

1004/92

10032

A KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

63446

0745S

Kivonat

Eljárás poliuretán habanyagok előállítására

PRIGNITZ Herbert, HAMBURG, DE

A bejelentés napja: 1991. 07.10.

Elsőbbsége: 1990. 07. 19. (90113848.7) EP

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/EP91/01282

~~A nemzetközi közzététel száma: WO 92/01736~~

A poliuretán habanyagok előállítása során a habosítás nitrogén hajtóanyag alkalmazásával történik, ami a habosított anyag reakciókomponenseinek bekövetkező exoterm reakciói során fellépő, vagy kívülről bevezetett hő által létrehozott reakció hatására képződik ammóniumsókból és alkálnitritből álló oldatokból. Az ammóniumsót és alkálnitritet tartalmazó oldatot, különösen ammóniumklorid vagy ammóniumszulfát oldatot, amely kezdetben gyenge reakció létesítésére szolgál N_2 -képződéshez, ammóniumsókból és alkálnitritekből álló, NH_4^+ és NO_2^- -ionokat képező két oldat NH_4^+ és NO_2^- -ionjainak egyidejű, bimer reakciója útján, a habanyagképző reakciókeverék formába történő bejuttatása előtt lehűtik vagy legfeljebb $25^\circ C$ hőmérsékletre hozzák. A formába való bevitel után a reakció során előálló hő útján további N_2 -képződést idéznek elő.

Hell

U 4004/92

10000

A KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

NS20/5

COSL 9/10

COSL 75/04

0745S

Képviselő: Gödölle, Kékes, Mészáros & Szabó
Szabadalmi Ügyvivői Munkaközösség
1023 Budapest, Rómer Flóris u. 47.

Eljárás poliuretán habanyagok előállítására

PRIGNITZ Herbert, HAMBURG, DE

Feltalálók: PRIGNITZ Herbert, HAMBURG, DE

REDHA Najdat, HAMBURG, DE

A bejelentés napja: 1991. 07. 10.

Elsőbbsége: 1990. 07. 19. (90113848.7) EP

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/EP91/01282

A nemzetközi közzététel száma: WO 92/01736

A találmány tárgya habosított műanyagok előállításánál alkalmazható eljárás poliuretán habanyagok előállításához, ahol a habosítás hajtóanyagként tiszta nitrogén alkalmazásával történik.

Zárt vagy nyitott pórusu sejtszerkezettel rendelkező habosított műanyagok ismert eljárások szerint vagy nyomásmentes

habképzéssel, vagy pedig magasabb hőmérsékleten a plasztikus vagy folyékony műanyag masszában duzzasztó nyomást előidéző gázok, hajtóanyagok, ill. oldószerek hirtelen feszültségmentesítésével állíthatók elő. A habszerkezet itt kémiai reakciók alapján jön létre, például poliuretánnál duzzasztószerek hozzáadásával, amelyek meghatározott hőmérsékletnél, a feldolgozás során N_2 vagy CO_2 gáz képződése közben felbomlanak, ahol ismeretes az, hogy a polimerizáció során illó oldószert adnak hozzá az anyaghoz. Maga a habosítás vagy az extrudáló szerszám elhagyásakor - azaz az extrudálást vagy a fröccsöntést követően - vagy pedig nyitott formában történik. A habstabilizátorok emellett megakadályozzák a hab összeroskadását annak megkeményedése előtt. Pórusképző hajtóanyag (duzzasztószer), mint pl. azo- és diazovegyületek, a hő vagy katalizátorok hatására többek között N_2 -t hasítanak le.

A habosított műanyagok között a legnagyobb műszaki jelentőséggel a habosodó poliuretán (PUR) bír, amit a diizocianátok diolénné való fokozatos poliaddíciója útján nyernek víz és/vagy szénsav adagolásával, mivel ezek duzzasztó és habképző hatású széndioxid képződése közben reagálnak az izocianátokkal. Izocianát-komponensekként főleg kismolekulájú diizocianátok, míg diolként poliészter- és poliéter-poliolok jönnek szóba. Az ezen poliaddíciónál járulékosan szükséges segédanyagok bizonyos katalizátorok, emulgátorok, habstabilizátorok és hasonlóak.

