FI0001020808

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 102080 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 15.10.1998

(51) Kv.lk.6 - Int.kl.6

C 08J 9/14, 9/08 // C 08L 75:04

SUOMI-FINLAND

(FI)

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 906066

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 10.12.1990

(24) Alkupäivä - Löpdag 10.12.1990

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 13.06.1991

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

12.12.1989 DE 3940977 P 14.03.1990 DE 4008042 P

(73) Haltija - Innehavare

1. **Solvay (Société Anonyme)**, rue de Ransbeek, 310, 1120 Bruxelles, Belgium, (BE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. **Behme, Klaus-Jürgen**, Kurmainzerstrasse 25, 6239 Eppstein/Taunus, Germany, (DE)
2. **Deger, Hans-Matthias**, Am Rheingauer Weg 8, 6238 Hofheim am Taunus, Germany, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: **Kolster Oy Ab**, Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä vaahtomuovien valmistamiseksi fluorialkaanien avulla
Förfarande för framställning av skumplaster med hjälp av fluoralkaner

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI A 900507 (C 09K 3/30) (PL 2 § 2 mom 4. virke), FI C 91531 (C 08J 9/14)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee menetelmää polyisosyanaattipohjaisten vaahtomuovien valmistamiseksi polyisosyanaattien, vähintään kaksi isosyanaattiryhmien kanssa reaktiokykyistä vetyatomia sisältävien yhdisteiden, vaahtoutusaineiden ja mahdollisesti muiden lisäaineiden reaktiolla. Menetelmässä käytetään vaahtoutusainetta, joka sisältää vähintään 10 mol-% yhtä tai useampaa fluorialkaania, joka vastaa yleiskaavaa I,

$$C_aH_bF_c$$

jossa a = 4 - 6, b = 1 - 12 ja c = 2 - 13.

Uppfinningen avser ett förfarande för framställning av skumplaster på basis av polyisocyanater genom omsättning av polyisocyanater, föreningar med åtminstone två i förhållande till isocyanatgrupper reaktionskapabla väteatomer, jäsmedel och eventuellt ytterligare tillsatsmedel. Därvid används ett jäsmedel, vilket består av åtminstone 10 mol-% av en eller flera fluoralkaner med den allmänna formeln I, vari a = 4-6, b = 1-12 och c = 2-13.

Menetelmä vaahtomuovien valmistamiseksi fluorialkaanien avulla

Keksintö koskee menetelmää polyisosyanaattipohjaisten vaahtomuovien, erityisesti polyuretaani- ja polyisosyanuraattivaahtojen, valmistamiseksi. Sellaisten vaahtomuovien valmistus on tunnettua, ja sitä kuvataan esimerkiksi teoksessa Kunststoff-Handbuch, osa VII, Polyurethane, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1983, sivuilla 246 - 331 sekä EP-hakemusjulkaisussa 0 077 964, EP-hakemusjulkaisussa 0 334 059 ja DE-kuulutusjulkaisussa 1 694 138 (GB-patenttijulkaisu 1 209 243).

Teoksessa Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, osa 19, 1980, s. 301 - 341, on esitetty yhteenveto käyttökelpoisista raaka-aineista ja mahdollisista menetelmistä kovien polyuretaanivaahtojen valmistamiseksi.

Vastaavia tietoja löytyy lisäksi teoksesta Kirk-Othmer, Encycl. of Chem. Technology, osa 11, 1980, s. 87 - 89 ja osa 23, 1980, s. 576 - 607.

Tavanomaisia polyuretaaneille soveltuvia vaahtoutusaineita ovat hiilidioksidi, jota syntyy polyuretaanien valmistuksessa polyisosyanaateista ja reaktiivista vetyä sisältävistä yhdisteistä vettä lisättäessä, ja/tai niin kutsutut "fysikaaliset vaahtoutusaineet", so. helposti haihtuvat orgaaniset aineet, kuten asetoni, etyyliasetaatti, halogeenisubstituoidut alkaanit, kuten metyleenikloridi, kloroformi, etylideenikloridi, vinylideenikloridi ja diklooridifluorimetaani, butaani, heksaani, heptaani ja dietyylieetteri. Fluorattujen hiilivetyjen käyttökelpoisuus lämpöä eristävien polyuretaanivaahtojen valmistuksessa on tunnettua esimerkiksi DE-patenttijulkaisun 1 111 381 perusteella. Myös epäorgaaniset vaahtoutusaineet, esimerkiksi ilma, CO_2 ja N_2O tulevat kysymykseen. Lisää yksityiskohtia vaahtoutusaineiden käytöstä on esitetty teoksessa Kunststoff-Handbuch, osa VII, Carl Hanser Verlag, München, 1966, esimerkiksi sivuilla 108 ja 109, 453 - 455 ja 507 - 510.

