M_h$  - это молярная масса гидрофобной части молекулы, а M - молярная масса всей молекулы.

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

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

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

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

А) от  $\geq 25$  вес.% до  $\leq 30$  вес.%,

В) от  $\geq 4$  вес.% до  $\leq 15$  вес.%,

С) от  $\geq 5$  вес.% до  $\leq 40$  вес.%,

Д) от  $\geq 30$  вес.% до  $\leq 60$  вес.%,

При этом сумма данных в вес.% составляет  $\leq 100$  вес.%.

Предпочтительные количества компонентов следующие:

А) от  $\geq 27$  вес.% до  $\leq 29$  вес.%,

В) от  $\geq 8$  вес.% до  $\leq 12$  вес.%,

С) от  $\geq 8$  вес.% до  $\leq 20$  вес.%

D) от  $\geq 40$  вес.% до  $\leq 50$  вес.%.

Еще в одной форме исполнения способа согласно изобретению закрытая форма, в которую вводят смесь, содержащую компоненты А), В), С) и D), включает в себя ограниченный подвижным уплотнением внутренний объем для размещения смеси, а положение подвижного уплотнения можно менять механическим давлением и/или давлением текучего материала. Таким образом осуществляют внешнее воздействие на объем и давление внутри формы. В качестве примера дано более подробное пояснение этой формы исполнения в связи с Фиг.1 и 3.

Еще один объект настоящего изобретения представляет собой полиуретановую пену, которую получают по способу согласно изобретению. Что касается подробностей способа, следует сослаться на изложенное выше. Плотность пены согласно изобретению в необработанном виде согласно DIN EN 1602 может составлять, например, от  $\geq 10$  кг/м<sup>3</sup> до  $\leq 300$  кг/м<sup>3</sup>, а предпочтительно, от  $\geq 20$  кг/м<sup>3</sup> до  $\leq 100$  кг/м<sup>3</sup>. Предпочтительное применение пены согласно изобретению состоит в теплоизоляции.

Несмотря на малую плотность, пена согласно изобретению не находится в форме аэрогеля. Аэрогели, которые описаны, например, в международной заявке WO 2006/128872 A1 и в процитированных в ней публикациях, получают посредством того, что на этапе сушки из тела геля удаляют текучий материал в сверхкритическом состоянии. При этом, однако, не получают пену. Образуются структуры из сферических частиц.

В одной из форм исполнения полиуретановой пены согласно изобретению она представлена в виде пены со средним диаметром пор от  $\geq 10$  нм до  $\leq 10000$  нм. Диаметр пор может также составлять от  $\geq 20$  нм до  $\leq 1000$  нм и от  $\geq 40$  нм до  $\leq 800$  нм.

Целесообразно определять диаметр пор с помощью электронной микроскопии и измерения пор. Альтернативные способы представляют собой определение путем интрузии ртути (DIN 66133) и сорбции азота (DIN 66134).

Еще в одной форме исполнения полиуретановой пены согласно изобретению плотность пор в ней составляет от  $\geq 10^7$  пор/см<sup>3</sup> до  $\leq 10^{18}$  пор/см<sup>3</sup>. Плотность размещения пор определяют с помощью электронной микроскопии. При этом на репрезентативной площади сечения пены определяют количество пор на единицу площади и пересчитывают на объем. Плотность пор может находиться также в пределах от  $> 10^9$  пор/см<sup>3</sup> до  $\leq 10^{16}$  пор/см<sup>3</sup> и предпочтительно от  $\geq 10^{12}$  пор/см<sup>3</sup> до  $\leq 10^{14}$  пор/см<sup>3</sup>.

Еще в одной форме исполнения полиуретановой пены согласно изобретению ее теплопроводность составляет от  $\geq 6$  мВт/м К до  $\leq 30$  мВт/м К. Ее можно определять посредством DIN 52616, и она может находиться в пределах от  $\geq 8$  мВт/м К до  $\leq 25$  мВт/м К, а предпочтительно от  $\geq 10$  мВт/м К до  $\leq 20$  мВт/м К. Предпочтительно, чтобы эта пена представляла собой пену, полученную с использованием порообразователя исключительно CO<sub>2</sub>.

Более подробное пояснение настоящего изобретения дано на основании нижеследующих примеров в контексте Фигур. Представлены:

Фиг.1-3 Закрытые формы, применимые согласно изобретению

Фиг.4 Зависимость температуры от содержания ПАВ  $\gamma$  для системы, характеризуемой в примере 1

Фиг.5 Зависимость температуры от содержания ПАВ  $\gamma$  для системы, характеризуемой в примере 2

Фиг.6 и 7 Снимки пены, полученной в примере 3, с помощью сканирующего электронного микроскопа

Фиг.8 и 9 Снимки пены, полученной в примере 4, с помощью сканирующего электронного микроскопа.

На Фиг.1-3 показана закрытая форма, применимая согласно изобретению. У формы имеется наружный корпус 10 со схематически представленным отверстием для заполнения 30, закрываемым запорным устройством 20. Через него в форму вводят смесь, включающую в себя необходимые компоненты реакции. Выполненное в виде поршня уплотнение 40 можно перемещать в пределах корпуса 10. Таким образом, внутри формы создают ограниченный уплотнением 40 объем для размещения реакционной смеси. Положение уплотнения 40 в пределах корпуса можно обеспечить сдвигом с помощью выступающего из корпуса 10 стержневидного продолжения уплотнения 40, то есть механическим давлением.