Ismeretes az, hogy a PUR-habosított anyagok előállításánál hajtóanyagként főleg fluor-klór-szénhidrogéneket (FCKW) alkalmaznak. Emellett a CO_2 -nek is van hajtó hatása, ami a hozzáadagolt víznek a jelenlévő cianáttal való reakciója útján képződik. Egy FCKW-mentes habosított anyag (habanyag), amelynél a CO_2 -t egyetlen hajtóanyagként használnánk, az alábbi hátrányokkal rendelkezne:

A CO_2 -nek a habcellákból a környezetbe való diffúziója gyorsabban zajlik le, mint a levegőnek ezen cellákba történő megfordított irányú diffúziója. Ezáltal a cellákban - sejtekben - az atmoszférához viszonyítottan alacsonyabb nyomás áll elő, ami a habosított anyag kikeményedési ideje során a habosított test összeesését idézi elő. Ezt az instabilitást a habosított anyag jelentősen megemelt térfogattömege útján kellene kiegyenlíteni.

A cianátnak vízzel való reakciója exoterm folyamat. A járulékosan fejlődött hő által repedések és magelszíneződések állnak elő, pld. a habtömbökben.

Az ammóniumnitrit hajtóanyagkénti alkalmazása üreges testek - például gömbök és hasonlók - előállításánál ismeretes, (ld. H.Römpf Kémiai Lexikon 5. kiadásában "ammóniumnitrit" címszó alatt a 232. oldalon).

Az 1.009.505 sz. FR szabadalmi leírás ismerteti egy eljárást cellásított anyagok előállítására, amely eljárás abból áll, hogy a kezelendő massa felhabosítására szolgáló szerként olyan komponensekből álló keveréket alkalmaznak, amely egy inert hajtóanyagból áll, amelyben egy hatóanyag finom eloszlásban helyezkedik el, mely alkalmas arra, hogy a cellásított anyag előállításakor a másik komponens hatóanyagával vagy hatóanyagaival reagáljon. Inert hajtóanyagként minden természetes, nagyobb molekulájú szerves polimer, minden szintetikus, nagyobb molekulájú polimer, hajtóanyag, lágyítószer és az említett nagyobb molekulájú polimerek lágyítószerai, valamint az ezekből alkotott keverékek alkalmasak.

Egy gázfelszabadulással járó reakció hatóanyagául minden olyan anyag használható, amely legalább egy másik anyaggal oly módon reagál, hogy a reakciótermékek legalább egyike egy gáz, miközben maga az anyag gázt tud felszabadítani. A

gázfelszabadításhoz szolgáló hatóanyag valamely tetszés szerinti ammóniumvegyület, így különösen egy ammóniumsó, egy tetszés szerinti szerves vagy szervetlen sav, beleértve a komplex ammóniumsókat és a kettős ammóniumsókat is, lehet. Szervetlen vagy szerves nitritek is alkalmazhatók a gázfelszabadító reakció hatóanyagaként. Ezzel az eljárással azokat a hátrányokat lehet kiküszöbölni, amelyek az ammóniumkloridból és nátriumnitritből álló sókeverék alkalmazásánál adódnak. Az ilyen sókeverék nitrogén felszabadulása mellett bomlik szét, ha egy ammóniumklorid molekula egy nátriumnitrit molekulával reagál.

Mivel azonban ez a két anyag, mint szervetlen anyag, egyrészt szerves anyagokban igen nehezen oldódik, másrészt mint a legtöbb megfelelő hatóanyag, szerves masszák habosítására kerül alkalmazásra, ezért szükséges, hogy a reakcióban részt vevő két anyagot bensőséges érintkezésbe hozzuk egymással. Egy nem feldolgozott sókeverékkel ez nem lehetséges, mivel ez a tárolás során az idő előrehaladtával teljesen szétbomlana. Az ismert eljárás szerint lehetséges az, hogy ezt a keveréket maximálisan felhabosítsuk, ha a hajtóanyagot rendkívüli mértékben felaprítottan diszpergáljuk egy inert vivőanyagban. Ennek előfeltétele egy inert vivőanyag használata.