Polyuretaanivaahdoille tarkoitetuille fysikaalisille vaahtoutusaineille asetetaan tiettyjä vaatimuksia. Vaahtoutusaineilta edellytetään hyvää sekoittuvuutta tavanomaisten raaka-aineiden kanssa, mutta niiden tulee olla syntyvään polyuretaaniin liukenemattomia vaahtomuovien hyvän materiaalisen laadun varmistamiseksi. Lisäksi vaahtoutusaineelta odotetaan vaahtoutuksessa kehittyvän reaktiolämmön vuoksi, joka saattaa johtaa suurikokoisia osia vaahtoutettaessa lämpötilan kohoamiseen noin 200 °C:seen, hyvää lämmönkestävyyttä. Vaahtoutusaineiden olisi lisäksi edullisesti oltava palamattomia. Nämä kaikki vaatimukset ovat polyuretaanivaahtotekniikan kehittyessä johtaneet siihen, että

fysikaalisina vaahtoutusaineina käytetään fluorattuja kloorihiilivetyjä (CFC, saksaksi FCKW), erityisesti trikloorifluorimetaania (CFC 11).

CFC-yhdisteiden epäillään kuitenkin vahingoittavan maapallon otsonikerrosta. Siksi on välttämätöntä luopua mahdollisimman pian näiden yhdisteiden käytöstä ja käyttää niiden sijasta fysikaalisina vaahtoutusaineina muita aineita, jotka eivät pysty vahingoittamaan otsonikerrosta.

Siitä, että luovuttaisiin CFC-yhdisteiden käyttämisestä vaahtoutusaineina CO_2:n hyväksi, jota - kuten edellä mainittiin - syntyy vettä lisättäessä polyisosyanaateista tapahtuvassa polyuretaanien valmistuksessa, käydään keskustelua. Tämä menetelmä on kyllä puolustettavissa monien vaahtomuovien tapauksessa, mutta erityisesti kovien vaahtojen ollessa kysymyksessä sillä on suuria puutteita, koska siten valmistettujen vaahtojen lämmönjohtavuus on suurempi ja lämmöneristyskyky sen vuoksi pienempi kuin CFC:n avulla valmistettujen vaahtojen.

Nyt on yllättäen todettu, että fluorialkaanit soveltuvat polyisosyanaattipohjaisten solumuovien vaahtoutukseen yhtä hyvin kuin CFC:t ja että niillä vaahtoutettujen kovien vaahtojen lämmönjohtavuus on olennaisesti pienempi kuin CO_2:lla vaahtoutettujen. Erityisesti on todettu, että näitä fluorialkaaneja ja CO_2:a voidaan käyttää vaahtoutusaineina samanaikaisesti, jolloin jo suhteellisen pienellä fluorialkaanien osuudella (ja vastaavasti suurella CO_2-osuudella ja siis kovavaahtoformulan suurella vesisisällöllä) saavutetaan huomattava lämmöneristyskyvyn paraneminen.

Keksintö koskee menetelmää polyisosyanaattipohjaisten vaahtomuovien valmistamiseksi polyisosyanaattien, yhdisteiden, joissa on vähintään kaksi isosyanaattiryhmien kanssa reaktiokykyistä vetyatomia, vaahtoutusaineiden ja mahdollisesti muiden lisäaineiden reaktiolla, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että käytetään vaahtoutusainetta, joka sisältää vähintään 10 mol-% yhtä tai useampaa fluorialkaania, joka vastaa yleiskaavaa I,

$$C_aH_bF_c$$

jossa a = 6, b = 1 - 12 ja c = 2 - 13.