На Фиг.2 показана еще одна закрытая форма, применимая согласно изобретению. У формы также имеется наружный корпус 10 со схематически представленным отверстием для заполнения 30, закрываемым запорным устройством 20. Через него в форму вводят смесь, включающую в себя необходимые компоненты реакции. Внешнее влияние на давление в форме реализуют подачей под давлением газа через еще одно клапанное устройство 60. Оно представлено схематически, и при необходимости его можно закрывать запорным устройством 50. В рамках настоящего изобретения также допустимо комбинировать отверстие для заполнения 30 и клапанное устройство 60 друг с другом. Например, смесительная головка, установленная на отверстии для заполнения 30, одновременно может создавать в форме давление газа.

На Фиг.3 показана еще одна закрытая форма, применимая согласно изобретению. У формы также имеется наружный корпус 10 со схематически представленным отверстием для заполнения 30, закрываемым запорным устройством 20. Через него в форму вводят смесь, включающую в себя необходимые компоненты реакции. Свободно перемещаемое или же свободно плавающее уплотнение 70 находится внутри корпуса 10. Таким образом, внутри формы создают ограниченный уплотнением 40 объем для размещения реакционной смеси (реакционный объем). С другой стороны уплотнения 70 в пределах формы 10 сохраняется еще один объем, который в данном случае следует назвать рабочим объемом. В отличие от формы, показанной на Фиг.1, положение уплотнения изменяют не механическим давлением, а давлением газа. Через клапанное устройство 60, которое при необходимости можно закрывать запорным устройством 50, в рабочем объеме создают давление. Таким образом, можно увеличивать или уменьшать рабочий объем относительно реакционного объема. С этим сопряжено увеличение или уменьшение давления в реакционном объеме. Само собой разумеется, что через клапанное устройство 60 в рабочий объем можно вводить не только газы, но и другие текучие материалы, как, например, гидравлические жидкости.

В примерах и на Фигурах величина  $\alpha$  означает относительную массовую долю порообразователя, то есть неполярной фазы, в смеси полиола и порообразователя. Величина  $\Psi$  означает массовые доли отдельных компонентов в полярной фазе. Величина  $\gamma$  означает относительную массовую долю детергентного компонента во всем составе. На Фигурах цифрами обозначены: 1 - однофазная область, в которой появляются микроэмульсии, 2 - двухфазная область, причем поверхностно-активное вещество растворено в полярной фазе, а 3 - двухфазная область, в которой ПАВ растворено в неполярной фазе.

Отдельные примеры в каждом случае касаются определенных систем «полиол/порообразователь». В пределах примеров более подробно охарактеризованы различные рецептуры с разной долей  $\alpha$  раздувающего агента. В каждом случае при постоянной

доле  $\alpha$  изменяли долю у детергентного компонента. Саму композицию детергентного компонента в конкретных примерах сохраняли постоянной. Температуру системы записывали, а соединительные линии между точками измерений интерполировали, чтобы определить границы между однофазными, двухфазными и трехфазными областями. Таким образом, получили диаграмму, которая сравнима с диаграммой Кальвайта-Фиша (M. Kahlweit, R. Strey, Angewandte Chemie International Edition, Band 28 (8), стр.654 (1985)). Для характеристики системы особый интерес представляет точка пересечения соединительных линий. В системе координат  $\gamma$  и  $T$ , когда известно положение точки пересечения, при незначительно большей доле ПАВ  $\gamma$  можно ожидать получения микроэмульсии.

Наименования веществ, использованные в примерах, имеют следующие значения:

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

ТХПФ: трис(2-хлоризопропил)-фосфат

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

Desmorapid® 726b: катализатор производства фирмы Bayer

MaterialScience AG

DBTL: дилаурат дибутилолова

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

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

#### Пример 1

В данном примере применяли детергентный компонент Q2-5211®. В качестве порообразователя использовали сверхкритический  $\text{CO}_2$  ( $\text{scCO}_2$ ). Полиольный компонент представлял собой смесь из 80 весовых частей Desmophen® VPPU 1431, 15 весовых частей глицерина и 15 весовых частей ТХПФ. Это соответствует массовым долям  $\Psi_{\text{VPPU 1431}}=0,728$ ,  $\Psi_{\text{Glycerin}}=0,136$  и  $\Psi_{\text{TCPP}}=0,136$ . Были подготовлены рецептуры с  $\alpha=0,15$  и  $\alpha=0,30$ . Давление в этом примере составляло 220 бар. Результаты представлены на Фиг.4. В точке пересечения соединительных линий на фазовой диаграмме получены следующие параметры:

Значение $\alpha$	Значение $\gamma$	Температура в точке пересечения
0,15	0,22	48°C
0,30	0,29	58°C

#### Пример 2

Здесь использовали ту же систему, что и в примере 1, то есть Q2-5211®, сверхкритический  $\text{CO}_2$ , а в качестве полиольного компонента - смесь из 80 весовых частей Desmophen® VPPU 1431, 15 весовых частей глицерина и 15 весовых частей ТХПФ. Это опять же соответствует массовым долям  $\Psi_{\text{VPPU 1431}}=0,728$ ,  $\Psi_{\text{Glycerin}}=0,136$  и  $\Psi_{\text{TCPP}}=0,136$ . При значении  $\alpha$  0,15 варьировали давление. Результаты представлены на Фиг.5. Из этого примера следует вывод, что положение области микроэмульсии можно регулировать путем изменения давления. В точке пересечения соединительных линий

на фазовой диаграмме получены следующие параметры:

