

ÖZÉTÉTELI
LDÁNY

A1

P0202470.

K I V O N A T

Poliéter-alkoholok

A találmány tárgya eljárás poliéter-alkoholok előállítására.

A találmány szerint úgy járnak el, hogy etilén-oxidot és propilén-oxidot katalitikusan addíciónálnak H-funkciós kiindulási anyagokra, katalizátorként multifém-cianid vegyületeket alkalmazva, és a lánc végére egy, a molekulában legalább három szénatomot tartalmazó alkilén-oxid, előnyösen propilén-oxid tömböt addíciónálnak.

A találmány tárgyát képezi továbbá az eljárás poliuretánok előállítására, a találmány szerinti poliéter-alkoholok alkalmazásával és az előállított poliuretánok.

A JELLEMZŐ ÁBRA SZÁMA:

Ø
Képg.

Poliéter-alkoholok

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

P0202470.

A találmány poliéter-alkoholokra, ezek előállítására és poliuretánok előállításához való alkalmazására vonatkozik.

A poliéter-alkoholokat nagy mennyiségekben alkalmazzák poliuretánok előállításához. Ezek előállítását többnyire úgy végzik, hogy kisebb molekulájú alkilén-oxidokat, elsősorban etilén-oxidot vagy propilén-oxidot, katalitikusan H-funkciós kiindulási anyagra addicionálnak. Katalizátorokként többnyire bázisos fémhidroxidokat vagy sókat használnak, ahol a kálium-hidroxidnak van a legnagyobb gyakorlati jelentősége.

A hosszú láncú és körülbelül 26 - körülbelül 60 mg KOH/g hidroxilszámú poliéter-alkoholok szintézisének - mint amilyeneket főképpen a poliuretán lágy habok előállításához alkalmaznak - a lánc fokozódó növekedése mellékreakciókkal jár, ami a lánc felépítésében zavarokhoz vezet. Ezek a melléktermékek telítetlen komponensek, és az előállított poliuretán anyagok tulajdonságainak károsodásához vezetnek. Ezek a telítetlen komponensek, amelyek OH-funkcionalitása 1, az alábbi következményekkel járnak:

- részben igen alacsony molekulatömegük következtében illékonnyak, és így növelik az illó komponensek összes mennyiségét a poliéter-poliolban és az ebből előállított poliuretánokban, elsősorban a poliuretán lágy habokban;
- a poliuretánok előállításánál mint

láncmegszakítók hatnak, mivel a poliuretán térhálósítását, illetve a poliuretán molekulatömegének a felépítését késleltetik, illetve csökkentik.

2002 AUG. 30

76m



Ezért technikailag igen kívánatos a telítetlen komponenseket - amennyire lehetséges - elkerülni.

Egy mód a poliéter-alkoholok előállítására csekély telítetlen komponens tartalommal, alkoxilező katalizátorokként több fémet tartalmazó cianid-katalizátorok (multifém-cianid-katalizátorok), többnyire cink-hexaciano-metallátok használata. Számos ismertetés van, amelyekben a poliéter-alkoholok előállítását ezekkel a katalizátorokkal írják le. Így például a DD-A-203 735 és DD-A-203 734 számú szabadalmi iratokban poli-éter-alkoholok előállítását cink-hexaciano-kobaltát alkalmazásával ismertetik. A multifém-cianid-katalizátorok alkalmazásával a telítetlen komponensek tartalma a poliéter-poliolban körülbelül 0,003-0,009 meq/g értékre csökkenthető, míg a hagyományos, kálium-hidroxidos katalízissel mintegy tízszeres a mennyisége (körülbelül 0,03-0,08 meq/g).

Ismeretes a multifém-cianid-katalizátorok előállítása is. Ezeket a katalizátorokat általában úgy állítják elő, hogy egy fémsók, például cink-klorid oldatát alkáli- vagy alkáliföldfém-ciano-metallátokkal, így kálium-hexaciano-kobaltáttal reagáltatják. A képződött kicsapott szuszpenzióhoz általában közvetlenül a kicsapási folyamat után egy vízzel elegyedő, heteroatomokat tartalmazó komponenst adnak. Ez a komponens már jelen lehet az egyik vagy mindkét kiindulási anyag oldatában is. Ez a vízzel elegyedő, heteroatomokat tartalmazó komponens lehet például egy éter, poliéter, alkohol, keton vagy ezek keveréke. Ezeket az eljárásokat például az US 3,278,457; 3,278,458; 3,278,459; 3,427,256; 3,427,334 és 3,404,109 számú szabadalmi iratok ismer-

tetik.

A multifém-cianid-katalizátorokkal előállított poliéter-alkoholok alkalmazásánál az a probléma, hogy ezek a poliolkok a poliuretánok előállításánál másképpen viselkednek, mint azok a poliéter-alkoholok, amelyek azonos kiindulási anyagokból, de alkálifém-hidroxid katalizátorok használatával lettek előállítva. Ezek a jelenségek elsősorban olyan poliéter-alkoholoknál mutatkoznak, amelyek láncai több alkilén-oxidból épülnek fel.

