

(19) DANMARK



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(12) PATENTSKRIFT

(11) 168576 B1

(21) Patentansøgning nr.: 2656/89

(51) Int.Cl.5 C 08 J 9/14

(22) Indleveringsdag: 31 maj 1989

(41) Alm. tilgængelig: 02 dec 1989

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 25 apr 1994

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 01 jun 1988 DE 3818692

(73) Patenthaver: *Bayer Aktiengesellschaft; D-5090 Leverkusen, DE

(72) Opfinder: Wilhelm *Lamberts; DE, Klaus-Dieter *Sommerfeld; DE, Dietmar *Bielefeldt; DE, Albrecht *Marhold; DE, Michael

*Negele; DE

(74) Fuldmægtig: Budde, Schou & Co. A/S

(54) Anvendelse af 1,1,1,4,4,4-hexafluorbutan som driv- og isoleringsgas til fremstilling af plastskumstoffer

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

2656-89

Der anvendes 1,1,1,4,4,4-hexafluorbutan som driv- og isoleringsgas ved fremstilling af kunststofskumstoffer, fortrinsvis af skumstoffer på isocyanatbasis, især ved fremstilling af polyurethanskumstoffer.

Den foreliggende opfindelse omhandler anvendelsen af isoleringsgassen og drivmidlet 1,1,1,4,4,4-hexafluorbutan (R 356) til fremstilling af plastskumstoffer, især skumstoffer på isocyanatbasis, fortrinsvis polyurethanskumstoffer.

5 Det er kendt, at skumstoffer fremstilles under anvendelse af drivmidler. I de lukket-cellede skumstoffer er disse endvidere virksomme som varmeisolerende cellegas. Til de i dag mest udbredte isolerings- og drivgasser til skumstoffer af polyurethan, polystyren, polyvinylchlorid, 10 phenol-formaldehyd osv. hører bl.a. fluorchlorcarbonhydriderne, trichlorfluormethan (R 11), dichlordifluormethan (R 12), trichlorfluorethan (R 113).

Disse produkter har imidlertid den ulempe, at de som følge af deres høje stabilitet kommer ud i stratosfæren, 15 hvor de på grund af dets indhold af chlor skal bidrage til nedbrydning af det der eksisterende ozon. Af den grund begrænses verdensproduktionen af fluorchlorcarbonhydrid.

Til grund for opfindelsen ligger den opgave at finde frem til isoleringsgasser og drivmidler til fremstilling 20 af plastskumstoffer, der ikke kan beskadige ozonlaget.

Denne opgave løses ifølge opfindelsen med anvendelse af isolerings- og drivgassen 1,1,1,4,4,4-hexafluorbutan.

Genstand for opfindelsen er anvendelsen af 1,1,1,4,4,4-hexafluorbutan som driv- og isoleringsgas ved 25 fremstilling af plastskumstoffer. Ifølge en foretrukken udførelsesform for opfindelsen anvendes 1,1,1,4,4,4-hexafluorbutan i en mængde på 2-30 vægt%, fortrinsvis i en mængde på 2-15 vægt%, især i en mængde på 2-8 vægt%, beregnet efter plastskumstoffet.

30 Ifølge opfindelsen foretrækker man at anvende 1,1,1,4,4,4-hexafluorbutan ved fremstillingen af skumstoffer på isocyanatbasis, især fremstillingen af polyurethanskumstoffer og/eller fremstillingen af polyisocyanuratskumstoffer.

35 Fremstillingen af plastskumstoffer under anvendelse af drivgasser er almindelig kendt.

Fremstillingen af skumstoffer på isocyanatbasis er også kendt og beskrevet i f.eks. DE-OS nr. 1 694 142, DE-OS nr. 1 694 215 og DE-OS nr. 1 720 768 samt i "Kunststoff-Handbuch", bind VII, Polyurethane, udgivet af Vieweg og Höchtlen, Carl Hanser Verlag, München, 1966, samt i et nyt oplag af denne bog, udgivet af G. Oertel, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1983.