Az 2,250,192 sz. US szabadalmi leírásból megismerhető egy eljárás gázzal felhabosított gumitermékek előállítására. Az eljárás abból áll, hogy két különféle vulkanizálószer belekevernek egy vulkanizálható kaucsukkeverékbe, aholis mindegyik vulkanizálószer más hőmérséklettartományban vagy más sebességgel tudja a kaucsukot vulkanizálni, továbbá ahol az egyik említett vulkanizálószer egy kénmentes, a polinitrobenzolok, a szerves savak peroxidjai, a halogénezett kinonok, kinonoximok és kinonimineket osztályából kiválasztott vulkanizálószer, és alacsonyabb hőmérsékleten nagyobb aktivitással rendelkezik, mint a kén, miközben a

másik vulkanizálószer a kén. Ennél az ismert eljárásnál a kaucsuk expanziójához a kaucsukban csekély diffúzióképességű gázt - például nitrogéngázt - alkalmaznak.

Egy kemény poliuretánhab 20 g/l - 60 g/l közötti fajlagos tömeggel és az összes pórustérfogat 10 % - 80 % -áig terjedően legalább 1 mm pórusátmérőjű pórusokkal, a maradék pórustérfogat legalább 75 %-ában pedig 250 μm -nál kisebb átmérőjű pórusokkal ismertté vált a 767,719 sz. CA szabadalmi leírásból. Ilyen kemény poliuretánhabot egy katalizátor, egy poliol, poliizocianát, egy makropórusképződést szolgáló hajtóanyag és egy mikropórusképző szer összekeverésével nyerhetünk, amikoris először a mikropórusképződést idézzük elő, és csak ezután történik a makropórusképző hajtóanyag aktiválása, aminek eredményeként a kikeményedés után mikropórusokkal és ellenőrzött mennyiségű makropórusokkal rendelkező poliuretánhabot kapunk. Hajtóanyagként olyan anyagot alkalmaznak, amely a poliuretánhab elszenesedési hőmérséklete alatti hőmérsékleten aktiválódik, így például oxalilacid, ammóniumkarbonát, hidrazinnitrit, ammóniumnitrit, ftaloilacid és benzoilacid.

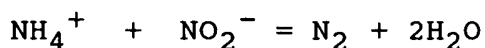
Az ammóniumnitrit hajtóanyagként való alkalmazása habosított anyag előállításához eszerint ismert. Amennyiben CO_2 keletkezik, akkor a leírásunk bevezető részében fentebb említett hátrányok adódnak. Egyik ismert eljárásnál sem használnak azonban ammóniumsókat és alkalinitritet tartalmazó hűtött oldatot annak elérése céljából, hogy a tulajdonképpeni habosítási művelet előfázisában csak igen csekély N_2 -képződéssel járó reakció történjen, mielőtt a habanyag keveréket egy formába juttatnák.

A találmány feladata ezek után olyan, fluor-klór-szénhidrogén (FCKW) mentes habanyag előállítása nagy habszilárd-sággal és kis habtérfogat-tömeggel, ahol a CO_2 -tartalom a habosítási folyamat közben alacsonyan tartható, a kikemé-

nyedési fázis közben elkerülhető a hab összeesése, és az, hogy egy formában történő tulajdonképpeni habosítási folyamat előtt csak igen csekély N_2 -képződéssel járó reakció jöjjön létre.