Edullisesti vähintään 20 mol-%, erityisesti 50 - 80 mol-%, vaahtoutusaineesta koostuu yhdestä tai useammasta mainitunlaisesta fluorialkaanista. Periaatteessa vaahtoutusaine voi kuitenkin koostua myös 100-%:isesti näistä fluorialkaaneista. Mikäli vaahtoutusaine ei kuitenkaan koostu kokonaan näistä

fluorialkaaneista, niin kuin asia yleensä onkin, loppuosan muodostaa jokin edellä mainituista konventionaalisista vaahtoutuskaasuista, jolloin kuitenkin yleensä luovutaan suurelta osin tai kokonaan CFC-yhdisteiden käytöstä edellä mainituista syistä. Loppuosa koostuu silloin edullisesti ainakin osaksi CO_2:sta, joka tuotetaan lisäämällä polyisosyanaattien reagoidessa vaahtoihin sopiva määrä vettä. "Sopiva" vesimäärä on silloin sellainen määrä, joka tuottaa tulokseksi toivotun CO_2:n osuuden. Erityisen edullinen on sellainen vaahtoutuskaasu, joka koostuu pelkästään yhdestä tai useammasta mainitunlaisesta fluorialkaanista ja (vettä lisäämällä tuotetusta) CO_2:sta, so. vaahtoutuskaasu, josta edellä mainitun "loppuosan" muodostaa pelkkä CO_2.

Fluorialkaaneista, jotka vastaavat kaavaa I, edullisia ovat sellaiset, joissa a = 6, b = 1 - 8 ja c = 3 - 13. Erityisen edullisia ovat sellaiset, joissa a = 6, b = 1 - 5 ja c = 5 - 13.

Fluorialkaanien valmistusta kuvataan seuraavissa lähteissä: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, osa A 11, 1988, s. 349 - 389, erityisesti s. 354 - 355; A. M. Lovelace et al., Aliphatic Fluorine Compounds, 1958; H. Liebig ja K. Ulm., Herstellung und Anwendung aliphatischer Fluorverbindungen II, Chemiker-Zeitung 1976, s. 3 - 13.

Polyisosyanaattipohjaisia vaahtomuoveja voidaan valmistaa edellä esitetyllä menetelmällä.

Mainittuja fluorialkaaneja käytettäessä voidaan tähän saakka tavanomaiset vaahtojen raaka-aineet vaihtaa toisiin ja, niin kuin edellä mainittiin, pienentää suuresti veden tai konventionaalisen fysikaalisen vaahtoutusaineen osuutta tai jopa luopua niistä kokonaan.

Sopivia polyisosyanaatteja keksinnön mukaiseen menetelmään ovat tähän tarkoitukseen tavanomaisesti käytetyt alifaattiset, sykloalifaattiset ja aromaattiset di- tai polyisosyanaatit. Edullisia ovat 2,4- ja 2,6-toluyylidi-isosyanaatti, difenyylimetaanidi-isosyanaatti, polymetyleenipolyfenyyli-isosyanaatti sekä niiden seokset. Voidaan myös käyttää karbodi-imidi-, uretaani-, allofanaatti-, isosyanuraatti-, urea- tai biureettiryhmiä sisältäviä polyisosyanaatteja, joista käytetään nimityksiä "muunnetut polyisosyanaatit" ja "isosyanaattiesipolymeerit".

Polyisosyanaattien annetaan reagoida yhdisteiden kanssa, jotka sisältävät vähintään kaksi isosyanaattiryhmien kanssa reaktiokykyistä vetyatomia, esimerkiksi hydroksyyliryhmiä sisältävien polyeetteri-, polyesteri- tai amiinipohjaisten yhdisteiden tai amino- ja/tai karboksyyli- ja/tai tioliryhmiä sisältävien yh-

disteiden kanssa. Nämä yhdisteet sisältävät yleensä 2 - 8 isosyanaattien suhteen reaktiivista vetyatomia.

Katalysaattoreina tässä reaktiossa käytetään, kuten tavallista, tertiaarisia amiineja, jotka voivat mahdollisesti myös sisältää isosyanaattiryhmien suhteen aktiivisia vetyatomeja, ja/tai orgaanisia metalliyhdisteitä, edullisesti karboksyylihappojen tinasuoloja.

Lisäksi mukana käytetään yleensä pinta-aktiivisia lisäaineita, kuten emulgaattoreita ja vaahdonstabilointiaineita. Emulgaattoreina tulevat kysymykseen esimerkiksi rasvahappojen suolat. Vaahdonstabilointiaineina käytetään usein polyeetterisiloksaaneja.