Det drejer sig her overvejende om urethan- og/eller isocyanurat- og/eller allophanat- og/eller uretdion- og/eller urinstof- og/eller carbodiimidgruppelholdige skumstoffer. Anvendelsen ifølge opfindelsen sker fortrinsvis ved fremstilling af polyurethan- og polyisocyanuratskumstoffer.

Til fremstilling af skumstoffer på isocyanatbasis anvendes:

1. Som udgangskomponenter aliphatiske, cycloaliphatiske, araliphatiske, aromatiske og heterocycliske polyisocyanater, som f.eks. beskrevet af W. Siefken i Justus Liebig's "Annalen der Chemie", 562, side 75-136, eksempelvis sådanne med formelen



hvor $n = 2-4$, fortrinsvis 2-3,

og

Q betyder en aliphatisk carbonhydridgruppe med 2-18, fortrinsvis 6-10, carbonatomer, en cycloaliphatisk carbonhydridgruppe med 4-15, fortrinsvis 5-10 carbonatomer, en aromatisk carbonhydridgruppe med 6-15, fortrinsvis 6-13 carbonatomer eller en araliphatisk carbonhydridgruppe med 8-15, fortrinsvis 8-13 carbonatomer, f.eks. sådanne polyisocyanater, som er beskrevet i DE-OS nr. 28 32 253, side 10-11. I særdeleshed foretrækkes i reglen de teknisk let tilgængelige polyisocyanater, f.eks. 2,4- og 2,6-toluylendiisocyanat, samt egnede blandinger af disse isomere ("TDI"), polyphenylpolymethylenpolyisocyanater, som de fremstilles ved anilinformaldehyd-kondensation og efterfølgende phosgenering ("rå MDI") og carbodiimidgruppe-, urethangruppe-, allophanatgruppe-, iso-

cyanuratgruppe-, urinstofgruppe- eller biuretgruppeholdige polyisocyanater ("modificerede polyisocyanater"), især sådanne modificerede polyisocyanater, som afledes af 2,4- og/eller 2,6-toluylendiisocyanat henholdsvis af 4,4'- og/eller 2,4'-diphenylmethandiisocyanat.

2. Udgangskomponenter er endvidere forbindelser med mindst to over for isocyanater reaktionsdygtige hydrogenatomer med en molekylvægt på i reglen 400-100.000. Herved forstås foruden aminogruppe-, thiogruppe- eller carboxylgruppeholdige forbindelser, fortrinsvis hydroxylgruppeholdige forbindelser, især forbindelser indeholdende 2 til 8 hydroxylgrupper, specielt sådanne med en molekylvægt på 1000-6000, fortrinsvis 2000-6000, f.eks. polyethere og polyestere samt polycarbonater og polyesteramider, som indeholder mindst 2, i reglen 2-8, men fortrinsvis 2-6, hydroxylgrupper, og som er kendte til fremstilling af homogene og af celleformige polyurethaner, og som de f.eks. er beskrevet i DE-OS nr. 28 32 253, side 11-18.

3. Eventuelt er yderligere udgangskomponenter forbindelser med mindst to over for isocyanater reaktionsdygtige hydrogenatomer og en molekylvægt på 32 til 399. Også i dette tilfælde forstås herved hydroxylgruppe- og/eller aminogruppe- og/eller thiolgruppe- og/eller carboxylgruppeholdige forbindelser, fortrinsvis hydroxylgruppe- og/eller aminogruppeholdige forbindelser, der tjener som kædeforlængelsesmidler eller tværbindingsmidler. Disse forbindelser indeholder i reglen 2 til 8, fortrinsvis 2 til 4, over for isocyanater reaktionsdygtige hydrogenatomer. Eksempler herpå beskrives i DE-OS nr. 28 32 253, side 19-20.

