

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

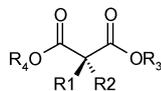
(11) **034763**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- | | |
|---|--|
| <p>(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.03.18</p> <p>(21) Номер заявки
201890076</p> <p>(22) Дата подачи заявки
2016.06.16</p> | <p>(51) Int. Cl. C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)
C08J 9/08 (2006.01)
C08J 9/14 (2006.01)
C08G 18/09 (2006.01)
C08K 5/11 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)</p> |
|---|--|

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЖЁСТКИХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ИЛИ ПОЛИИЗОЦИАНУРАТНЫХ ПЕНОПЛАСТОВ**

- | | |
|--|--|
| <p>(31) 15172672.6</p> <p>(32) 2015.06.18</p> <p>(33) EP</p> <p>(43) 2018.07.31</p> <p>(86) PCT/EP2016/063853</p> <p>(87) WO 2016/202912 2016.12.22</p> <p>(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
БАСФ СЕ (DE)</p> <p>(72) Изобретатель:
Гискер Кристианэ, Эльбинг Марк,
Крогманн Ёрг, Лакс Патрик (DE)</p> | <p>(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)</p> <p>(56) JP-A-2005264082
DE-A1-19926312
US-A-3781235
JP-A-2004083847
US-A-4273179
US-A-6136876
EP-A2-0716112
WO-A1-9518839
DE-A1-2034538</p> |
|--|--|

- (57) Изобретение касается способа получения жесткого полиуретанового или полиизоциануратного пенопласта, включающего этапы превращения а) по меньшей мере одного полиизоцианата и б) полиольной композиции (ПК), причем полиольная композиция (ПК) содержит по меньшей мере одно соединение по меньшей мере с двумя изоцианатреактивными атомами водорода и по меньшей мере одно соединение (I), выбранное из группы, состоящей из диэфиров дикарбоновых кислот общей формулы



причем R1 и R2 независимо друг от друга означают H или алкильный остаток с 1-6 C-атомами; и R3 и R4 независимо друг от друга означают алкильный остаток с 1-18 C-атомами, и причем во время превращения используют по меньшей мере один порообразователь, представляющий собой воду или воду в смеси с дополнительным физическим или химическим порообразователем, причем дополнительный порообразователь выбирают из группы, состоящей из пропана, н-бутана, изо- и циклобутана, н-, изо- и циклопентана, циклогенсана, диметилового эфира, метилэтилового эфира, метилбутилового эфира, метилового эфира муравьиной кислоты, ацетона, 1,3,3,3-тетрафторпропена, 1,1,1,2,3-пентафторпропена, 1,1,1,4,4-гексафторбутена и 1-хлор-3,3,3-трифторпропена, и воду используют в количестве от 1 до 10 мас.% из расчета на массу полиольной композиции (ПК), если вода является единственным порообразователем, или воду используют в количестве от 0,1 до 5,0 мас.% из расчета на массу полиольной композиции (ПК), если воду используют в комбинации с дополнительным порообразователем. Кроме того, настоящее изобретение касается жесткого полиуретанового или полиизоциануратного пенопласта, полученного указанным способом, его применения в качестве изоляционного материала или для получения изоляционных материалов, а также настоящее изобретение касается изоляционного материала. Кроме того, настоящее изобретение касается полиольной композиции (ПК) и ее применения для получения жестких полиуретановых или полиизоциануратных пенопластов.

034763
B1

034763
B1

Настоящее изобретение касается способа получения жесткого полиуретанового или полиизоциануратного пенопласта, включающего этапы превращения по меньшей мере одного полиизоцианата и одной полиольной композиции (ПК). Далее настоящее изобретение касается жесткого полиуретанового или полиизоциануратного пенопласта, полученного таким способом, его применения в качестве изоляционного материала или для получения изоляционных материалов, а также изобретение касается изоляционного материала. Кроме того, настоящее изобретение касается полиольной композиции (ПК) и ее применения для получения жестких полиуретановых или полиизоциануратных пенопластов.

Полиуретановые и жесткие полиизоциануратные пенопласты давно известны и применяются главным образом для тепло- и холодоизоляции, например, в холодильном оборудовании, в бойлерах, в трубах систем централизованного теплоснабжения или в строительстве, например в сэндвич-панелях.