Így bebizonyosodott, hogy a katalizátorokként multifém-cianidokkal előállított, propilén-oxidból és etilén-oxidból álló statisztikus végblokkal rendelkező poliéter-alkoholok jelentősen nagyobb reaktivitással rendelkeznek, mint a hasonló felépítésű poliéter-alkoholok, amelyek katalizátorként kálium-hidroxiddal lettek előállítva. Ez a fokozott reaktivitás, amely nagyobb primer hidroxicsoport-tartalomra vezethető vissza, az ilyen poliéter-alkoholok legtöbb alkalmazásánál igen zavaró.

Így a WO 97/27,36 számú közzétételi iratban (EP 876,416) ismertetnek egy poliéter-alkoholt, nagy rugalmasságú, lágú habokban való alkalmazáshoz, amely magába foglal egy propilén-oxid belső tömböt, legfeljebb 35 tömeg % összes alkilén-oxid mennyiséggel, és egy vagy több külső tömböt, etilén-oxidból és propilén-oxidból, legalább 2 tömeg % etilén-oxid tartalommal, ahol a belső tömb legalább részben, és a külső tömbök teljes mértékben multifém-cianid-katalizátorokkal vannak katalizálva. Ezek a poliéter-alkoholok azonban - amint azt már említettük - lényegesen reaktívabbak, mint a kereskedelemben kapható, bázisosan katalizált poliéter-alkoholok, és ezért minden további nélkül nem dol-

gozhatók be poliuretán rndszerekbe.

Az említett problémák kiváltképpen megmutatkoznak a poliuretán haboknál, elsősorban a lágy haboknál, és leginkább a tömbpolimer lágy haboknál. A habban főképpen repedések képződnek, és romlanak a habanyag mechanikai tulajdonságai.

Egy lehetőség ezeknek a hiányosságoknak a kiküszöbölésére abból áll, hogy a poliéter-alkoholok előállításánál megváltoztatják az alkalmazott alkilén-oxidok mennyiségét. A variációs lehetőség azonban csak csekély, mivel egy ilyen változtatás problémákat okozna a hab tulajdonságainak beállításánál, ami többnyire nem kívánatos. A poliuretán összetételében való változtatások, amelyekkel a poliéter-alkoholok megváltozott reaktivitása kiegyenlíthető, többnyire szintén negatív hatásokkal vannak összekötve a hab tulajdonságaira.

Egy további lehetőséget ennek a hiányosságnak a kiküszöbölésére javasol az EP-A-654 056 számú szabadalmi irat, amely szerint a multifém-cianid-katalizátorokkal előállított poliéter-alkoholokhoz a katalizátor eltávolítása után alkálifém-oxidokat és -hidroxidokat és/vagy alkáliföldfém-oxidokat és hidroxidokat adnak 0,5-10 ppm mennyiségben.

Bebizonyosodott azonban, hogy a multifém-cianid-katalizátorokkal előállított poliéter-alkoholok, amelyekhez az EP-A-654 056 számú szabadalmi iratban ismertetett vegyületeket adják, nem alkalmazhatók poliuretán lágy habanyagok előállításához. Az így előállított habanyagok elsősorban rossz kikeményítési viselkedést mutattak, kifejezett repedésképződéssel. Ezenkívül, az ilyen lágy habanyagok nem megfelelő nyíltcellás szerkezetűek.

Meglepő módon azt találtuk, hogy azok a poliéter-alkoholok, amelyek multifém-cianid-katalizátorokkal lettek előállítva, ugyanolyan reaktivitást mutatnak mint a poliéterláncban azonos mennyiségű etilén-oxidot és propilén-oxidot tartalmazó, kálium-hidroxiddal katalizált poliéter-alkoholok, ha a multifém-cianid-katalizátorokkal előállított poliéter-alkoholoknál a poliéterlánc végére egy propilén-oxid tömböt építünk be.

A találmány tárgyát poliéter-alkoholok képezik, amelyeket etilén-oxid és propilén-oxid katalitikus addíciójával állítunk elő, oly módon, hogy katalizátorként legalább egy multifém-cianid-vegyületet alkalmazunk, és a lánc végére propilén-oxid egységekből álló tömböt kapcsolunk.

A találmány tárgyát képezi továbbá az eljárás poliéter-alkoholok előállítására, etilén-oxid és propilén-oxid addíciónálásával, oly módon, hogy katalizátorként legalább egy multifém-cianid-vegyületet alkalmazunk, és a lánc végére legalább három szénatomos alkilén-oxid, elsősorban propilén-oxid tömböt kapcsolunk.

A találmány tárgyát képezi továbbá az eljárás poliuretánok, előnyösen poliuretán lágy habanyagok, elsősorban tömbpolimer lágy habok előállítására, oly módon, hogy poliizocianátokat a találmány szerinti poliéter-alkoholokkal reagáltatunk, valamint a találmány tárgyát képezik az ezzel az eljárással előállított poliuretánok.

A találmány egy előnyös kiviteli alakjában a legalább három szénatomos alkilén-oxidból, elsősorban propilén-oxidból álló végtömb 2-50 tömeg %, előnyösen 2-20 tömeg %, és kiváltképpen



előnyösen 5-15 tömeg % alkilén-oxid egységet tartalmaz a poliéter-alkohol összes tömegére számítva.