	Давление	Значение $\gamma$	Температура в точке пересечения
	260 бар	0,22	48°C
	220 бар	0,23	48°C
5	180 бар	0,23	48°C
	140 бар	0,25	48°C
	100 бар	0,25	48°C
	80 бар	0,26	48°C

### Пример 3

10 Микроэмульсию, полученную согласно изложению в примерах 1 и 2, преобразовали в полиуретановую пену. При этом в смесь полиолов, ТХПФ и ПАВ при 58°C и под давлением в 170 бар добавили CO<sub>2</sub>. Не ограничиваясь какой-либо теорией, полагают, что при этом образуется эмульсия каплеl scCO<sub>2</sub> в полиольной фазе. В эту эмульсию в смесительной головке высокого давления добавили полиизоцианат. Затем реакционную 15 смесь ввели в форму с противодавлением 80 бар. Соответственно, применительно к CO<sub>2</sub> в форме сохранялись сверхкритические условия. Только после введения смеси в форму, нагретую до 60°C, и определенного времени выдержки давление снизили до нормального.

20 Рецептyра выглядела следующим образом:

	Компонент	Гидроксильное число	весовых частей	вес. %
	Desmorphen® VPPU 1431	310 мг КОН/г	80	23,49%
	Глицерин	1827 мг КОН/г	15	4,41%
	ТХПФ	0	15	4,41%
	Q2-5211®	не определяли	45	13,22%
25	Desmorapid® 726b	0	0,30	0,09%
	CO <sub>2</sub>	0	24,69	7,25%
	Desmodur® 44V70L (содержание NCO 30,9 вес. %)		160,53	47,14%

### 30 Параметры реакции:

	температура изоцианата:	58°C
	температура полиола:	58°C
	время смешивания:	2 секунды
	противодавление:	80 бар
35	время извлечения из формы:	10 минут

Desmodur® 85/25 (содержание NCO 32,6 вес. %) 126,64 41,65%

### Параметры реакции:

	температура изоцианата:	34°C
	температура полиола:	33°C
40	время смешивания:	2 секунды
	противодавление:	100 бар
	время извлечения из формы:	10 минут
	снятие давления:	через 10 минут
	значение $\gamma$ :	0,15
45	значение $\alpha$ :	0,09

Значения  $\alpha$  и  $\gamma$  рассчитывали, включая изоцианат. Доза впрыска в совокупности составляла 120 граммов. Полученную пену подвергли сканирующему электронно-микроскопическому исследованию. На Фиг.8 и 9 показаны электронные микрофотографии в различных масштабах. Видно, что в сформировавшейся пене

образовались поры диаметром значительно меньше чем 1 мкм. Среднестатистический радиус пор составляет  $180 \pm 59$  нм. Среднестатистическая количественная плотность пор составляет  $3,6 \cdot 10^{11}$ . Без привязки к какой-либо теории полагают, что ячейки в пене увеличились в размерах по сравнению с исходной микроэмульсией из-за остwaldовского созревания во время полимеризации.

### Формула изобретения

1. Способ изготовления полиуретановой пены, включающий в себя следующие стадии:

- подготовка смеси, включающей в себя:

А) компонент, способный реагировать с изоцианатами;

В) детергентный компонент (ПАВ);

С) компонент-порообразователь, выбранный из группы, которая включает в себя линейные, разветвленные или циклические алканы с 1-6 атомами углерода, линейные, разветвленные или циклические фторалканы с 1-6 атомами углерода,  $N_2$ ,  $O_2$ , аргон и/или  $CO_2$ , причем компонент-порообразователь С) находится в сверхкритическом или окологкритическом состоянии;

Д) полиизоцианатный компонент;

- введение смеси, включающей в себя компоненты А), В), С) и Д) в закрытую форму, причем закрытая форма устроена так, что ее внутренний объем и/или давление внутри нее можно путем внешнего воздействия изменить после введения смеси;

- пребывание смеси, включающей в себя компоненты А), В) С) и Д), в закрытой форме в течение заранее определенного времени не менее 0 секунд; и

- увеличение внутреннего объема закрытой формы и/или уменьшение давления внутри закрытой формы под внешним воздействием.

2. Способ по п.1, причем при удерживании смеси, включающей компоненты А), В), С) и Д), компонент-порообразователь С) находится в сверхкритическом или окологкритическом состоянии, а после увеличения внутреннего объема закрытой формы и/или уменьшения давления внутри закрытой формы под внешним воздействием компонент-порообразователь С) более не находится в сверхкритическом состоянии.

3. Способ по п.1, причем после смешивания компонентов А), В), С), и Д) давление составляет от  $\geq 40$  бар до  $\leq 150$  бар.

4. Способ по п.1, причем компонент А) включает в себя сложный полиэфирполиол с гидроксильным числом от  $\geq 200$  мг КОН/г до  $\leq 600$  мг КОН/г и короткоцепочечный полиол с гидроксильным числом  $\geq 800$  мг КОН/г.

5. Способ по п.1, причем детергентный компонент В) включает в себя полиэтиленоксид-полиэфир с олигодиметилсилоксановыми концевыми группами, причем число диметилсилоксановых единиц  $\leq 5$ .

6. Способ по п.1, причем значение гидрофильно-липофильного баланса (HLB) детергентного компонента составляет от  $\geq 10$  до  $\leq 18$ .

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

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

9. Способ по п.1, причем в смеси, включающей в себя компоненты А), В) и С), массовая доля  $\gamma$  детергентного компонента В) относительно всей композиции составляет от  $\geq 0,05$  до  $\leq 0,3$ .