4. 1,1,1,4,4,4-hexafluorbutan som driv- eller isoleringsgas.

5. Eventuelt med anvendes hjælpe- og tilsætningsstoffer, f.eks.

- a) vand og/eller andre let-flygtige, organiske substanser som drivmiddel,
- b) yderligere katalysatorer af kendt art, i mængder på indtil 10 vægt%, beregnet efter mængderne af komponent 2,
- 5 c) overfladeaktive tilsætningsstoffer, f.eks. emulgatorer og skumstabilisatorer,
- d) reaktionshæmmere, f.eks. surt reagerende stoffer, såsom saltsyre eller organiske syrehalogenider, endvidere celle-reguleringsmidler af kendt art, såsom paraffiner eller fedt-
- 10 alkoholer eller dimethylpolysiloxaner, samt pigmenter- eller farvestoffer og yderligere brandbeskyttelsesmidler af kendt art, f.eks. tricresylphosphat, endvidere stabilisatorer mod ældnings- og forvitringpåvirkninger. Blødgøringsmidler og fungistatisk og bakteriostatisk virkende substanser samt
- 15 fyldstoffer, såsom bariumsulfat, kieselgur, kønrøg- eller slæmme-kridt.

Disse eventuelle medianvendelige hjælpe- og tilsætningsstoffer beskrives f.eks. i DE-OS nr. 27 32 292, side 21-24.

- 20 Yderligere eksempler på eventuelt ifølge opfindelsen medianvendelige overfladeaktive tilsætningsstoffer og skumstabilisatorer samt cellereguleringsstoffer, reaktionshæmmere, stabilisatorer, brandhæmmende substanser, blødgøringsmidler, farvestoffer og fyldstoffer samt fungistatisk og
- 25 bakteriostatisk virksomme substanser samt detaljer om anvendelses- og virkemåde for disse tilsætningsstoffer er f.eks. beskrevet i "Kunststoff-Handbuch", bind VII, udgivet af Viesweg og Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, side 103-113.

- 30 Skumstoffer på isocyanatbasis fremstilles på kendt måde.

Gennemførelse af fremgangsmåden til fremstilling af polyurethanskumstoffer:

- 35 Reaktionskomponenterne bringes til omsætning ifølge den kendte ettrins-fremgangsmåde, præpolymerfremgangsmåden

eller semipræpolymerfremgangsmåden, hvorved man ofte betjener sig af maskinelle indretninger, f.eks. sådanne, som er beskrevet i US-PS nr. 27 64 565. Detaljer om forarbejdningsanordninger, der også kommer på tale ifølge opfindelsen, 5 beskrives i "Kunststoff-Handbuch", bind VII, udgivet af Vieweg og Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, f.eks. på side 121-205.

Ifølge opfindelsen kan der også fremstilles koldthærdende skumstoffer (jvf. GB-PS nr. 11 62 517, DE-OS nr. 21 53 10 086).

Selvfølgelig kan der også fremstilles skumstoffer ved blokopskumning eller iflg. den kendte dobbelttransportbåndsfremgangsmåde.

De ifølge opfindelsen opnåelige produkter finder 15 f.eks. anvendelse som isoleringsplader til tagisolering.

Fremstilling af 1,1,1,4,4,4-hexafluorbutan

Eksempel A

20 I en autoklave af ædelstål hydrogeneres 40 g 1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-chlorbuten-2¹ i 300 ml ethanol i nærværelse af 12 g kaliumhydroxid og 25 g Raney-nikkel i 3 timer ved 20°C og 1 time ved 100°C med hydrogen. Trykket ligger derved i området fra 30 til 40 bar. Derefter adskilles 25 de faste bestanddele fra reaktionsblandingen ved filtrering, og den tilbageblevne væske oparbejdes ved destillation. Der opnås 16 g 1,1,1,4,4,4-hexafluorbutan med et kogepunkt på 25-30°C ved 1013 mbar. Massespektret viser for m⁺/e værdien 166.