Их получают чаще всего превращением полиизоцианатов соединениями по меньшей мере с двумя изоцианатреактивными атомами водорода в присутствии катализаторов, порообразователей, а также вспомогательных веществ и/или добавок.

Важными требованиями к жестким полиуретановым пенопластам являются низкая теплопроводность, хорошая текучесть, удовлетворительное склеивание пены со слоями покрытия и хорошие механические свойства.

Особенно у полиуретановых жестких пенопластов, которые получают с применением воды в качестве порообразователя, склеивание пенопластов часто является недостаточным. US 5798533 описывает применение особых катализаторов для улучшения склеивания чистых жестких пенопластов, содержащих воду в качестве порообразователя, для улучшения склеивания с полистиролом или ABS для использования в холодильных установках. Однако это может оказывать отрицательное воздействие на текучесть и механические свойства пенопластов. WO 2004/009667 описывает применение графтполиолов в системах чистых жестких пенопластов, содержащих воду в качестве порообразователя, для уменьшения хрупкости пены, а также для улучшения склеивания с другими веществами. Однако графтполиолы являются дорогими и часто несовместимы с компонентами полиуретановой системы. EP 1806374 описывает полиуретановые жесткие пенопласты для холодильных установок с улучшенным склеиванием благодаря применению алкоксилированных моноаминов, как например, анилина. Однако эти соединения могут оказывать отрицательное воздействие на технологические свойства пенопластов.

Полиуретановые жесткие пенопласты, которые полностью или почти полностью используют воду в качестве порообразователя, обнаруживают улучшенную адгезию, если пенная система содержит касторовое масло и соединение, выбранное из группы, содержащей алкиленкарбонаты, амиды углекислоты и пирролидоны.

US 2008051481 описывает огнеупорные жесткие полиуретановые пенопласты, которые были получены с применением галогенированных, особенно бромированных полиолов. В качестве порообразователя предпочтительно применяют физические порообразователи, при необходимости с добавлением воды в качестве дополнительного агента вспенивания. Для улучшения адгезии этих веществ описывают применение веществ, повышающее прочность сцепления (промоторов адгезии). Наряду с рядом других веществ также предлагают использовать пропиленкарбонат или касторовое масло.

Описанные в US 2008051481 галогенированные огнезащитные средства, однако, не подходят для использования в холодильных установках.

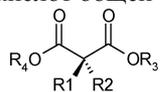
WO 2011/039082 A1 описывает полиуретановые жесткие пенопласты, которые полностью или почти полностью используют воду в качестве порообразователя, обнаруживают улучшенную адгезию, если пенная система содержит касторовое масло и соединение, выбранное из группы, содержащей алкиленкарбонаты, амиды углекислоты и пирролидоны. В этих системах получают очень хорошую адгезию. Но композиции не подходят для долгого хранения, так как может начаться распад применяемых веществ, что может привести к выделению газа.

Поэтому задачей данного изобретения было изготовление жестких полиуретановых или полиизоциануратных пенопластов, которые обнаруживают хорошую адгезию, или способа их получения. Другой задачей данного изобретения было изготовление жестких полиуретановых и полиизоциануратных пенопластов, которые могут быть получены из компонентов со стабильными фазами, или способ их получения. Другой задачей, лежащей в основе данного изобретения, было уменьшение количества применяемых органических карбонатов в полиольной композиции.

Эту задачу согласно изобретению решают с помощью способа получения жесткого полиуретанового или полиизоциануратного пенопласта, включающего этапы превращения

- a) по меньшей мере одного полиизоцианата и
- b) полиольной композиции (ПК),

причем полиольная композиция (ПК) содержит по меньшей мере одно соединение по меньшей мере с двумя изоцианатреактивными атомами водорода и по меньшей мере одно соединение (I), выбранное из группы, состоящей из диэфиров дикарбоновых кислот общей формулы

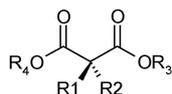


причем R1 и R2 независимо друг от друга означают H или алкильный остаток с 1-6 C-атомами; и R3 и R4 независимо друг от друга означают алкильный остаток с 1-18 C-атомами, и