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

количествах:

А) от  $\geq 25$  вес.% до  $\leq 30$  вес.%

В) от  $\geq 4$  вес.% до  $\leq 15$  вес.%

С) от  $\geq 5$  вес.% до  $\leq 40$  вес.%

5 D) от  $\geq 30$  вес.% до  $\leq 60$  вес.%.

11. Способ по п.1, причем закрытая форма, в которую вводят смесь, содержащую компоненты А), В), С) и D), включает в себя ограниченный подвижным уплотнением (40, 70) внутренний объем для размещения смеси, а положение подвижного уплотнения (40, 70) можно менять механическим давлением и/или давлением текучего материала.

10 12. Полиуретановая пена, получаемая посредством способа по п.1.

13. Полиуретановая пена по п.12, находящаяся в состоянии пены со средним диаметром пор от  $\geq 10$  нм до  $\leq 10000$  нм.

14. Полиуретановая пена по п.12 с плотностью пор от  $\geq 10^7$  пор/см<sup>3</sup> до  $\leq 10^{18}$  пор/см<sup>3</sup>.

15 15. Полиуретановая пена по п.12 с теплопроводностью от  $\geq 6$  мВт/м К до  $\leq 30$  мВт/м К.

20

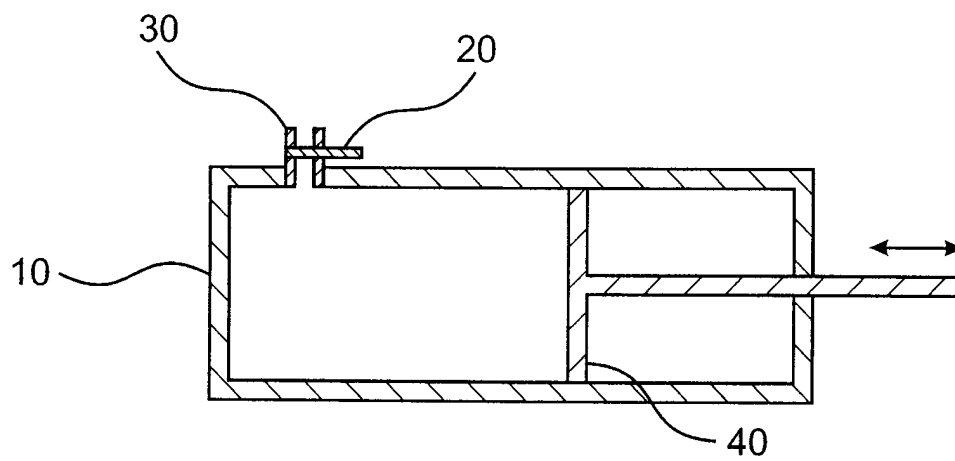
25

30

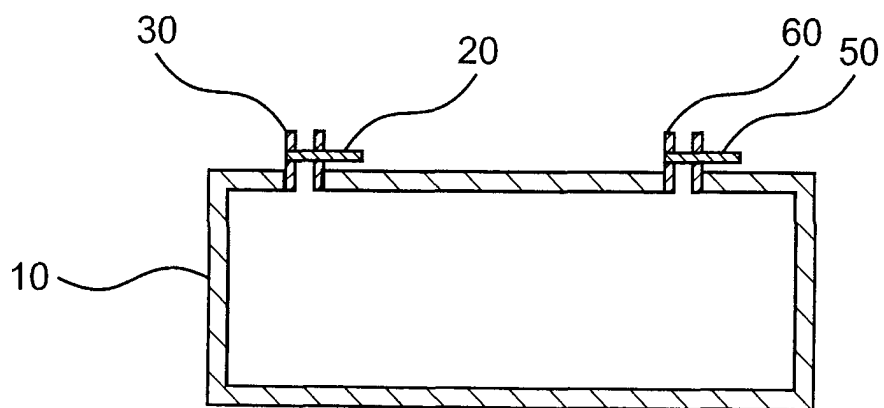
35

40

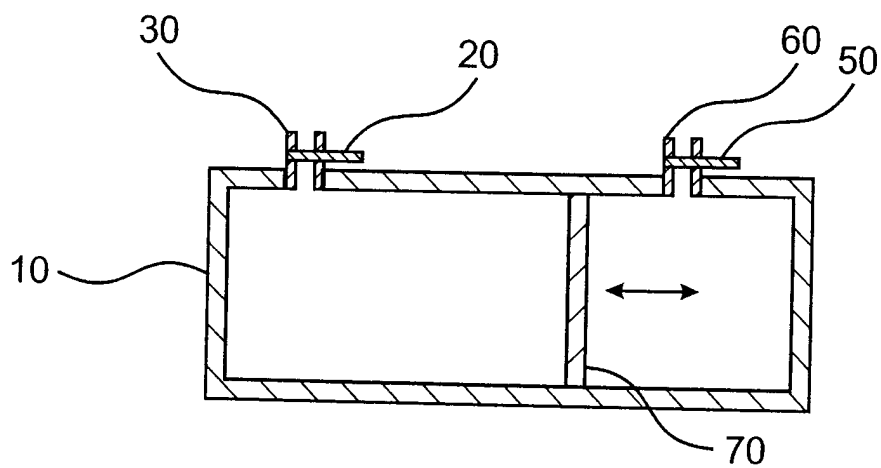
45



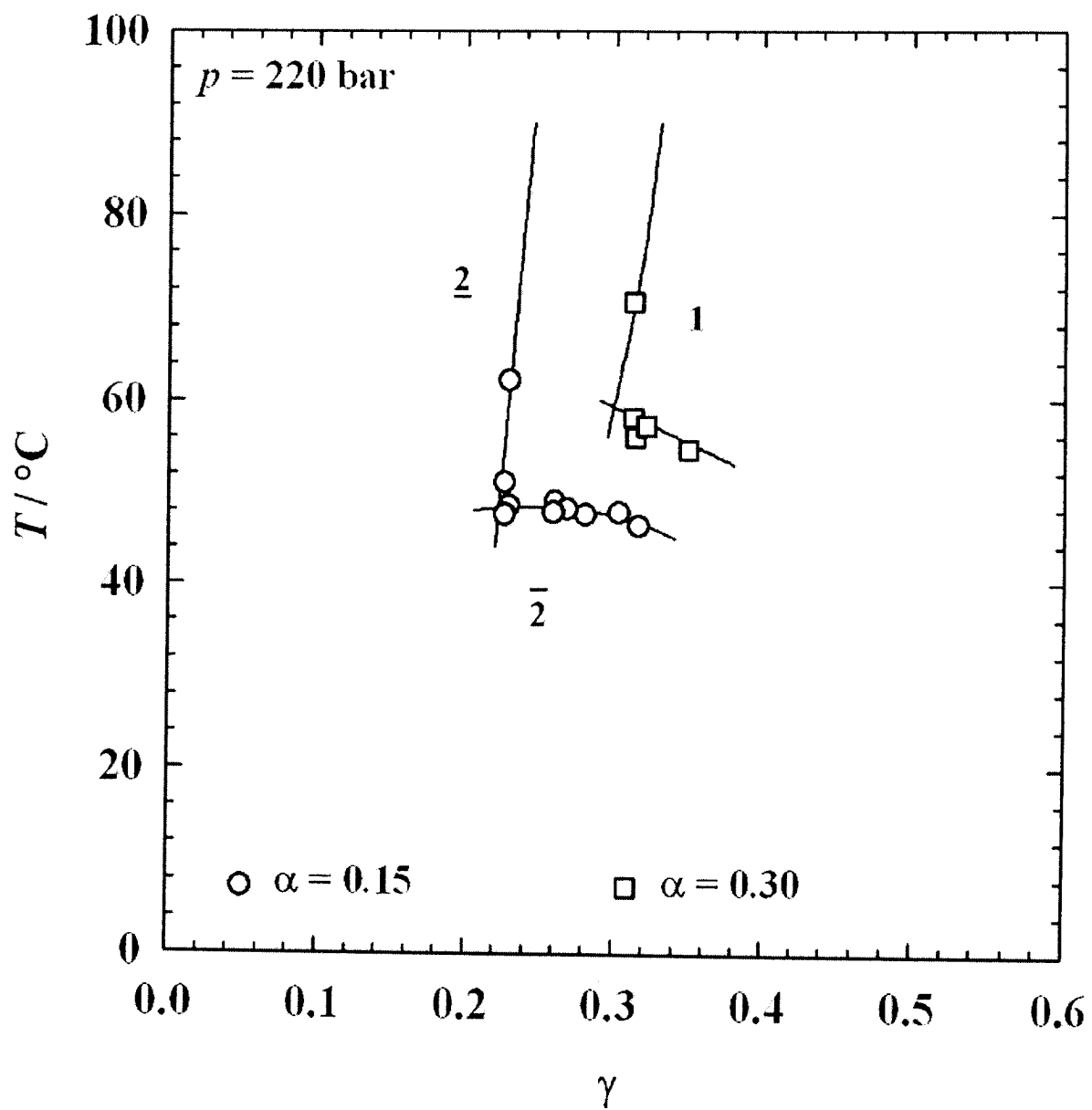
