



F1000091531B

**(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT****91531****C (10) Patenti myönnetty**
Patent melleint 11 17 11.1**(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5****C 08J 9/14 // C 08L 75:04****SUOMI-FINLAND****(FI)****Patentti- ja rekisterihallitus**
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökning	892623
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	30.05.89
(24) Alkupäivä - Löpdag	30.05.89
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	02.12.89
(44) Nähtävöksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.03.94
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
01.06.88 DE 3818692	

(71) Hakija - Sökande**1. Bayer Aktiengesellschaft, 5090 Leverkusen, BRD, (DE)****(72) Keksijä - Uppfinnare****1. Lamberts, Wilhelm, Roggendorfstrasse 61, 5000 Köln 80, BRD, (DE)**
2. Sommerfeld, Klaus-Dieter, Buescherhofchen 11, 5063 Overath, BRD, (DE)
3. Bielefeldt, Dietmar, Beuthener Strasse 13, 430 Ratingen 6, BRD, (DE)
4. Marhold, Albrecht, Carl-Duisberg-Strasse 329, 5090 Leverkusen, BRD, (DE)
5. Negele, Michael, Wolfskaul 6, 5000 Köln 80, BRD, (DE)**(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab****(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning****1,1,1,4,4,4-heksafluoributaanin käyttö huokoistus- ja eristekaasuna vaahtomuovien valmistuksessa**
Användning av 1,1,1,4,4,4-hexafluorbutan som cellbildnings- och isoleringsgas vid framställning av skumplast**(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer**

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee 1,1,1,4,4,4-heksafluoributaanin käyttöä huokoistus- ja eristekaasuna valmistettaessa vaahtomuoveja, edullisesti isosyanaattipohjaisia vaahtomuoveja ja erityisesti valmistettaessa polyuretaanivaahtomuoveja.

Uppfinningen avser användningen av 1,1,1,4,4,4-hexafluorbutan som driv- och isolergas vid framställningen av skumplast, företrädesvis skumplast på isocyanatbas och speciellt vid framställningen av polyuretanskumplast.

1,1,1,4,4,4-heksafluoributaanin käyttö huokoistus- ja eristekaasuna vaahtomuovien valmistuksessa

5 Tämä keksintö koskee 1,1,1,4,4,4-heksafluoributaanin (R 356), joka on eristekaasu ja huokoistusaine, käyttöä vaahtomuovien, erityisesti isosyanaattipohjaisten vaahtojen, edullisesti polyuretaanivaahtojen valmistukseen.

10 Vaahtojen valmistus huokoistusaineita käyttäen on tunnettua. Umpisoluvaahdoissa nämä kaasut toimivat lisäksi lämpöä eristävänä solukaasuna. Tällä hetkellä laajimmin käytettyihin polyuretaani-, polystyreeni-, polyvinyylikloridi-, fenoliformaldehydi- ja muiden vaahtojen eriste- ja huokoistuskaasuihin kuuluvat fluorikloorihiilivedyt trikloorifluorimetaani (R 11), diklooridifluorimetaani
15 (R 12), trikloorifluorietaani (R 113) jne.

Näiden tuotteiden epäkohtana on kuitenkin se, että ne joutuvat suuren stabiiliutensa vuoksi stratosfääriin, jossa ne suuren klooripitoisuutensa vuoksi osallistunevat
20 siellä olevan otsonin hajotukseen. Tästä syystä on maailman fluorikloorihiilivetytuotantoa rajoitettu.

Tämän keksinnön päämääränä on löytää vaahtomuovien valmistukseen sopivia eristekaasuja ja huokoistusaineita, jotka eivät pysty vahingoittamaan otsonikerrosta.

25 Tähän päämäärään päästään keksinnön mukaisella eriste- ja huokoistuskaasulla, 1,1,1,4,4,4-heksafluoributaanilla.

Tämä keksintö koskee 1,1,1,4,4,4-heksafluoributaanin käyttöä huokoistus- ja eristekaasuna valmistettaessa
30 vaahtomuoveja. Keksinnön erään edullisen suoritusmuodon mukaan 1,1,1,4,4,4-heksafluoributaania käytetään 2 - 30 paino-%, edullisesti 2 - 15 paino-%, erityisesti 2 - 8 paino-%, vaahtomuovin määrästä.