причем во время превращения используют по меньшей мере один порообразователь, представляющий собой воду или воду в смеси с дополнительным физическим или химическим порообразователем, причем дополнительный порообразователь выбирают из группы, состоящей из пропана, н-бутана, изо- и циклобутана, н-, изо- и циклопентана, циклогенсана, диметилового эфира, метилэтилового эфира, метилбутилового эфира, метилового эфира муравьиной кислоты, ацетона, 1,3,3,3-тетрафторпропена, 1,1,1,2,3-пentaфторпропена, 1,1,1,4,4,4-гексафторбутена и 1-хлор-3,3,3-трифторпропена, и воду используют в количестве от 1 до 10 мас.% из расчета на массу полиольной композиции (ПК), если вода является единственным порообразователем, или воду используют в количестве от 0,1 до 5,0 мас.% из расчета на массу полиольной композиции (ПК), если воду используют в комбинации с дополнительным порообразователем.

Неожиданно было обнаружено, что с помощью способа согласно изобретению получают жесткие полиуретановые и полиизоциануратные пенопласты, которые обнаруживают хорошую адгезию, и в то же время применяемые компоненты имеют хорошую стабильность при хранении. Далее с помощью способа согласно изобретению можно уменьшить применяемое количество органических карбонатов. Полиольная композиция (ПК) согласно изобретению содержит органические карбонаты в количестве 0-1 мас.%, например в количестве 0,01-0,75 мас.%, более предпочтительно в количестве 0,01-0,5 мас.%. Согласно изобретению полиольная композиция также может не содержать органических карбонатов, например может не содержать алкиленкарбонатов.

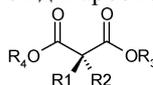
Полиольная композиция (ПК) содержит по меньшей мере одно соединение по меньшей мере с двумя изоцианатреактивными атомами водорода и по меньшей мере одно соединение (I), как упоминалось ранее. Предпочтительно соединение (I) выбрано из группы, состоящей из диэфиров дикарбоновой кислоты общей формулы



причем R1 и R2 независимо друг от друга означают H или алкильный остаток с 1-6 C-атомами; и R3 и R4 независимо друг от друга означают алкильный остаток с 1-18 C-атомами.

Далее предпочтительно остатки R1 и R2 означают H, и остатки R3 и R4 независимо друг от друга означают алкильный остаток с 1-6 C-атомами, более предпочтительно означают алкильный остаток с 1-2 C-атомами. Особенно предпочтительно соединение (I) выбрано из диэфиров малоновой кислоты. Более предпочтительно в рамках данного изобретения диэфиры малоновой кислоты выбраны из группы, состоящей из диметилового эфира малоновой кислоты, диэтилового эфира малоновой кислоты, дипропилового эфира малоновой кислоты, дибутилового эфира малоновой кислоты, дипентилового эфира малоновой кислоты, дигексилового эфира малоновой кислоты, метилэтилового эфира малоновой кислоты, метилпропилового эфира малоновой кислоты, метилбутилового эфира малоновой кислоты, метилпентилового эфира малоновой кислоты, метилгексилового эфира малоновой кислоты, этилпропилового эфира малоновой кислоты, этилбутилового эфира малоновой кислоты, этилпентилового эфира малоновой кислоты, этилгексилового эфира малоновой кислоты, пропилбутилового эфира малоновой кислоты, пропилпентилового эфира малоновой кислоты, пропилгексилового эфира малоновой кислоты, бутилпентилового эфира малоновой кислоты, бутилгексилового эфира малоновой кислоты и пентилгексилового эфира малоновой кислоты, наиболее предпочтительно выбраны из группы, состоящей из диметилового эфира малоновой кислоты, диэтилового эфира малоновой кислоты, дипропилового эфира малоновой кислоты, дибутилового эфира малоновой кислоты, дипентилового эфира малоновой кислоты, дигексилового эфира малоновой кислоты, метилэтилового эфира малоновой кислоты.

В соответствии с этим настоящее изобретение согласно другой форме выполнения также касается способа получения жестких полиуретановых или полиизоциануратных полиуретанов, содержащего превращение по меньшей мере одного полиизоцианурата и полиольной композиции (ПК), причем соединение (I) выбрано из группы, состоящей из диэфиров дикарбоновой кислоты общей формулы



причем R1 и R2 независимо друг от друга означают H или алкильный остаток с 1-6 C-атомами; и R3 и R4 независимо друг от друга означают алкильный остаток с 1-18 C-атомами.