Seuraavat esimerkit 1 - 7 valaisevat keksintöä. Niissä ovat kysymyksessä tyypilliset kovavaahtoformulat, jotka sisältävät vaihtelevia määriä erilaisia fluorialkaaneja. Vertailuesimerkissä sitä vastoin käytetään vaahtoutusaineena yksinomaan vedestä muodostunutta CO_2:a. Kun CO_2:n ohella käytetään keksinnön mukaisia fluorialkaaneja, jo suhteellisen pienillä fluorialkaaniosuuksilla (esim. 25 mol-% koko vaahtoutusainemäärästä) ilmenee selvä vaahtomuovien lämmönjohtokyvyn pieneneminen. Tämä vaikutus kasvaa vielä pitemmän varastointiajan myötä.

Fluorialkaanit soveltuvat myös pehmeiden, rakenteeltaan avosoluisten vaahtomuovien vaahtoutukseen ja vaahtomuovimuotokappaleiden, joilla on huokoinen ydin ja tiivis pinta, valmistamiseen DE-kuulutusjulkaisun 1 694 138 (joka vastaa GB-patenttijulkaisua 1 209 243) mukaisesti.

Seuraavissa esimerkeissä valmistettujen vaahtomuovien ominaisuudet on esitetty niitä seuraavassa taulukossa.

Vertailuesimerkki 1

(CO_2:n käyttö ainoana vaahtoutusaineena)

85 g sakkaroosi-propyleenioksidipolyeetteriä, jonka OH-luku oli 380, 15 g etyleenidiamiini-propyleenioksidipolyeetteriä, jonka OH-luku oli 480, 1 g vaahdonstabilointiainetta (tyyppi DC 193, Dow Corning Corp.), 1,5 g dimetyylisykloheksyyliamiinia ja 3,8 g vettä sekoitettiin perusteellisesti 15 sekunnin aikana sekoittimella, jonka kierrosnopeus oli 2500 min^{-1}, seokseen sekoitettiin sitten 10 sekunnin aikana hyvin 192 g raakaa difenyylimetaanidi-isosyanaattia (MDI, tavanomainen kaupallinen laatu), ja seos kaadettiin sen jälkeen paperimuottiin. Seoksen vaahtoutuminen alkoi noin 15 sekunnin kuluttua ja päättyi noin noin 75 sekunnin kuluttua. Tuloksena oli kova vaahto, jolla oli taulukossa ilmoitetut ominaisuudet.

Vertailuesimerkki 2

Meneteltiin samoin kuin vertailuesimerkissä 1 mutta sillä erotuksella, että käytettiin 2,0 g dimetyylisykloheksyyliamiinia, 2,0 g vettä, 22 g 1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluoributaania (CHF_2-CF_2-CF_2-CF_2H) ja 165 g MDI:tä.

Vertailuesimerkki 3

Meneteltiin samoin kuin esimerkissä 1, mutta veden määrä nostettiin 3,0 g:aan ja MDI:n määrä 180 g:aan ja oktafluoributaanin määrä alennettiin 11 g:aan.

Esimerkki 1

Meneteltiin samoin kuin esimerkissä 2, mutta 11 g oktafluoributaania korvattiin 15 g:lla 1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluoriheksaania (CF_3-CF_2-CF_2-CF_2-CH_2-CH_3).

Vertailuesimerkki 4

15 g glyseroli-etyleenioksidipolyeetteriä, jonka OH-luku oli 750, 50 g sakkaroosi-propyleenioksidipolyeetteriä, jonka OH-luku oli 490, 15 g etyleenidiamiini-propyleenioksidipolyeetteriä, jonka OH-luku oli 480, 20 g tetrabromiftalaattidiolia, jonka OH-luku oli 220 (PHT-4-dioli, Great Lakes Chemical), 20 g trikloorietyylifosfaattia, 1 g vaahdonstabilointiainetta, 1,5 g dimetyylisykloheksyyliamiinia, 1 g vettä, 40 g 1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluoributaania ja 147 g MDI:tä vaahtoutettiin samalla tavalla kuin vertailuesimerkissä.

Esimerkki 2

15 g:aan polyeetteriä, joka oli valmistettu etyleenidiamiinista ja yhtä suurista osuuksista etyleenioksidia ja propyleenioksidia ja jonka OH-luku oli 630, sekoitettiin 45 g sorbitoli-glyseroli-propyleenioksidipolyeetteriä, jonka OH-luku oli 560, 20 g glyseroli-propyleenioksidipolyeetteriä, jonka OH-luku oli 160, 20 g tetrabromiftalaattidiolia, jonka OH-luku oli 220, 20 g trikloorietyylifosfaattia, 1,0 g vaahdonstabilointiainetta, 1,0 g dimetyylisykloheksyyliamiinia, 2,2 g vettä, 22 g 1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluoriheksaania sekä 137 g MDI:tä esimerkin 1 mukaisesti ja seos vaahtoutettiin.