A találmány szerinti poliéter-alkoholok szekunder hidroxicsoporthoz tartalma előnyösen legalább 80 %, igen előnyösen legalább 90%, kiváltképpen előnyösen legalább 95 %, a hidroxicsoporthoz összes tömegére számítva. A telítetlenek részaránya előnyösen 0,015 meq/g alatt van. Az értéket titrimetriásan, a jódszámmal határozzuk meg (Prüfnorm BASF Schwarzheide GmbH PPU 00/03-12).

A legalább három szénatomos alkilén-oxidokból, elsősorban propilén-oxidból álló végtömb hozzákapcsolását különbözőképpen végezhetjük. Így a poliéter-alkoholok előállíthatók az alkilén-oxidok tisztán tömbszerű elrendezésével. Ennél az eljárásváltozatnál mindig csak egy alkilén-oxidot adagolunk be egyidejűleg, azután a következőt, és így tovább. Utolsó tömbként a találmány szerint egy tisztán propilén-oxid tömböt kapcsolunk hozzá.

Egy másik előnyös eljárásváltozatban a kiindulási anyagra először adott esetben egy tiszta alkilén-oxid, előnyösen propilén-oxid tömböt addicionálunk, majd hozzáadagoljuk etilén-oxid és propilén-oxid keverékét, ahol az etilén-oxid és propilén-oxid aránya az adagolás alatt az időben változhat vagy előnyösen konstans marad és az alkilén-oxid adagolás végén addicionálunk a találmány szerint egy tiszta propilén-oxid tömböt.

Egy további előnyös eljárásváltozatban ugyancsak előnyösen, először adott esetben egy tiszta alkilén-oxid, előnyösen propilén-oxid tömböt, és ezután etilén-oxid és propilén-oxid keverékét addicionálunk, ahol az etilén-oxid részaránya a keverékben

az adagolás folyamán csökken, míg az adagolás végén csak propilén-oxidot viszünk be.

Úgy is eljárhatunk, hogy a legalább három szénatomos alkilén-oxidból álló végtömbhöz csekély mennyiségű etilén-oxidot adunk, ha ezáltal a találmány szerinti poliéter-alkoholok tulajdonságai nem romlanak. Csekély mennyiség alatt legfeljebb 5 tömeg %-ot, előnyösen legfeljebb 2 tömeg %-ot kell érteni a végtömb tömegére számítva.

A legalább három szénatomos alkilén-oxidként elsősorban propilén-oxidot alkalmazunk. További előnyös vegyületek a butilén-oxid, sztirol-oxid, vagy az epoxidált zsíros olajok is, mint az epoxidált szójaolaj. Az említett vegyületek egyenként vagy egymással képezett tetszőleges keverékek formájában alkalmazhatók.

A találmány szerinti poliéter-alkoholok többnyire 2-8, előnyösen 2-4, és elsősorban 2-3 funkcionálisítással, és nagyobb mint 500 g/mól ekvivalenciatömeggel rendelkeznek. Kiindulási anyagokként nagyobb funkcionálisítási kiindulási anyagokat, elsősorban cukoralkoholokat, például szorbitot, hexitet és szacharózt, de többnyire mégis di- és/vagy trifunkciós alkoholokat vagy vizet alkalmazunk, mint egyes anyagokat vagy legalább két említett kiindulási anyag keverékét. Difunkciós kiindulási anyagok, például az etilén-glikol, dietilén-glikol, propilén-glikol, dipropilén-glikol, 1,4-butándiol, 1,5-pentándiol. Trifunkciós kiindulási anyagok például a trimetilol-propán, pentaeritrit és elsősorban a glicerín. A kiindulási anyagok alkalmazhatók alkoxilátok formájában is, elsősorban azok, amelyek M_w molekulatömege 62 - 15 000 g/mól tartományú. Ezek az alkoxilátok külön eljárási lépésben

állíthatók elő, ahol előállításukhoz más katalizátorok is alkalmazhatók, mint a multifém-cianid-vegyületek, például alkáli-hidroxidok. Alkálifém-hidroxidok alkalmazásánál alkoxilátok előállításához, szükséges a katalizátort csaknem tökéletesen eltávolítani, mivel az alkálifém-hidroxidok a multifém-cianid-katalizátorokat dezaktiválhatják. Alkoxilátok mint kiindulási anyagok alkalmazásának az az előnye, hogy a reakció gyorsan beindul, hátránya egy ilyen járulékos eljárási művelet bevezetése, valamint adott esetben az alkoxilátok ráfordítással járó tisztítása, amint azt említettük.

A reakció kezdetén előkészítjük a kiindulási anyagot, és - amennyiben szükséges - eltávolítjuk a vizet és a többi könnyen illó vegyületet. Ezt többnyire desztillációval végezzük, előnyösen vákuumban. Eközben a katalizátor már a kiindulási anyagban jelen lehet, de úgy is eljárhatunk, hogy a katalizátort csak a kiindulási anyag kezelése után adjuk hozzá. Az utolsóként említett eljárásváltozatnál a katalizátort termikusan kevésbé terheljük. Az alkilén-oxid beadagolása előtt szokásos a reaktort inertté tenni, hogy az alkilén-oxidok nem-kívánt reakcióit oxigénnel elkerüljük. Ezután következik az alkilén-oxidok beadagolása, ahol az addíciót a fent leírt módon végezzük. Az alkilén-oxid addícióját többnyire 0,01 bar - 10 bar nyomás-tartományban és 50 - 200°C, előnyösen 90 - 150°C hőmérséklet-tartományban végezzük. Bebizonyosodott, hogy az alkilén-oxidok adagolás sebessége ugyancsak hatással van a képződött poliéter-alkohol reaktivitására. Minél gyorsabb az alkilén-oxidok adagolása, annál nagyobb a kapott poliéter-alkoholok reaktivitása.