30

Eksempel B

Der hydrogeneres 199 g (1 mol) 1,1,1,4,4,4-hexafluor-

35 ¹ (se "Preparation, Properties and Technology of Fluorine and Organic Fluoro Compounds", udgivere C. H. Slessner og S. R. Schram, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London, 1951, side 817.)

2-chlorbuten-2 i 800 ml diglyme i nærværelse af 45 g natriumhydroxid og 30 g Raney-nikkel i temperaturområdet fra 20 til 40°C og et hydrogentryk på 20-400 bar. Efter frafiltrering af de faste bestanddele ekstraheres opløsningsmidlet med vand, og den fraskilte organiske fase renses ved fraktioneret destillation. Udbyttet af 1,1,1,4,4,4-hexafluorbutan er 125 g (75% af det teoretiske), kogepunktet er 24-27°C ved 1013 mbar. ^{19}F -NMR-spektret viser en spids ved -10,7 ppm (standard: $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$).

10

Eksempel C

Man hydrogenerer 10 g (36 mmol) 1,1,1,4,4,4-hexafluor-2--brom-3-chlorbuten-2 (se US-PS nr. 3 567 788) i 50 ml tetrahydrofuran i nærværelse af 3,0 g natriumhydroxid og 5 g Raney-nikkel i temperaturområdet fra 20 til 40°C og ved et hydrogentryk på 20-40 bar. Oparbejdningen sker som beskrevet i eksempel B. Udbyttet andrager 3,5 g 1,1,1,4,4,4-hexafluorbutan (= 59% af det teoretiske).

20 Eksempel D

Man hydrogenerer 40 g (0,2 mol) 1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-chlorbuten-2 med 12 g kaliumhydroxid i 300 ml ethanol i trykområdet fra 20 til 40 bar og ved en temperatur på 20-100°C i nærværelse af 25 g Raney-nikkel. Efter frafiltrering af de faste bestanddele ekstraheres opløsningsmidlet med vand, og den fraskilte organiske fase renses ved destillation. Der opnås 15,5 g (= 47% af det teoretiske) 1,1,1,4,4,4-hexafluorbutan. Kogepunktet er 24-27°C ved 1013 mbar.

30

Eksempel E

Man omsætter 23,5 g (0,1 mol) 1,1,1,4,4,4-hexafluor-2,3-dichlorbuten-2 (se US-PS nr. 3 567 788) med 50 ml tetrahydrofuran, 8,5 g natriumhydroxid og 3 g af en katalysator, som indeholder 5 vægt% palladium på kul. Denne blanding hydrogeneres ved temperaturer mellem 20 og 40°C med hydrogen,

ved tryk i området fra 20 til 40 bar. Oparbejdningen af reaktionsblandingen sker som beskrevet i eksempel B. Udbyttet andrager 8,0 g (= 75% af det teoretiske) 1,1,1,4,4,4-hexafluorbutan.

5

II. Fremstilling af polyurethanskumstoffer

Eksempel 1

Der blandes

- 10 100 g af en polyether med hydroxyltallet 380, som er opnået ved tillejring af propylenoxid til en opløsning af saccharose, propylenglycol og vand,
 2 g af en siloxanpolyethercopolymer som skumstabilisator,
 3,8 g vand og
 15 3 g dimethylcyclohexylamin som katalysator.
 100 g af denne blanding blandes intensivt med
 15 g 1,1,1,4,4,4-hexafluorbutan som drivmiddel ved hjælp af en laboratorie-røremaskine.