Esimerkki 3

45 g:aan sorbitoli-glyeroli-propyleenipolyeetteriä, jonka OH-luku oli 560, sekoitettiin 15 g etyleenidiamiini-propyleenioksidipolyeetteriä, jonka OH-luku oli 480, 20 g glyseroli-propyleenioksidipolyeetteriä, jonka OH-luku oli 160, 20 g tetrabromiftalaattidiolia, jonka OH-luku oli 220, 20 g trikloorietyylifosfaattia, 1,0 g kauppanimillä DC 190 ja DC 198 (Dow Corning Corp.) myytäviä vaahdonstabilointiaineita kumpaakin, 1,0 g dimetyylisykloheksyyliamiinia, 2,2 g vettä

ja 28 g 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-fluoriheksaania ja 137 g MDI:tä samalla tavalla kuin edellä mainituissa esimerkeissä ja seos vaahtoutettiin.

Taulukko:

	Veden ja fluori-alkaanin mooli-suhde	Vaahtomuovin ominaisuudet		
		Raaka-tiheys (kg/m^3)	Lämmönjohtavuus (23 °C, mW/(m×K))	
			1 vrk:n kuluttua	6 viikon kuluttua
Vertailu-esimerkki 1	100/0	37	25,8	34,7
Vertailu-esimerkki 2	49/51	37	25,8	34,7
Vertailu-esimerkki 3	75/25	35	23,5	26,7
Esimerkki 1	75/25	38	23,5	26,0
Vertailu-esimerkki 4	21/79	32	21,8	22,8
Esimerkki 2	50/50	32	20,9	22,2
Esimerkki 3	50/50	36	20,5	22,3

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä polyisosyanaattipohjaisten vaahtomuovien valmistamiseksi polyisosyanaattien, yhdisteiden, joissa on vähintään kaksi isosyanaattiryhmien kanssa reaktiokykyistä vetyatomia, vaahtoutusaineiden ja mahdollisesti muiden lisäaineiden reaktiolla, t u n n e t t u siitä, että käytetään vaahtoutusainetta, joka sisältää vähintään 10 mol-% yhtä tai useampaa fluorialkaania, joka vastaa yleiskaavaa I,

$$C_aH_bF_c$$

jossa a = 6, b = 1 - 12 ja c = 2 - 13.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään vaahtoutusainetta, joka sisältää vähintään 20 mol-% yhtä tai useampaa mainituista fluorialkaaneista.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään vaahtoutusainetta, joka sisältää 50 - 80 mol-% yhtä tai useampaa mainituista fluorialkaaneista.

4. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että loppuosa vaahtoutusaineesta koostuu ainakin osaksi CO_2:sta, joka muodostetaan lisäämällä vettä polyisosyanaattien reagoidessa.

5. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että loppuosa vaahtoutusaineesta koostuu CO_2:sta, joka muodostetaan lisäämällä vettä polyisosyanaattien reagoidessa.

6. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään yhtä tai useampaa fluorialkaania, joka vastaa kaavaa I, jossa a = 6, b = 1 - 5 ja c = 5 - 13.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av polyisocyanatbaserade skumplaster genom reaktion av polyisocyanater, föreningar med minst två väteatomer kapabla att reagera med isocyanatgrupper, jäsmedel och eventuella andra tillsatsämnen, k ä n n e t e c k n a t av att man använder ett jäsmedel som innehåller minst 10 mol-% av en eller flera fluoralkaner, som motsvarar den allmänna formeln I,

$$C_aH_bF_c$$

där a = 6, b = 1 - 12 och c = 2 - 13.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att man använder ett jäsmedel som innehåller minst 20 mol-% av en eller flera av nämnda fluoralkaner.

3. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att man använder ett jäsmedel som innehåller 50 - 80 mol-% av en eller flera av nämnda fluoralkaner.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a t av att resten av jäsmedlet åtminstone delvis består av CO_2 som bildas genom tillsats av vatten under polyisocyanaternas reaktion.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a t av att resten av jäsmedlet består av CO_2 som bildas genom tillsats av vatten under polyisocyanaternas reaktion.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 5, k ä n n e t e c k n a t av att man använder en eller flera fluoralkaner, som motsvarar formeln I, där a = 6, b = 1 - 5 och c = 5 - 13.