Keksinnön mukaisesti on edullista valmistaa isosyanaattipohjaisia vaahtoja, erityisesti polyuretaanivaahtoja
35 ja/tai polyisosyanuraattivaahtoja.

Vahtomuovien valmistus huokoistusaineita käyttäen on yleisesti tunnettua.

Myös isosyanaattipohjaisten vaahtojen valmistus on sinänsä tunnettua, ja sitä kuvataan esimerkiksi DE-hakemusjulkaisuissa 1 694 142, 1 694 215 ja 1 720 768 samoin kuin teoksessa Kunststoff-Handbuch, osa VII, Polyurethane, toim. Vieweg und Höchtlen, Carl Hanser Verlag, München 1966 sekä tämän kirjan uudessa laitoksessa, jonka on toimittanut G. Oertel, Carl Hanser Verlag, München, Wien 1983.

Tällöin on kyse pääasiassa uretaani- ja/tai isosyanuraatti- ja/tai allofanaatti- ja/tai uretdioni- ja/tai urea- ja/tai karbodi-imidiryhmiä sisältävistä vaahdoista. Keksinnön mukainen käyttö tapahtuu edullisesti polyuretaani- ja polyisosyanuraattivaahtojen valmistuksen yhteydessä.

Isosyanaattipohjaisten vaahtojen valmistuksessa käytetään seuraavia aineita:

1. Lähtöaineina käytetään alifaattisia, sykloalifaattisia, aralifaattisia, aromaattisia ja heterosyklisiä polyisosyanaatteja, joita kuvaa esimerkiksi W. Siefken teoksessa Justus Liebigs Annalen der Chemie 562, s. 75 - 136, esimerkiksi aineita, joilla on kaava

$$Q(NCO)_n,$$

jossa

$n = 2 - 4$, edullisesti $2 - 3$, ja

Q on alifaattinen hiilivetyryhmä, jossa on $2 - 18$, edullisesti $6 - 10$ C-atomia, sykloalifaattinen hiilivetyryhmä, jossa on $4 - 15$, edullisesti $4 - 10$ C-atomia, aromaattinen hiilivetyryhmä, jossa on $6 - 15$, edullisesti $6 - 13$ C-atomia, tai aralifaattinen hiilivetyryhmä, jossa on $8 - 15$, edullisesti $8 - 13$ C-atomia, esimerkiksi polyisosyanaatteja, joita kuvataan DE-hakemusjulkaisussa

2 832 253 sivuilla 10 - 11. Erityisen edullisia ovat yleensä teknisesti helposti saatavissa olevat polyisosyanaattit, esimerkiksi 2,4- ja 2,6-toluyleenidi-isosyanaatti, samoin kuin näiden isomeerien ("TDI:iden") seokset halutussa suhteessa; polyfenyylipolymetyleenipolyisosyanaattit, joita valmistetaan aniliini-formaldehydikondensaatiolla ja sitä seuraavalla fosgeenikäsittelyllä ("raaka-MDI"), ja karbodi-imidiryhmiä, uretaaniryhmiä, allofanaattiryhmiä, isosyanuraattiryhmiä, urearyhmiä tai biureettiryhmiä sisältävät polyisosyanaattit ("muunnetut polyisosyanaattit"), erityisesti 2,4- ja/tai 2,6-toluyleenidi-isosyanaatista tai 4,4'- ja/tai 2,4'-difenyylimetaanidi-isosyanaatista valmistetut muunnetut polyisosyanaattit.