ФИГ. 1



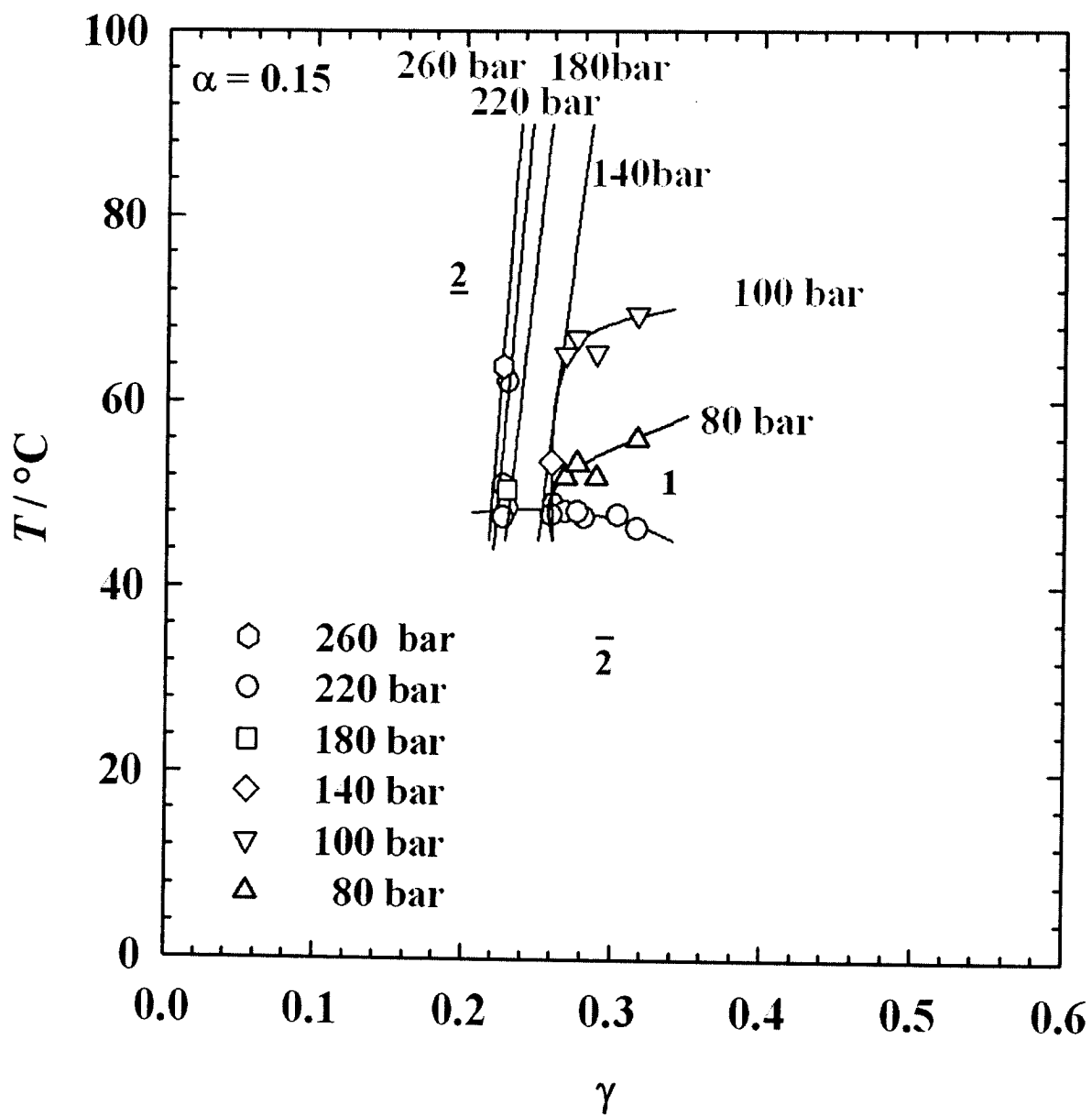
ФИГ. 2



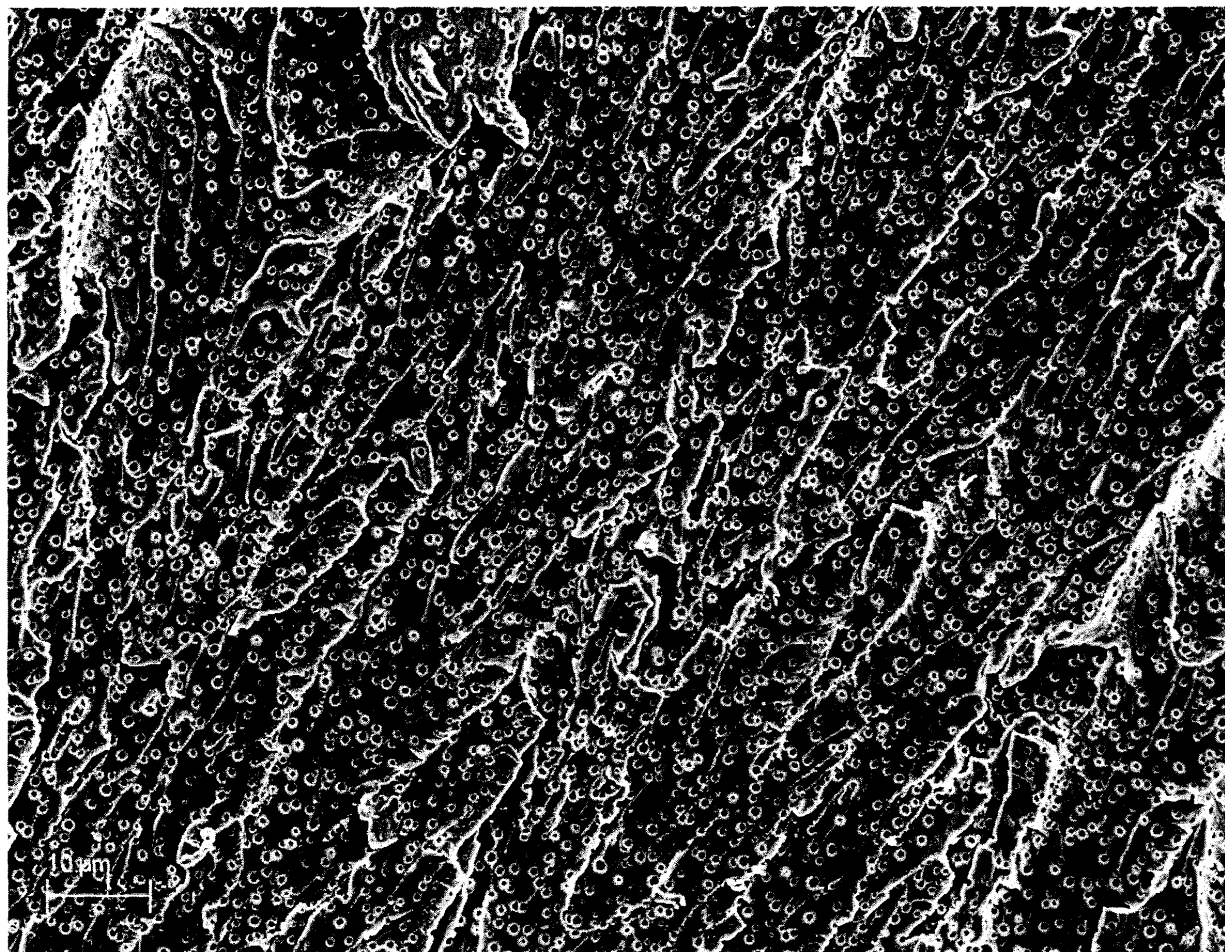
ФИГ. 3



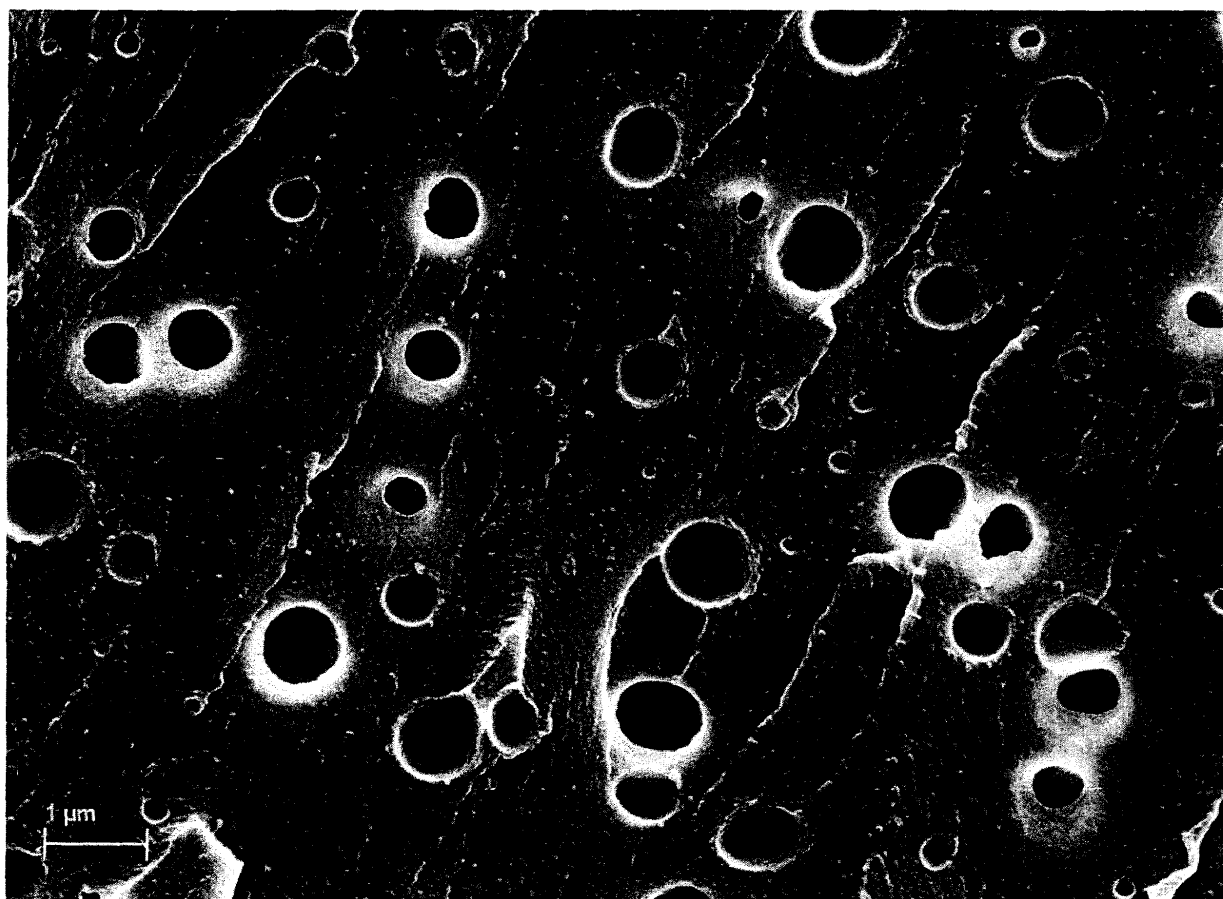
ФИГ. 4



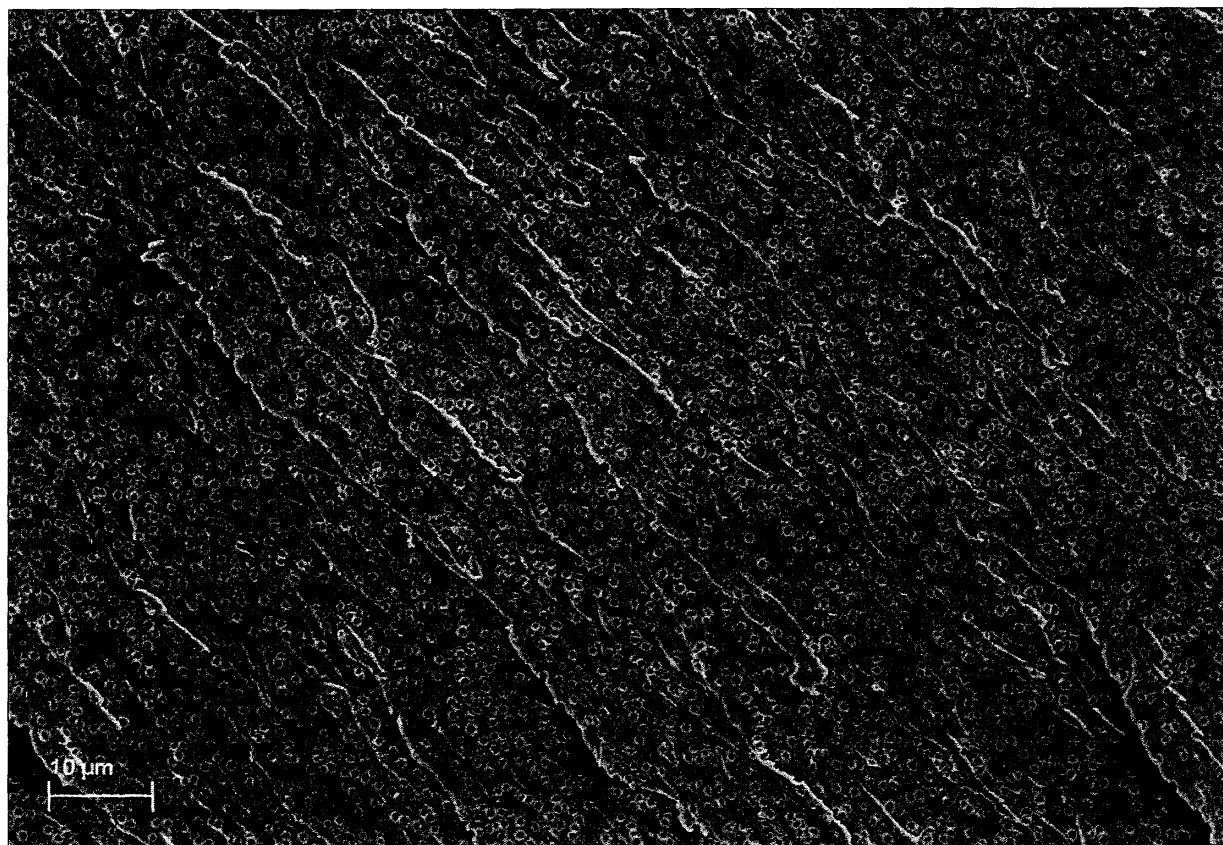
ФИГ. 5



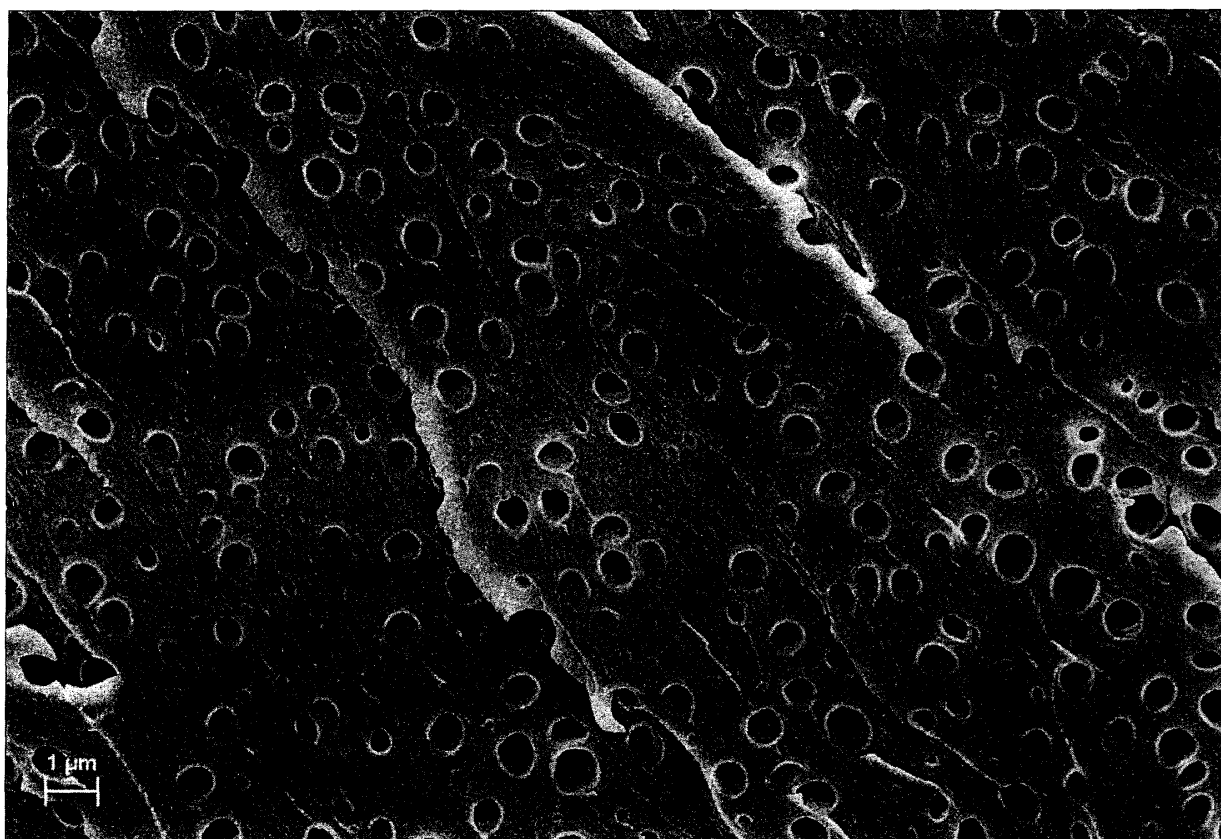
ФИГ. 6



ФИГ. 7



ФИГ. 8



ФИГ. 9