В соответствии с этим настоящее изобретение согласно другой форме выполнения также касается способа получения жестких полиуретановых или полиизоциануратных полиуретанов, содержащего превращение по меньшей мере одного полиизоцианурата и полиольной композиции (ПК), причем соединение (I) выбрано из группы, состоящей из диэфиров малоновой кислоты.

В соответствии с этим настоящее изобретение согласно другой форме выполнения также касается способа получения жестких полиуретановых или полиизоциануратных полиуретанов, содержащего пре-

вращение по меньшей мере одного полиизоцианурата и полиольной композиции (ПК), причем соединение (I) выбрано из группы, состоящей из диметилового эфира малоновой кислоты, диэтилового эфира малоновой кислоты, дипропилового эфира малоновой кислоты, дибутилового эфира малоновой кислоты, дипентилового эфира малоновой кислоты, дигексилового эфира малоновой кислоты, метилэтилового эфира малоновой кислоты, метилпропилового эфира малоновой кислоты, метилбутилового эфира малоновой кислоты, метилпентилового эфира малоновой кислоты, метилгексилового эфира малоновой кислоты, этилпропилового эфира малоновой кислоты, этилбутилового эфира малоновой кислоты, этилпентилового эфира малоновой кислоты, этилгексилового эфира малоновой кислоты, пропилбутилового эфира малоновой кислоты, пропиленпентилового эфира малоновой кислоты, пропиленгексилового эфира малоновой кислоты, бутилпентилового эфира малоновой кислоты, бутилгексилового эфира малоновой кислоты и пентилгексилового эфира малоновой кислоты.

При этом в рамках данного соединения можно также применять смеси различных эфиров. В соответствии с этим полиольная композиция (ПК) также может содержать два или более соединений, выбранных из группы, состоящей из диэфиров дикарбоновых кислот с 2-18 C-атомами.

Соединение (I) можно применять в необходимом количестве, причем применяемое количество соединения (I) обычно составляет 0,5-10 мас.% из расчета на массу полиольной композиции (ПК), предпочтительно 1,0-7,5 мас.% из расчета на массу полиольной композиции (ПК), более предпочтительно 1,5-5,0 мас.% из расчета на массу полиольной композиции (ПК).

В соответствии с этим настоящее изобретение согласно другой форме выполнения также касается способа получения жестких полиуретановых или полиизоциануратных полиуретанов, содержащего превращение по меньшей мере одного полиизоцианурата и полиольной композиции (ПК), причем соединение (I) применяют в количестве 0,5-10 мас.% из расчета на массу полиольной композиции (ПК).

Полиольная композиция (ПК) также может содержать и другие соединения. Неожиданно оказалось, что можно получить хорошие свойства, если полиольная композиция (ПК) кроме соединения (I) содержит кислоту жирного ряда или эфир кислоты жирного ряда, как например, касторовое масло. При этом полиольная композиция также содержит смеси различных жирных кислот или эфиров жирных кислот. В рамках данного изобретения особенно подходят алифатические жирные кислоты с более чем 10, предпочтительно более чем с 12 C-атомами или сложные эфиры жирных кислот, например пальмитиновая, стеариновая, олеиновая, додекановая, тетрадекановая, эрукановая, линолевая, линоленовая, арахидоновая или рицинолевая кислота.

В соответствии с этим настоящее изобретение согласно другой форме выполнения также касается способа получения жестких полиуретановых или полиизоциануратных полиуретанов, содержащего превращение по меньшей мере одного полиизоцианурата и полиольной композиции (ПК), причем полиольная композиция (ПК) содержит по меньшей мере одну жирную кислоту или один сложный эфир жирной кислоты. Согласно предпочтительной форме выполнения настоящее изобретение касается способа получения жестких полиуретановых или полиизоциануратных полиуретанов, содержащего превращение по меньшей мере одного полиизоцианурата и полиольной композиции (ПК), причем полиольная композиция (ПК) содержит по меньшей мере касторовое масло.

Количество применяемой жирной кислоты или эфира кислоты жирного ряда, особенно применяемого касторового масла может варьироваться в широком диапазоне. Обычно применяемое количество жирной кислоты или эфиров жирных кислот, особенно количество применяемого касторового масла составляет 1-20 мас.% из расчета на массу полиольной композиции (ПК).