A találmány szerinti eljáráshoz alkalmazott multifém-cianid-katalizátorok többnyire a következő



általános képletűek - a képletben

- M^1 jelentése fémion, a Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} és Cd^{2+} csoportjából;
- M^2 jelentése fémion, az Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} és Ir^{3+} csoportjából;
- és M^1 és M^2 azonosak vagy különbözőek lehetnek;
- A jelentése anion, így halogenid-, hidroxid-, szulfát-, karbonát-, cianid-, tiocianát-, izocianát-, cianát-, karboxilát-, oxalát- vagy nitrát anion;
- X jelentése anion, így halogenid-, hidroxid-, szulfát-, karbonát-, cianid-, tiocianát-, izocianát-, cianát-, karboxilát-, oxalát- vagy nitrát-csoport;
- L jelentése vízzel elegyedő ligandum, ilyenek az alkoholok, aldehidek, ketonok, éterek, poliéterek, észterek, karbamidok, amidok, nitrilek és szulfiolok; valamint
- a, b, c, d, g és n úgy vannak megválasztva, hogy a vegyület elektroneutralitása biztosítva van; és
- e a ligandum koordinációs száma;
- f törtszám vagy egész szám, amely zérónál nagyobb vagy zéró;
- h törtszám vagy egész szám, amely zérónál nagyobb vagy zéró.

A vegyületek előállítását általánosan ismert eljárások szerint végezzük, úgy, hogy egy vízoldható fémsó vizes oldatát egy hexaciano-metallát vegyület, elsősorban egy só vagy egy sav vi-



zes oldatával egyesítjük, és a keverékhez az egyesítés alatt vagy után egy vízzoldható ligandumot adunk.

A katalizátort többnyire kevesebb mint 1 tömeg %, előnyösen kevesebb mint 0,5 tömeg %, kiváltképpen előnyösen kevesebb mint 1.000 ppm, és elsősorban kevesebb mint 500 ppm mennyiségben alkalmazzuk, mindig a poliéter-alkohol tömegére számítva.

A találmány szerinti eljáráshoz előnyösen olyan multifém-cianid-katalizátorokat alkalmazunk, amelyeket egy fémsó és ciano-metallát-hidrosav egyesítésével az EP-A-862 947 számú szabadalmi irat szerint állítunk elő. Előnyösek továbbá azok a multifém-cianid-katalizátorok, amelyek acetátot, formiátot vagy propionátot tartalmaznak, a DE 97,42,978 számú szabadalmi irat szerinti röntgendiffrakciós mintát mutatnak, vagy monoklin szerkezetben kristályosodnak.

Ezek a multifém-cianid-katalizátorok kristályosak, és - ha egyfázisúan állíthatók elő - akkor szigorú sztöchiometriával rendelkeznek a fémsó- és a ciano-fém-komponens szempontjából. Így például a DE 197,42,978 számú szabadalmi irat szerint előállított multifém-cianid-katalizátor, amely acetátot tartalmaz, és monoklin szerkezetben kristályosodik, mindig 2:1 cink-kobalt arányú.

Ezek közül a kristályos multifém-cianid-katalizátorok közül előnyösek azok, amelyek lemezalakú morfológiát mutatnak. Lemezalakúnak tekintünk egy részecskét akkor, ha a részecske szélessége és hosszúsága több mint ötször nagyobb, mint a részecske vastagsága.

A kristályos és sztöchiometrikus multifém-cianid-katalizáto-

rok alkalmazását, összehasonlítva az amorf és nem-sztöchiometrikus multifém-cianid-katalizátorok alkalmazásával, előbbieknek az az előnye, hogy a szilárdtest- és felület-szerkezet méretre szabásával elkerülhetők a nem-kívánt polimerizációaktív centrumok, amelyek például nagymolekulájú poliolok képződéséhez vezethetnek.

A reakció végezhető folyamatosan vagy szakaszosan. A reakció befejeződése után a nem reagált monomereket és a könnyen illó vegyületeket a reakciókeverékből általában desztillációval eltávolítjuk. A katalizátor a poliéter-alkoholban maradhat, de általában mégis eltávolítjuk, például szűréssel.

A találmány szerinti poliéter-alkoholokat előnyösen poliizocianátokkal poliuretánokká, előnyösen poliuretán-habanyagokká és hőre lágyuló poliuretánokká, elsősorban poliuretán lágy habanyagokká reagáltatjuk. Ehhez a találmány szerinti poliéter-alkoholokat egyenként, legalább két találmány szerinti poliéter-alkohol keverékeként, vagy legalább legalább két aktív hidrogén-atommal rendelkező más vegyületekkel keverve alkalmazhatjuk.