2. Lähtöaineita ovat lisäksi vähintään kaksi isosyanaattien kanssa reagoivaa vetyatomia sisältävät yhdisteet, joiden molekyylimassa on yleensä 400 - 10 000. Niiksi katsotaan aminoryhmiä, tioryhmiä tai karboksyyliiryhmiä sisältävien yhdisteiden lisäksi edullisesti hydroksyyliiryhmiä sisältävät yhdisteet, erityisesti 2 - 8 hydroksyyliiryhmää sisältävät yhdisteet, erityisesti sellaiset, joiden molekyylimassa on 1 000 - 6 000, edullisesti 2 000 - 6 000, esimerkiksi vähintään 2, yleensä 2 - 8, edullisesti 2 - 6, hydroksyyliiryhmää sisältävät polyeetterit ja polyesterit samoin kuin polykarbonaatit ja polyesteriamidit, jotka ovat sinänsä tunnettuja homogeenisten ja solumaisten polyuretaanien valmistukseen käytettäviä aineita ja joita kuvataan esimerkiksi DE-hakemusjulkaisussa 2 832 253 sivuilla 11 - 18.

3. Mahdollisia muita lähtöaineita ovat yhdisteet, jotka sisältävät vähintään kaksi isosyanaattien kanssa reagoivaa vetyatomia ja joiden molekyylimassa on 32 - 399. Myös tässä tapauksessa katsotaan näihin yhdisteisiin kuuluviksi hydroksyyliiryhmiä ja/tai aminoryhmiä ja/tai tioliryhmiä ja/tai karboksyyliiryhmiä sisältävät yhdisteet, edullisesti hydroksyyliiryhmiä ja/tai aminoryhmiä sisältä-

vät yhdisteet, jotka toimivat ketjunpidennysaineina tai silloitusaineina. Näissä yhdisteissä on yleensä 2 - 8, edullisesti 2 - 4, isosyanaattien kanssa reagoivaa vetyatomia. Esimerkkejä näistä yhdisteistä esitetään DE-hakemusjulkaisussa 2 832 253 sivuilla 19 - 20.

4. 1,1,1,4,4,4-heksafluoributaani huokoistus- ja eristekaasuna.

5. Mukana käytetään mahdollisesti apu- ja lisäaineita, kuten

10 a) vettä ja/tai muita helposti haihtuvia, orgaanisia aineita huokoistusaineena,

b) sinänsä tunnettuja lisäkatalysaattoreita korkeintaan 10 paino-% komponentin 2 määrästä,

15 c) pinta-aktiivisia lisäaineita, kuten emulgaattoreita ja vaahdonstabilointiaineita,

d) reaktion hidastimia, esimerkiksi happoina reagoivia aineita, kuten suolahappoa tai orgaanisia happohalogenideja, sekä lisäksi sinänsä tunnettuja solujensäätelyaineita, kuten parafiineja, rasva-alkoholeja tai dime-
20 tyyliipolysiloksaaneja, samoin kuin pigmenttejä tai väriaineita ja muita sinänsä tunnettuja palamisenestoaineita, esimerkiksi trikresyylifosfaattia, ja lisäksi stabilointiaineita vanhentumis- ja säävaikutuksia vastaan, pehmittimiä, sienten ja bakteerien kasvua estäviä aineita samoin
25 kuin täyteaineita, kuten bariumsulfaattia, piimaata, nokea tai lietettyä liitua.

Näitä mahdollisesti käytettäviä apu- ja lisäaineita kuvataan esimerkiksi DE-hakemusjulkaisussa 2 732 292 sivuilla 21 - 24.

30 Lisäesimerkkejä keksinnön mukaisesti mahdollisesti käytettävistä pinta-aktiivisista aineista ja vaahdonstabilointiaineista, solujensäätelyaineista, reaktionhidastimista, stabilointiaineista, palamisenestoaineista, pehmittimistä, väriaineista, täyteaineista sekä sienten ja bakteerien kasvua estävistä aineista, samoin kuin näiden li-

35

säaineiden käyttö- ja vaikutustapoihin liittyviä yksityiskohtia esitetään teoksessa Kunststoff-Handbuch, osa VII, toim. Vieweg ja Höchtlen, Carl-Hanser Verlag, München 1966, esimerkiksi sivuilla 103 - 113.