Касторовое масло также может быть химически модифицированным, особенно из-за присоединения алкиленоксидов. Однако предпочтительным является применение немодифицированного касторового масла.

В рамках данного изобретения предпочтительным является применение по меньшей мере одного порообразователя. Подходящие порообразователи известны специалисту.

В качестве порообразователя в рамках данного изобретения предпочтительно применяют воду, которая реагирует с изоцианатными группами с отщеплением диоксида углерода. При этом можно применять воду в качестве единственного порообразователя. Также можно применять воду в смеси с другими, особенно физическими порообразователями. Согласно изобретению также можно применять другие химические порообразователи, как например, муравьиную кислоту.

В комбинации с водой особенно можно использовать физические порообразователи. При этом речь идет об инертных по отношению к применяемым компонентам соединениях, которые преимущественно являются жидкими при комнатной температуре и испаряются в условиях уретановой реакции. Предпочтительно температура кипения этих соединений является менее 50°C. К физическим вспенивателям также относят соединения, которые при комнатной температуре являются газообразными, их помещают в применяемые компоненты под давлением или растворяют в них, например, двуокись углерода, низкокипящие алканы и фторалканы или также галогеновые алкены. Вспениватели чаще всего выбраны из группы, содержащей алканы и/или циклоалканы по меньшей мере с 4 атомами углерода, диалкиловые эфиры, сложные эфиры, кетоны, ацетали, фторалканы с 1-8 атомами углерода и тетраалкилсиланы с 1-3 атомами углерода в алкильной цепи, особенно тетраметилсилан. Например, должны быть названы пропан, н-

бутан, изо- и циклобутан, н-, изо- и циклопентан, циклогексан, диметиловый эфир, метилэтиловый эфир, метилбутиловый эфир, метиловый эфир муравьиной кислоты, ацетон, а также фторалканы, как трифторметан, дифторметан, 1,3,3,3-тетрафторпропен, 1,1,1,3,3-пентафторбутан, 1,1,1,3,3-пентафторпропан, 1,1,1,2-тетрафторэтан, 1,1,1,2,3-пентафторпропен, 1,1,1,4,4,4-гексафторбутен, 1-хлор-3,3,3-трифторпропен, дифторэтан и гептафторпропан. Названные физические вспениватели можно применять отдельно или в любой смеси друг с другом. В рамках данного изобретения можно применять цис- или транс-изомеры или также смеси различных изомеров.

Если используют воду в качестве единственного порообразователя, то ее обычно применяют в количестве 1-10 мас.% из расчета на массу полиольной композиции (ПК), например в количестве 2,5-7,5 мас.%, более предпочтительно в количестве 3,5-6,5 мас.% соответственно из расчета на массу полиольной композиции (ПК).

В соответствии с этим настоящее изобретение согласно другой форме выполнения также касается способа получения жестких полиуретановых или полиизоциануратных полиуретанов, содержащего превращение по меньшей мере одного полиизоцианурата и полиольной композиции (ПК), причем в качестве порообразователя применяют воду в количестве 0,1-10 мас.% из расчета на массу полиольной композиции (ПК).

Если воду применяют в комбинации с другим порообразователем, то применяемое количество необходимо согласовать с водой. Если применяют воду в комбинации с химическим или физическим порообразователем, то применяемое количество воды обычно составляет 0,1-5,0 мас.%, более предпочтительно 0,3-4,0 мас.% из расчета на общую массу полиольной композиции (ПК).

Применяемое количество физического порообразователя может варьироваться в широком диапазоне.

Согласно изобретению применяют по меньшей мере один полиизоцианат. Принципиально можно применять все подходящие полиизоцианаты. В качестве органических полиизоцианатов особенно принимают во внимание все известные органические ди- и полиизоцианаты, предпочтительно ароматические многовалентные изоцианаты.