Poliizocianátokként valamennyi, a molekulában két vagy több izocianát-csoportot tartalmazó izocianát alkalmazható. Erre a célra használhatók mind az alifás izocianátok, így a hexametilén-diizocianát (HDI) vagy az izoforon-diizocianát (IPDI), mind pedig előnyösen az aromás izocianátok, így a toluilén-diizocianát (TDI), difenil-metán-diizocianát (MDI), vagy a difenil-metán-diizocianát és polimetilén-polifenilén-poliizocianátok (Roh-MDI) keverékei használhatók. Alkalmazhatók olyan izocianátok is, amelyek uretán-, uretdion-, izocianurát-, allofanát-, uretonimin-



és más csoportok beépítésével módosítva lettek, ezek az úgynevezett módosított izocianátok.

A legalábbkét, izocianátcsoportokkal reaktív csoporttal rendelkező vegyületekként, amelyek a találmány szerinti poliéter-alkoholokkal keverékben alkalmazhatók, aminok, merkaptánok, előnyösen azonban poliolok használhatók. A poliolok között a poliéter-polioloknak és a poliészter-polioloknak van a legnagyobb technikai jelentősége. A poliuretánok előállításához alkalmazott poliéter-poliolokat többnyire alkilén-oxidok, elsősorban etilén-oxid és/vagy propilén-oxid bázisosan katalizált addíciójával H-funkcionális kiindulási anyagokra állítjuk elő. A poliészter-poliolokat leginkább többfunkciós karbonsavaknak többfunkciós alkoholokkal való észterezésével állítjuk elő.

A legalább két, izocianátcsoportokkal reaktív csoporttal rendelkező vegyületekhez tartoznak a lánchosszabbítók és/vagy térhálósítók is, amelyek adott esetben alkalmazhatók. Itt legalább kétfunkciós aminokról és/vagy alkoholokról van szó, amelyek molekulatömege 60-400 tartományú.

Hajtóanyagként leginkább vizet és/vagy az uretánreakció reakcióhőmérsékleténél gázalakú, a poliuretán kiindulási anyagai iránt inert vegyületeket, úgynevezett fizikailag ható hajtóanyagokat, valamint ezekből készített keverékeket alkalmazunk. Fizikailag ható hajtóanyagokként 2-6 szénatomos szénhidrogéneket, halogénezett 2-6 szénatomos szénhidrogéneket, ketonokat, acetálokat, étereket, inertgázokat, így széndioxidot és/vagy nemesgázokat alkalmazunk.

Katalizátorokként elsősorban aminovegyületeket és/vagy fém-



vegyületeket, főképpen nehézfém sókat és/vagy fémorganikus vegyületeket alkalmazunk. Elsősorban a katalizátorokként ismert tercier aminokat és/vagy ezeket szerves fémvegyületekkel használjuk. Szerves fémvegyületekként számításba jönnek például az ónvegyületek, így például szerves karbonsavak ón(II)-sói, például ón(II)-acetát, ón(II)-oktanoát, ón(II)-etil-hexanoát és ón(II)-laurát, továbbá szerves karbonsavak dialkil-ón(IV)-sói, például a dibutil-ón-diacetát, dibutil-ón-dilaurát, dibutil-ón-maleát és dioktil-ón-diacetát. Az erre a célra szokásos szerves aminok például a következők: trietil-amin, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]oktán, tributil-amin, dimetil-benzil-amin, N,N,N',N'-tetrametil-etilén-diamin, N,N,N',N'-tetrametil-bután-diamin, N,N,N',N'-tetrametil-hexán-1,6-diamin, dimetil-ciklohexil-amin, pentametil-dipropilén-triamin, pentametil-dietylén-triamin, 3-metil-6-(dimetil-amino)-3-aza-pentol, (dimetil-amino)-propil-amin, 1,3-bisz(dimetil-amino)-bután, bisz[2-(dimetil-amino)-etil]-éter, N-etyl-morfolin, N-metil-morfolin, N-ciklohexil-morfolin, 2-[2-(dimetil-amino)-etoxi]-etanol, dimetil-etanolamin, tetrametil-hexametilén-diamin, (dimetil-amino)-N-metil-etanolamin, N-metil-imidazol, N-formil-N,N'-(dimetil-butylén-diamin, N-[(dimetil-amino)-etyl]-morfolin, 3,3-bisz(dimetil-amino)-di(propil-amin) és/vagy 2,2'-dipiperazin-(diizopropil-éter), diaza-bicyclo[2.2.2]oktán-(dimetil-piperazin), N,N'-bisz(3-amino-propil)-(etylén-diamin) és/vagy trisz(N,N-[3-(dimetil-amino)-propil]-sz-hexahidrotriazin, 4-klór-2,5-dimetil-1-[2-(N-metil-amino)-etyl]-imidazol, 2-(3-amino-propil)-4,5-dimetoxi-1-metil-imidazol, 1-(3-amino-propil)-2,4,5-tributil-imidazol, 1-(2-amino-etyl)-



-4-hexil-imidazol, 1-(4-amino-butil)-2,5-dimetil-imidazol, 1-(3-amino-propil)-2-etil-4-metil-imidazol, 1-(3-amino-propil)-imidazol és/vagy 1-(3-amino-propil)-2-metil-imidazol, előnyösen 1,4-diaza-biciklo[2.2.2]oktán és/vagy imidazolok, kiváltképpen előnyösen az 1-(3-amino-propil)-imidazol, 1-(3-amino-propil)-2-metil-imidazol és/vagy 1,4 diazabicyclo[2.2.2]oktán. Az említett katalizátorok egyenként vagy keverékek formájában alkalmazhatók.