A feladatot egy, a bevezetőben meghatározott típusú, habosított műanyag előállítására szolgáló eljárásnál a találmány értelmében úgy oldjuk meg, hogy az ammóniumsót és alkálnitritet tartalmazó oldatot - mint az ammóniumklorid- vagy az ammóniumszulfát-oldat - amely kezdetben gyenge reakció létesítésére szolgál N_2 -képződéshez, a két ammóniumsókból és alkálnitritekből álló, NH_4^+ és NO_2^- -ionokat képező oldat NH_4^+ és NO_2^- ionjainak szimultán, biner reakciója útján, a habanyagképző reakciókeverék egy formába történő bejuttatása előtt lehűtjük, vagy legfeljebb $25\text{ }^\circ\text{C}$ -ra hozzuk, aholis a formába való bevitel után a reakció során előálló hő útján további N_2 -képződést idézünk elő.

Az eljárás tehát FCKW-mentes habanyagok előállításából áll, hajtóanyagként tiszta nitrogén alkalmazásával, amely egy szimultán, biner ionreakció útján keletkezik, amikor is ionképző oldatként pl. ammóniumklorid és nátriumnitrit vizes oldatait használjuk. Ily módon a hajtóhatás egy részét tiszta nitrogén útján érjük el. Ez egy biner - kettős - reakcióban, az előállítási folyamat során a következő ion-egyenlet szerint képződik:



Egyenértéktömeg: 53,49 g

68,99 g

Egyenértékű mennyiségeket alkalmazunk a telített oldatokban és alacsony, $20\text{ }^\circ\text{C}$ alatti hőmérsékleten a habképző reakciókeverék egyik reakciókomponensét hozzáadjuk, amikor is az A reakciókomponenst a poliol a segédanyagokkal, mint emulgátorokkal, aktivátorokkal és hasonlókkal alkotja, a másik, a B reakciókomponenst viszont a diizocianátok képe-

zik. Az ammóniumkloridból és nátriumnitritből álló oldatot kizárólag az A reakciókomponenshez adjuk hozzá.

Ammóniumklorid- és nátriumnitrit-oldatok helyett más savak oldatai is alkalmazhatók, azonban csak olyan sók jöhetnek számításba, amelyek vizes, vagy más alkalmas közegben NH_4^+ - és NO_2^- -ionok képződése mellett disszociálva reagálnak egymással és nitrogént képeznek. Az ionok emellett ammóniumsók (pl. NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) és alkálnitritek (pl. NaNO_2 , KNO_2) vizes oldatában képződnek. Egyenértékű mennyiségeket alkalmazunk telített oldatokban. Előnyös az, ha csekély felesleget alkalmazunk az ammóniumsóból azért, hogy a jelenlévő nitritet biztosan átalakítsa.

A találmány szerinti eljárás értelmében a CO_2 egy részének N_2 -vel való helyettesítése kiküszöböli a fentiekben felsorolt hátrányokat. Az N_2 diffúziós együtthatója a PUR-habban kereken harmincszor kisebb, mint a CO_2 -é. Ezáltal a cellákban elegendően nagy nyomás marad ahhoz, hogy megakadályozzuk a hab összeroskadását a kikeményedési folyamat során. Az N_2 stabilizáló hatása még azáltal is fokozódik, hogy a gyorsan diffundáló CO_2 részére immár a koncentrációesés kisebb, s ezáltal a diffúziósebesség is csökken. Az ebből adódó csökkentebb igénybevétel a habváz részére azonos alakstabilitásnál a térfogattömeget alacsonyabban tartja, ami a találmány szerinti eljárás fő előnyét jelenti.

Egy további előny abban jelentkezik, hogy a két komponens összeadása után egy tejföl-állagú keveréket kapunk. Ezáltal a hab igen finompórusú lesz. Ezenkívül a reakciókeveréknek a forma tömítetlen helyeinél való kilépése is elkerülhető. A két reakciókomponens összekeverésekor nem keletkezik folyékony komponens, hanem egy tejföl-állagú terméket kapunk, amely a habképződés kezdeti fázisára utal.