- 20 Denne blanding opskummes med 152 g rå 4,4'-diisocyanatodiphenylmethan. Der opstår et hårdt polyurethanskumstof. Opskumnings- og fysiske data:

	Liggetid	(sek.)	10
25	Afbindingstid	(sek.)	44
	Fri råvægtfylde	(kg/m ³)	25
	Cellebillede		fint

Eksempel 2

- 30 Man blander
 600 g af en polyether med hydroxyltallet 950, som er opnået ved tillejring af propylenoxid til trimethylpropan,
 40 g af en polyether med hydroxyltallet 56, der er opnået ved tillejring af propylenoxid til trimethylpropan,
 35 0,5 g vand og
 2 g af en siloxanpolyether-copolymer som skumstabilisator.

100 g af denne blanding blandes intensivt med
 10 g 1,1,1,4,4,4-hexafluorbutan som drivmiddel ved hjælp
 af en laboratorie-røremaskine.

- 5 Denne blanding opskummes med 164 g rå 4,4'-diisocyanatodiphenylmethan. Der opstår et hårdt polyurethanskumstof med høj råvægtfylde.

Opskumnings- og fysiske data:

10	Liggetid	(sek.)	80
	Afbindingstid	(sek.)	130
	Fri råvægtfylde	(kg/m ³)	73
	Samlet råvægtfylde, fortættet	(kg/m ³)	350
15	Cellebillede		fint

Eksempel 3

Man blander

- 91 g af en polyether med hydroxyltallet 56, der er opnået
 20 ved tillejring af propylenoxid til trimethylpropan,
 9 g monoethylenglycol og
 0,1 g vand.
 100 g af denne blanding blandes intensivt med
 15 g 1,1,1,4,4,4-hexafluorbutan som drivmiddel ved hjælp
 25 af en laboratorie-røremaskine.

Denne blanding opskummes med 56 g rå 4,4'-diisocyanatodiphenylmethan. Der opstår et sejelastisk polyurethanskumstof.

- 30 Opskumnings- og fysiske data:

	Liggetid	(sek.)	35
	Afbindingstid	(sek.)	105
	Fri råvægtfylde	(kg/m ³)	127
35	Cellebillede		fint

Eksempel 4

Man blander

- 100 g af et polyether med hydroxyltallet 56, der er opnået
ved tillejring af propylenoxid til trimethylpropan,
5 3 g vand,
1 g af en siloxanpolyether-copolymer som skumstabilisator,
0,05 g dibutyltindilaurat.
100 g af denne blanding blandes intensivt med
10 g 1,1,1,4,4,4-hexafluorbutan som drivmiddel ved hjælp
10 af en laboratorierøremaskine.

Denne blanding opskummes med 41 g toluylendiisocyanat.

Der opstår et blødt polyurethanskumstof.

Opskumnings- og fysiske data:

15

Liggetid	(sek.)	7
Afbindingstid	(sek.)	100
Fri råvægtfylde	(kg/m ³)	27
Cellebillede		fint

20

P a t e n t k r a v:

1. Anvendelse af 1,1,1,4,4,4-hexafluorbutan som
5 driv- og isoleringsgas ved fremstilling af plastskumstoffer.

2. Anvendelse ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved, at der anvendes 1,1,1,4,4,4-hexafluorbutan i en mæng-
de på 2-30 vægt%, beregnet efter plastskumstoffet.

10

3. Anvendelse ifølge kravene 1 og 2, k e n d e-
t e g n e t ved, at der anvendes 1,1,1,4,4,4-hexafluorbutan
i en mængde på 2-15 vægt%, beregnet efter plastskumstoffet.

15

4. Anvendelse ifølge kravene 1 til 3, k e n d e-
t e g n e t ved, at der anvendes 1,1,1,4,4,4-hexafluorbutan
i en mængde på 2-8 vægt%, beregnet efter plastskumstoffet.

5. Anvendelse ifølge kravene 1 til 4 ved fremstilling
20 af skumstoffer på isocyanatbasis.

6. Anvendelse ifølge kravene 1 til 5 ved fremstilling
af polyurethanskumstoffer.

25 7. Anvendelse ifølge kravene 1-5 ved fremstilling
af polyisocyanuratskumstoffer.