Segédanyagokként és/vagy adalékanyagokként például bontóanyagok, lángvédő anyagok, színezékek, töltőanyagok és/vagy erősítő anyagok használhatók.

Az eljárásban szokásos valamennyi komponenst, kivéve a poliizocianátot egy úgynevezett poliol-komponenshez keverni, és ezt a keveréket a poliizocianátokkal poliuretánná reagáltatni.

A poliuretánok előállítása az úgynevezett "one-shot" eljárással vagy a prepolimer eljárással végezhető. A poliuretán lágy habanyagok lehetnek tömbhabok vagy formázott habok.

Áttekintés a poliuretánok előállításához használt kiindulási anyagokról, valamint az ehhez alkalmazott eljárásokról megtalálható a szakirodalomban [például: Kunststoffhandbuch, Band 7 "Polyurethane", Carl-Hanser-Verlag München-Wien, 1. Auflage 1966, 2. Auflage 1983 und 3. Auflage 1993].

Meglepő módon azt találtuk, hogy a találmány szerinti poliéter-alkoholok a poliuretán-rendszerekben úgy viselkednek mint a hagyományos, alkáli-hidroxidokkal katalizált poliéter-alkoholok.

Azoknak a polioloznak a feldolgozhatósága, amelyek multifém-cianid-katalizátorokkal lettek előállítva, és amelyek nem tartalmaznak propilén-oxid végtömböt, elsősorban ezeknek a poli-



oloknak a felhasználásánál poliuretán lágy habanyagok előállításánál, főképpen a tömbpolimer lágy habanyagok előállításánál, igen korlátozott. Ezeknek a polioloznak a nagy reaktivitása nem teszi lehetővé repedésmentes és 100 %-ban nyíltcellás habanyagok, elsősorban tömbpolimer lágy habanyagok előállítását. A katalízis, elsősorban az ön-katalízis fokozása a hab előállításánál a repedésképződés csökkenését eredményezi, de egyidejűleg erősen csökken a habanyag nyíltcellás jellege, a habanyagok zsugorodnak. Ezek a polioloak tehát nem alkalmasak a tömbpolimer lágy habanyagok előállításához. Ezeket a hátrányokat a találmány szerinti poliéter-alkoholok alkalmazásával tökéletesen kiküszöböljük.

A találmányt az alábbi példákkal közelebbről szemléltetjük.

1. példa (összehasonlító)

A szintézist kitisztított és kiszárított, 10 literes keverőautoklávban végezzük. 50°C-on az autoklávra viszünk 211,6 g propoxilátot glicerinnél és propilén-oxidból, amelynek molekulatömege $M_w = 400$ g/mol, és az anyaghoz 0,8 g multifém-cianidkatalizátort adunk. Az edény tartalmát nitrogénnel inertté tesszük, és összesen 1,5 órán át vákuumban kezeljük. 125°C-on 3,5 bar nyomású nitrogént viszünk be, majd 5 óra 15 perc alatt beadagoljuk 2018,1 g propilén-oxid és 297,4 g etilén-oxid keveréket. Az elegyet további 30 percig keverjük, majd 105°C-on és 9 mbar nyomáson gáztalanítjuk. A poliéter-alkohol feldolgozását szűréssel végezzük. Az így kapott poliéter-alkohol a következő jellemzőkkel rendelkezik:

Hidroxilszám: 35,2 mg KOH/g;

Viszkozitás 25°C-on: 934 mPas;

Zn/Co tartalom: 3/6 ppm;

Primer hidroxicsoport tartalom: 10 % (meghatározva a BASF Schwarzheide PFO/A 00/22-28 vizsgálati szabvány szerint).

2. példa

A szintézist kitisztított és kiszárított 10 literes keverő-autoklávban végezzük. 50°C-on az autoklávba viszünk 437,9 g propolixezett glicerint, amelynek molekulatömege $M_w = 400$ g/mól, és az anyaghoz 1,5 g multifém-cianid-katalizátort adunk. Az edény tartalmát nitrogénnel inertté tesszük, és összesen 1,5 órán át 110°C-on vákuumban kezeljük. 125°C-on 3,5 bar nyomású nitrogént vezetünk be, majd ezt követően 2 óra 44 perc alatt beadagoljuk 3462,2 g propilén-oxid és 585,4 g etilén-oxid keverékét. 10 perc eltelte után beadagolunk még 487,8 g propilén-oxidot. Az elegyet további 30 percig 105°C-on keverjük, és 9 mbar nyomáson gáztalanítjuk. A poliéter-alkohol feldolgozását szűréssel végezzük. Az így előállított poliéter-alkohol a következő jellemzőkkel rendelkezik:

Hidroxilszám: 34,2 mg KOH/g;

Viszkozitás 25°C-on: 880 mPas;

Zn/Co tartalom: 4/9 ppm;

Primer hidroxicsoport tartalom: 5 % (meghatározva a BASF Schwarzheide PFO/A 00/22-28 vizsgálati szabvány szerint).