5 Isosyanaattipohjaiset vaahdot valmistetaan sinänsä tunnetulla tavalla.

Menetelmä polyuretaanimuovien valmistamiseksi toteutetaan seuraavasti: Reagoivat komponentit saatetaan reagoimaan sinänsä tunnetun yksivaihemenetelmän, esipoly-
10 meerimenetelmän tai puoliesipolymeerimenetelmän mukaisesti, jolloin käytetään usein koneellisesti toimivia laitteita, kuten esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 2 764 565 kuvattuja laitteita. Käsittelylaitteita, jotka tulevat kyseeseen myös tämän keksinnön yhteydessä, koskevia yksityiskohtia kuvataan teoksessa Kunststoff-Handbuch, osa
15 VII, toim. Vieweg ja Höchtlen, Carl-Hanser Verlag, München 1966, esimerkiksi sivuilla 121 - 205.

Keksinnön mukaisesti voidaan valmistaa myös kylmäkovettuvia vaahtoja (katso GB-patenttijulkaisu 1 162 517
20 ja DE-hakemusjulkaisu 2 153 086).

Vaahdot voidaan luonnollisesti valmistaa myös massavaahdotuksella tai sinänsä tunnetulla kaksoishihnakuljetinmenetelmällä.

Keksinnön mukaisesti valmistettavia tuotteita voidaan käyttää esimerkiksi kattojen eristämiseen tarkoitettuina eristelevyinä.
25

I. 1,1,1,4,4,4-heksafluoributaanin valmistus

Esimerkki A

Jaloteräsaatoklaavissa hydrataan 40 g 1,1,1,4,4,4-heksafluori-2-klooribut-2-eenia (katso Preparation, Properties and Technology of Fluorine and Organic Fluoro Compounds, toim. O.H. Slessner ja S.R. Schram, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London 1951, s. 817) etanolissa (300 ml) kaliumhydroksidin (12 g) ja rane-
35 neynikkelin (25 g) läsnä ollessa 3 tuntia lämpötilassa

20 °C ja 1 tuntia lämpötilassa 100 °C käyttämällä vetyä. Paine oli tällöin alueella 3 000 - 4 000 kPa. Sen jälkeen kiinteät aineosat erotettiin reaktioseoksesta suodattamalla ja käsiteltiin jäljelle jäänyt liuos edelleen tislamalla. Saatiin 16 g 1,1,1,4,4,4-heksafluoributaania, jonka kiehumispiste oli 25 - 30 °C paineessa 101,3 kPa. Massaspektrin m^+/e -arvo oli 166.

Esimerkki B

199 g (1 mol) 1,1,1,4,4,4-heksafluori-2-klooribut-2-eenia hydrattiin diglyymissä (800 ml) ja natriumhydroksidin (45 g) ja raneynikkelin (30 g) läsnä ollessa lämpötila-alueella 20 - 40 °C vedynpaineen ollessa 2 000 - 4 000 kPa. Kun kiinteät aineosat oli erotettu suodattamalla, liuotin uutettiin vedellä ja erotetut orgaaniset faasisit puhdistettiin fraktiotislauksella. 1,1,1,4,4,4-heksafluoributaanisaanto oli 125 g (75 % teoreettisesta); kiehumispiste oli 24 - 27 °C paineessa 101,3 kPa. ^{19}F -NMR-spektrissä oli yksi piikki siirtymäarvossa -10,7 ppm (standardina $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$).

Esimerkki C

10 g (36 mmol) 1,1,1,4,4,4-heksafluori-2-bromi-3-klooribut-2-eenia (katso US-patenttijulkaisu 3 567 788) hydrattiin tetrahydrofuraanissa (50 ml) natriumhydroksidin (3,0 g) ja raneynikkelin (5 g) läsnä ollessa lämpötila-alueella 20 - 40 °C vedynpaineen ollessa 2 000 - 4 000 kPa. Seos käsiteltiin esimerkin B mukaisesti. Saanto oli 3,5 g 1,1,1,4,4,4-heksafluoributaania (59 % teoreettisesta).