Meglepő módon azt tapasztaltuk, hogy a NH_4^+ - és

NO_2^- -ionképző telített oldat egyenérték-tömegarányban való alkalmazásakor, amit az A és B reakciókomponensek összekeverése előtt alacsony hőmérsékleten az A habosító reakciókomponenshez adunk hozzá és csak a keverés után, valamint miután a habanyagot pl. a formába bevezettük, vagy egy szalaghabosításnál már felhordásra került, a habanyag-komponensek alkalmazott exoterm reakciójának hője szintén elősegíti az oldat kémiai reakcióját N_2 -képződés mellett és ezzel nitrogén szabadul fel, amely átveszi a hajtóanyag funkcióját, olyan műanyaghabot, ill. habosított műanyagot kapunk, amelynél nincs repedésképződés és mag-elszineződés, amelynek igen finom a pórusszerkezete és alacsony a térfogattömege, továbbá a cella- és sejtszerkezet nagy stabilitással rendelkezik. A jelenlevő víz például a habanyag cianátkomponensének egy részével történő reakció útján lekötődik CO_2 felszabadulása közben, ami a további habképződést elősegíti, támogatja. Az N_2 -tartalom parciális nitrogén-részesedése elegendő ahhoz, hogy biztosítva legyen a habosítási folyamat után a kikeményedett hab alakstabilitása, csekély térfogattömeg mellett.

Lényeges az, hogy az ammóniumsókat és az alkálinitrátot tartalmazó oldatot felhasználása előtt annyira lehűtsük, hogy igen csekély - azaz gyenge - reakció jöjjön létre N_2 -képződés közben, mielőtt a habanyag-keveréket a formába kijuttatjuk. Csak a habanyag-komponensek exoterm reakciójának hője révén indul el a reakció a keverékben, N_2 -képződés mellett. Ezen kezdeti hűtés útján érhető el, hogy már a habosítási folyamat kezdetekor sem szabadul fel nagy mennyiségű nitrogén, mivel a nagyobb mennyiségű nitrogénnek a habosítási eljáráshoz kell rendelkezésre állnia. Az alkalmazott oldatokat önmagukban, vagy az A reakciókomponenshez való hozzáadást követően a megfelelő reakciókomponensekkel együtt hűthetjük le.

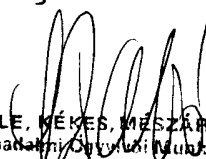
Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás poliuretán habanyagok előállítására, amelynek során a habosítás nitrogén hajtóanyag alkalmazásával történik, ami a habosított anyag reakciókomponenseinek bekövetkező exoterm reakciói során fellépő, vagy kívülről bevezetett hő által létrehozott reakció hatására ammóniumsókból és alkálnitritből álló oldatokból képződik, azzal jellemezve, hogy ammóniumsót és alkálnitritet tartalmazó oldatot, így különösen ammóniumklorid vagy ammóniumszulfát, nátriumnitrit vagy káliumnitrit oldatot, amely kezdetben gyenge reakció létesítésére szolgál N_2 képzéséhez az ammóniumsókból és alkálnitritekből álló, NH_4^{+1} és NO_2^- -ionokat képező két oldat NH_4^+ és NO_2^- ionjainak egyidejű biner reakciója útján, a habanyagképző reakciókeverék formába történő bejuttatása előtt lehűtjük vagy legfeljebb $25^\circ C$ hőmérsékletre hozzuk, és a formába való bevitel után a reakció során előálló hő útján további N_2 -képződést idézünk elő.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az ammóniumsókból és alkálnitritből álló oldatot az A és B reakciókomponensből álló habanyagképző reakciókeverék A reakciókomponenséhez adjuk hozzá, aholis az A reakciókomponens poliol segédanyagokkal, mint emulgátorokkal és aktivátorokkal, míg a B reakciókomponens diizocianátot tartalmaz.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az ammóniumsók és alkálnitritek telített oldatait alkalmazzuk, előnyösen az ammóniumsó és az alkálnitrit ekvivalens tömegarányában.

A meghatalmazott


GÖDÖLLÉ, MÉKES, Mészáros & Szabó
Szabadalmi, Ötletügyi és Innovációs közösség
Szabó Zoltán
szabadalmi ügyvivő

rejtve van
Mészáros