В качестве отдельных примеров должны быть названы 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианат (TDI) и соответствующие смеси изомеров, 4,4'-, 2,4'- и 2,2'-дифенилметандиизоцианат (MDI) и соответствующие смеси изомеров, смеси из 4,4'- и 2,4'-дифенилметандиизоцианатов и особенно при получении жестких полиуретановых пенопластов смеси из 4,4'-, 2,4'- и 2,2'-дифенилметандиизоцианатов и полифенилполиметилена-полиизоцианатов (неочищенный-MDI) и смеси из неочищенного-MDI и толуилендиизоцианатов. Органические ди- и полиизоцианаты можно применять отдельно или в виде смесей. Также часто применяют так называемые модифицированные многовалентные изоцианаты, т.е. продукты, которые получены с помощью химического превращения органических ди- и/или полиизоцианатов. В качестве примеров необходимо назвать ди- и/или полиизоцианаты, содержащие уретдионовые, карбаматные, изоциануратные, карбодимидные, аллофанатные и/или уретановые группы. Модифицированные полиизоцианаты при необходимости можно смешивать друг с другом или с немодифицированными органическими полиизоцианатами, как например, 2,4'-, 4,4'-дифенилметан-диизоцианатом, неочищенным-MDI, 2,4- и/или 2,6-толуилендиизоцианатом.

Кроме того, также можно использовать продукты замещения многовалентных изоцианатов с многовалентными полиолами, а также их смеси с другими ди- и полиизоцианатами.

Особенно подходящим органическим полиизоцианатом является неочищенный-MDI, особенно с содержанием NCO 29-33 мас.% и вязкостью при 25°C 150-1000 мПас.

Полимерная композиция (ПК) содержит по меньшей мере одно соединение по меньшей мере с двумя изоциануратреактивными водородными группами. Подходящими соединениями являются, например, соединения с OH- или NH-группами.

В качестве соединений по меньшей мере с двумя изоциануратреактивными водородными группами принимают во внимание соединения, которые содержат по меньшей мере две реактивные группы, предпочтительно OH-группы, особенно полиэфирные спирты и/или спирты сложных полиэфиров с гидроксильным числом 25-800 мг КОН/г.

Применяемые полиэфирполиолы получают чаще всего конденсацией полифункциональных спиртов, предпочтительно диоленов с 2-12 атомами углерода, предпочтительно 2-6 атомами углерода, с полифункциональными карбоновыми кислотами с 2-12 атомами углерода, например янтарной, глутаровой, адипиновой, пробковой, азелаиновой, себаиновой, декандикарбоновой, малеиновой, фумаровой и предпочтительно фталевой, изофталевой, терефталевой кислотами и изомерами нафталиндикарбоновых кислот.

Применяемые спирты сложных полиэфиров обычно обладают функциональностью 1,5-4.

Также особенно используют полиэфирные спирты, которые получают известными способами, например анионной полимеризацией алкиленоксидов N-функциональных исходных веществ в присутствии катализаторов, предпочтительно гидроксидов щелочных металлов или двойных металлоцианидных катализаторов (ДМЦ-катализаторов).

В качестве алкиленоксидов применяют преимущественно этиленоксид или пропиленоксид, а также

тетрагидрофуран, различные бутиленоксиды, стиролоксиды, предпочтительно 1,2-пропиленоксид. Алкиленоксиды можно применять отдельно, чередовать друг с другом или использовать в виде смеси.

Особенно в качестве исходных веществ применяют соединения по меньшей мере с 2, предпочтительно 2-8 гидроксильными группами или по меньшей мере с одной первичной аминогруппой в молекуле. В качестве исходных веществ по меньшей мере с 2, предпочтительно 2-8 гидроксильными группами в молекуле предпочтительно применяют триметилпропан, глицерин, пентаэритрит, сахарные соединения, как например, глюкоза, сорбит, маннит и сахароза, многовалентные фенолы, резолю, как например, олигомерные продукты конденсации из фенола и формальдегида и конденсаты Манниха из фенолов, формальдегида и диалканоламинов, а также меламина.

В качестве исходных веществ по меньшей мере с одной первичной аминогруппой в молекуле предпочтительно применяют ароматические ди- и/или полиамины, например фенилендиамины, и 4,4'-, 2,4'- и 2,2'-диаминодифенилметан, а также алифатические ди- и полиамины, как этилендиамин. Также подходят этаноламин или толуолдиамин.

Полиэфирполиолы обладают функциональностью предпочтительно 2-8 и гидроксильным числом предпочтительно 25-800 мг КОН/г и особенно предпочтительно 150-570 мг КОН/г.