Esimerkki D

40 g (0,2 mol) 1,1,1,4,4,4-heksafluori-2-klooribut-2-eenia hydrattiin kaliumhydroksidin (12 g) läsnä ollessa etanolissa (300 ml) paineen ollessa 2 000 - 4 000 kPa lämpötila-alueella 20 - 100 °C raneynikkelin (25 g) läsnä ollessa. Kun kiinteät aineosat oli erotettu suodattamalla, liuotin uutettiin vedellä ja erotettu orgaaninen faasi

puhdistettiin tislaamalla. Saatiin 15,5 g (47 % teoreettisesta) 1,1,1,4,4,4-heksafluoributaania. Kiehumispiste oli 24 - 27 °C paineessa 101,3 kPa.

Esimerkki E

5 1,1,1,4,4,4-heksafluori-2,3-diklooribut-2-eeniin
(katso US-patenttijulkaisu 3 567 788) (23,5 g, 0,1 mol)
lisättiin 50 ml tetrahydrofuraania, 8,5 g natriumhydroksi-
dia ja 3 g katalysaattoria, joka sisälsi 5 paino-% palla-
diumia hiilellä. Tämä seos hydrattiin vedyllä lämpötilassa
10 20 - 40 °C paineen ollessa alueella 2 000 - 4 000 kPa.
Reaktioseos käsiteltiin esimerkissä B kuvatulla tavalla.
1,1,1,4,4,4-heksafluoributaanisaanto oli 8,0 g (75 % teo-
reettisesta).

II. Polyuretaanivaahtojen valmistus

Esimerkki 1

Sekoitettiin keskenään
100 g polyeetteriä, jonka hydroksyylliluku oli 380
ja joka valmistettiin liittämällä propyleenioksidia sak-
karoosia, propyleeniglykolia ja vettä sisältävään liuok-
seen,
20 2 g vaahdonstabiloijana toimivaa siloksaanipolyeet-
terikopolymeeriä,
3,8 g vettä ja
3 g dimetyylisykloheksyyliamiinikatalysaattoria.
25 Sekoitettiin perusteellisesti laboratoriosekoitti-
mella
100 g tätä seosta ja
15 g huokoistusaineena toimivaa 1,1,1,4,4,4-heksa-
fluoributaania.
30 Tämä seos vaahdotettiin epäpuhtaalla 4,4'-di-iso-
syanaattidifenyyylimetaanilla (152 g). Muodostui kova poly-
uretaanivahto. Vaahdotus- ja fysikaaliset tiedot olivat
seuraavat:

Viipymäaika (s)	10
Sitoutumisaika (s)	44
Vapaa tilavuuspaino (kg/m ³)	25
Solujen ulkonäkö:	pieniä

5

Esimerkki 2

Sekoitettiin keskenään

60 g polyeetteriä, jonka hydroksyylliluku oli 950 ja joka valmistettiin liittämällä propyleenioksidia trimetyylipropaaniin,

10

40 g polyeetteriä, jonka hydroksyylliluku oli 56 ja joka valmistettiin liittämällä propyleenioksidia trimetyylipropaaniin,

0,5 g vettä ja

15

2 g vaahdonstabiloijana toimivaa siloksaanipolyeetterikopolymeeriä.

Sekoitettiin perusteellisesti laboratoriosekoittimella

100 g tätä seosta ja

20

10 g huokoistusaineena toimivaa 1,1,1,4,4,4-heksafluoributaania.

Tämä seos vaahdotettiin epäpuhtaalla 4,4'-di-isosyanaattidifenyyylimetaanilla (164 g). Saatiin kova polyuretaanivaahdo, jolla oli suuri tilavuuspaino. Vaahdotus- ja fysikaaliset tiedot olivat seuraavat:

25

Viipymäaika (s)	80
Sitoutumisaika (s)	130
Vapaa tilavuuspaino (kg/m ³)	73
Kokonaistilavuuspaino tiivistettynä (kg/m ³)	350
Solujen ulkonäkö	pieniä

30

Esimerkki 3

Sekoitettiin keskenään

91 g polyeetteriä, jonka hydroksyylliluku oli 56 ja joka valmistettiin liittämällä propyleenioksidia trimetyl-

35

tyloliipropaaniin,

9 g monoetyleeniglykolia ja

0,1 g vettä.