3. példa (összehasonlító)

A szintézist kitisztított és kiszárított 20 literes keverő-autoklávban végezzük. A keverőedénybe viszünk 2,0 kg propoxilezett glicerint, amelynek molekulatömege $M_w = 400$ g/mól, valamint

0,196 g propoxilezett etilén-glikolt, amelynek móltömege 250 g/mól, és a keverékhez adunk 19,2 g multifém-cianid-katalizátort. Az edény tartalmát nitrogénnel inertté tesszük, és összesen 1,5 órán át 110°C-on vákuumban kezeljük. 115°C-on 3,5 bar nyomású nitrogént vezetünk be, majd beadagolunk 3,5 óra alatt először 3,45 kg propilén-oxidot, és ezt követően 10,5 kg propilén-oxid és 1,87 kg etilén-oxid 12,37 kg keverékét. A reakcióelegyet további 0,6 órán át keverjük, és 115°C-on és 9 mbar nyomáson gáztalanítjuk. A poliéter-alkohol feldolgozását szűréssel végezzük. Az előállított poliéter-alkohol a következő jellemzőkkel rendelkezik:

Hidroxilszám: 47,4 mg KOH/g;

Viszkozitás 25°C-on: 536 mPas;

Zn/Co tartalom: 4/9 ppm;

Primer hidroxicsoport tartalom: 10 % (meghatározva a BASF Schwarzheide PFO/A 00/22-28 vizsgálati szabvány szerint).

4. példa

A szintézist kitisztított és kiszárított 20 literes keverőautoklávban végezzük. A keverőedénybe viszünk 2,0 kg propoxilezett glicerint, amelynek molekulatömege $M_w = 400$, valamint 0,196 g propoxilezett etilén-glikolt, amelynek móltömege 250 g/mól, és az elegyhez adunk 19 g multifém-cianid-katalizátort. Az edény tartalmát nitrogénnel inertté tesszük, és összesen 1,5 órán át 110°C-on vákuumban kezeljük. 115°C-on bevezetünk 3,5 bar nyomású nitrogént, majd 3,5 óra alatt először 3,45 kg propilén-oxidot, majd 10,2 kg propilén-oxid és 1,9 kg etilén-oxid 12,1 kg keverékét beadagoljuk. Ezután 2,0 kg propilén-oxidot addicionálunk az



anyagra. A reakcióelegyet további 0,6 órán át keverjük, és 115°C-on és 9 mbar nyomáson gáztalanítjuk. A termék feldolgozását szűréssel végezzük. Az előállított poliéter-alkohol a következő jellemzőkkel rendelkezik:

Hidroxilszám: 47,4 mg KOH/g;

Viszkozitás 25°C-on: 578 mPas;

Zn/Co tartalom: 22/55 ppm;

Primer hidroxicsoport tartalom: 5 % (meghatározva a BASF Schwarzheide PFO/A 00/22-28 vizsgálati szabvány szerint).

A primer hdiroxicsoportok meghatározásához a poliéter-alkohol hidroxicsoportjait triklór-acetil-izocianáttal deriváljuk, és ezt a reakcióterméket NMR-spektroszkópiával mérjük. A mérést Bruchner DPX 250 típusú NMR-spektrométerrel végezzük. A mérésnél a primer és szekunder hidroxicsoportok különböző csúcsokat mutatnak.

1. táblázat

Példa		5. összehasonlító példa	6. összehasonlító példa	7. példa	8. példa	9. példa
A komponens	OH-szám [mgKOH/g]	mennyiség [g]	mennyiség [g]	mennyiség [g]	mennyiség [g]	mennyiség [g]
Poliol A	48,3	1000	1000			
Poliol B	47,2			1000	1000	1000
Víz	6233	38	38	38	38	38
BF 2370	0	10	10	10	10	10
N 201 : N206 – 3:1	526	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2
K 29	0	2,0	2,5	2,0	2,5	3,4
Összeg		1053,2	1053,7	1053,2	1053,7	1054,6
B-Komponens	NCO [%]	mennyiség [g]	mennyiség [g]	mennyiség [g]	mennyiség [g]	mennyiség [g]
Lupranat° T80 A	48,3	489,1	489,1	487,1	487,1	487,1
Index		110	110	110	110	110
Vizsgálati adatok	Egység					
Startidő	[s]	9	9	9	9	9
Kötési idő	[s]	65	65	65	70	65
Emelkedési idő	[s]	70	70	70	75	70
Emelkedési magasság	[mm]	275	280	280	280	280
Emelkedési magasság 5 perc után	[mm]	270	275	275	275	275
Nyers sűrűség	[kg/m³]	24,6	24,0	24,7	24,5	24,2
Duzzadási keménység 40°C-on	[kPa]	X	X	3,8	3,9	4,1
Szakítószilárdság	[kPa]	X	X	67	71	78
Nyúlás	[%]	X	X	128	124	120



Példa		5. összehasonlító példa	6. összehasonlító példa	7. példa	8. példa	9. példa
Nyomóalakváltozási maradék 50 %-nál	[%]	X	X	2,4	2,5	2,7
Visszapattanási rugalmasság	[N]	X	X	47	49	49
Benyomódási keménység	[%]	X	X	200	221	230
Légáteresztőképesség	[mmWs]	10	10	10	10	30
Külalak		Repedések	Repedések	Homogén, finomcellás habanyag	Homogén, finomcellás habanyag	Homogén, finomcellás habanyag

X = az értékek nem voltak meghatározhatók

5-7. példa

A poliizocianát-poliaddíciós-termék előállítására.