Sekoitettiin perusteellisesti laboratoriosekoittimella

5 100 g tätä seosta ja

15 g huokoistusaineena toimivaa 1,1,1,4,4,4-heksafluoributaania.

Tämä seos vaahdotettiin epäpuhtaalla 4,4'-di-isosyanaattidifenyyylimetaanilla (56 g). Muodostui sitkeänjoustava polyuretaanivahto. Vaahdotus- ja fysikaaliset tiedot olivat seuraavat:

	Viipymäaika (s)	35
	Sitoutumisaika (s)	105
	Vapaa tilavuuspaino (kg/m ³)	127
15	Solujen ulkonäkö:	pieniä

Esimerkki 4

Sekoitettiin keskenään

100 g polyeetteriä, jonka hydroksyylliluku oli 56 ja joka valmistettiin liittämällä propyleenioksidia trimetylolipropaaniin,

3 g vettä,

1 g vaahdonstabiloijana toimivaa siloksaanipolyeetterikopolymeeriä ja

0,05 g dibutyyliitinadilauraattia.

25 Sekoitettiin perusteellisesti laboratoriosekoittimella

100 g tätä seosta ja

10 g huokoistusaineena toimivaa 1,1,1,4,4,4-heksafluoributaania.

30 Tämä seos vaahdotettiin toluyleenidi-isosyanaattilla (41 g). Muodostui pehmeä polyuretaanivahto. Vaahdotus- ja fysikaaliset tiedot olivat seuraavat:

	Viipymäaika (s)	7
	Sitoutumisaika (s)	100
35	Vapaa tilavuuspaino (kg/m ³)	27
..	Solujen ulkonäkö:	pieniä

Patenttivaatimukset

1. 1,1,1,4,4,4-heksafluoributaanin käyttö,
t u n n e t t u siitä, että sitä käytetään huokoistus- ja
5 eristekaasuna valmistettaessa vaahtomuoveja.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen käyttö,
t u n n e t t u siitä, että 1,1,1,4,4,4-heksafluoributaania
käytetään 2 - 30 paino-% vaahtomuovin määrästä.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen käyttö,
10 t u n n e t t u siitä, että 1,1,1,4,4,4-heksafluoributaania
käytetään 2 - 15 paino-% vaahtomuovin määrästä.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen
käyttö, t u n n e t t u siitä, että 1,1,1,4,4,4-heksafluoributaania
15 käytetään 2 - 8 paino-% vaahtomuovin määrästä.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen
käyttö, t u n n e t t u siitä, että valmistetaan isosyanaattipohjaisia
vaahtoja.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen
20 käyttö, t u n n e t t u siitä, että valmistetaan polyuretaanivaahtoja.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen
käyttö, t u n n e t t u siitä, että valmistetaan polyisosyanuraattivaahtoja.

Patentkrav

1. Användning av 1,1,1,4,4,4-hexafluorbutan,
k ä n n e t e c k n a d därav, att den används som driv-
5 och isolergas vid framställning av skumplast.

2. Användning enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att 1,1,1,4,4,4-hexafluorbutan an-
vänds i en mängd av 2 - 30 vikt-% av skumplastens mängd.

3. Användning enligt patentkrav 1 eller 2,
10 k ä n n e t e c k n a d därav, att 1,1,1,4,4,4-hexafluor-
butan används i en mängd av 2 - 15 vikt-% av skumplastens
mängd.

4. Användning enligt något av patentkraven 1 - 3,
k ä n n e t e c k n a d därav, att 1,1,1,4,4,4-hexafluor-
15 butan används i en mängd av 2 - 8 vikt-% av skumplastens
mängd.

5. Användning enligt något av patentkraven 1 - 4,
k ä n n e t e c k n a d därav, att man framställer iso-
cyanatbaserade skum.

20 6. Användning enligt något av patentkraven 1 - 5,
k ä n n e t e c k n a d därav, att man framställer poly-
uretanskum.

7. Användning enligt något av patentkraven 1 - 5,
k ä n n e t e c k n a d därav, att man framställer poly-
25 isocyanuratskum.