Az 1. táblázatban felsorolt kiindulási anyagokat - kivéve a Lupranat® T80A izocianátot (BASF Aktiengesellschaft) - intenzíven összekeverjük. Ezután a reakciókeverékhez keverés közben hozzáadjuk a Lupranat T80A izocianátot és a reakciókeveréket nyitott formába (400 x 400 x 400 mm) öntjük, ahol az poliuretán habanyagga habosodik. A habképződéshez szükséges értékeket, valamint az előállított poliuretánhabok jellemzőit az 1. táblázat szemlélteti.

Poliol A: poliéter-alkohol, a 3. példa szerint;

Poliol B: poliéter-alkohol, a 4. példa szerint;

Lupragen® N201: 1,4-diazabicyclo[2.2.2]oktán (33 %) dipropilén-
glikolban (67 %) (BASF Aktiengesellschaft);

Lupragen® N206: bisz[(2-dimetil-amino)-etil]-éter (70 %) di-
propilén-
glikolban (30 %) (BASF Aktiengesellschaft);

Kosmus® 29: az etil-hexánsav ón(II)-sója (Goldschmidt AG);

Tegostab® BF 2370: szilikonstabilizátor (Goldschmidt AG);

Lupranat® T80 2,4- és 2,6-toluilén-diizocianát keverék (BASF Aktiengesellschaft).

Vizsgálati módszerek	Vizsgálati szabvány
Nyers sűrűség	DIN 53420
Szakítási próba	DIN 53571
- Szakítószilárdság	
- Nyúlás	
Nyomó alakváltozási maradék	DIN 53572

Visszapattanási rugalmasság	DIN 53573
Benyomódási keménység	DIN 53576
Duzzadási keménység 40°C-on	DIN 53577

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás poliéter-alkoholok előállítására etilén-oxid és propilén-oxid katalitikus addicionálásával H-funkciós kiindulási anyagokra, azzal jellemezve, hogy katalizátorként legalább egy multifém-cianid-vegyületet alkalmazunk, és a lánc végére egy, a molekulában legalább három szénatomot tartalmazó alkilén-oxid tömböt addicionálunk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a molekulában legalább három szénatomot tartalmazó alkilén-oxid tömböt a poliéter-alkohol összes tömegére számítva 2-50 tömeg % mennyiségben addicionáljuk.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a molekulában legalább három szénatomot tartalmazó alkilén-oxid tömböt a poliéter-alkohol összes tömegére számítva 2-20 tömeg % mennyiségben addicionáljuk.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a molekulában legalább három szénatomot tartalmazó alkilén-oxid tömböt a poliéter-alkohol összes tömegére számítva 5-15 tömeg % mennyiségben addicionáljuk.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a molekulában legalább három szénatomot tartalmazó alkilén-oxidként propilén-oxidot alkalmazunk.

6. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a poliéter-alkoholban az összes hidroxicsoporra számítva legalább 80 % szekunder hidroxicsoport tartalmat biztosítunk.

7. Az 1. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy a poliéter-alkoholban az összes hidroxicsoporra számítva leg-

alább 90 % szekunder hidroxicsoport-tartalmat biztosítunk.

8. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a poliéter-alkoholban az összes hidroxicsoportra számítva legalább 95 % szekunder hidroxicsoport-tartalmat biztosítunk.

9. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a kiindulási anyagra először egy tömb propilén-oxid egységet, majd egy etilén-oxid/propilén-oxid keveréket, és ezt követően a lánc végére egy tömb propilén-oxid egységet addíciónálunk.

10. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az etilén-oxid/propilén-oxid keverékben az adagolás folyamán csökkentjük az etilén-oxid részarányát, míg az adagolás végén tiszta propilén-oxidot adagolunk be.

11. Az 1-10. igénypontok bármelyike szerint előállítható poliéter-alkoholok.

12. Eljárás poliuretánok előállítására poliizocianátok és legalább két, az izocianátcsoportokkal reaktív hidrogénatomot tartalmazó vegyületek reagáltatásával, azzal jellemezve, hogy az izocianátcsoportokkal reaktív legalább két hidrogénatomot tartalmazó vegyületekként legalább egy, 11. igénypont szerinti poliéter-alkoholt alkalmazunk.

13. A 11. igénypont szerinti poliéter-alkoholok alkalmazása poliuretánok előállítására.

14. A 12. igénypont szerint előállítható poliuretánok, elsősorban poliuretán lágy habanyagok.

A meghatalmazott:

Bojz uis
pim

Handwritten signature and official stamp.