Согласно изобретению полиольная композиция (ПК) также может содержать два или более соединения по меньшей мере с двумя изоцианатреактивными атомами водорода.

В предпочтительной форме выполнения способа согласно изобретению полиольная композиция (ПК) содержит по меньшей мере один полиэфирный спирт (P1), который обнаруживает гидроксильным числом 350-600 мг КОН/г и функциональностью 3,5-5,5.

Полиэфирный спирт (P1) предпочтительно получают присоединением этиленоксида и/или пропиленоксида, предпочтительно пропиленоксида к Н-функциональным группам. В качестве исходных веществ предпочтительно применяют вышеназванные сахара, особенно сахарозу или сорбит. Обычно сахар превращают в присутствии так называемых состартеров, чаще всего при комнатной температуре жидких 2- или 3-функциональных спиртов, таких как глицерин, триметилпропан, этиленгликоль, пропиленгликоль, или воды с алкиленоксидами. В качестве катализаторов обычно применяют основные соединения, предпочтительно гидроксид калия, или амины.

Полиэфирный спирт (P1) предпочтительно применяют в количестве 35-55 мас.% из расчета на массу компонента б). На этом этапе можно получить особенно хорошую адгезию, также при этом можно уменьшить хрупкость пены.

В другой предпочтительной форме выполнения компонент б) содержит по меньшей мере один полиэфирный спирт. При этом он означает 2- - 3-функциональный полиэфирный спирт с гидроксильным числом 150-450 мг КОН/г. В качестве исходных веществ предпочтительно применяют глицерин и/или триметилпропан и в качестве алкиленоксида применяют этиленоксид и/или пропиленоксид, особенно предпочтительно пропиленоксид. Компонент (P2) предпочтительно применяют в количестве 18-35 мас.% из расчета на массу компонента б). В предпочтительном варианте полиэфирный спирт (P2) означает 3-функциональный полиэфирный спирт с гидроксильным числом 150-420 мг КОН/г.

В особенно предпочтительной форме выполнения способа согласно изобретению в качестве компонента (P2) применяют по меньшей мере один полиэфирный спирт (P2a) и по меньшей мере один полиэфирный спирт (P2b).

Полиэфирный спирт (P2a) означает трехфункциональный, предпочтительно инициированный триметилпропаном полиэфирный спирт с гидроксильным числом 150-200 мг КОН/г.

Полиэфирный спирт (P2b) означает трехфункциональный, предпочтительно инициированный глицерином полиэфирный спирт с гидроксильным числом 350-420 мг КОН/г.

С помощью применения полиэфирных спиртов (P2) можно улучшить фазовую стабильность полиольных компонентов.

К соединениям по меньшей мере с двумя реактивными по сравнению с изоцианатом атомами водорода также при необходимости относятся соединения с удлинителями цепи и с сеткообразующими веществами. Для модификации механических свойств можно добавлять дифункциональные вещества для удлинения цепи, три- и высокофункциональные вещества, образующие поперечные связи или при необходимости также их смеси. В качестве веществ для удлинения цепи и/или для образования поперечных связей предпочтительно используют алканоламины и особенно предпочтительно диолы и/или триолы с молекулярным весом менее 400, предпочтительно 60-300.

Вещество для удлинения цепи и/или для образования поперечных связей их смеси используют в количестве 1-20 мас.%, предпочтительно 2-5 мас.% относительно полиольных компонентов.

Получение жестких пенопластов обычно проводят в присутствии порообразователей, катализаторов и стабилизаторов пены, а также при необходимости в присутствии других вспомогательных веществ и/или добавок, как например, огнезащитных средств.

В качестве катализаторов прежде всего применяют соединения, которые ускоряют реакцию изоцианатных групп с реактивными группами, содержащими изоцианатные группы. Такими катализаторами являются, например, основные амины, как вторичные алифатические амины, имидазолы, амидины, алканоламины, кислоты Льюиса или металлоорганические соединения, особенно на основе олова или висму-

та. Также можно применять системы катализаторов, состоящие из смеси различных катализаторов.

В качестве изоциануратных катализаторов обычно применяют карбоксилаты металлов, особенно формиат, октоноат или ацетат калия и их растворы. Катализаторы можно, если необходимо, применять отдельно или в любой смеси друг с другом.

В качестве вспомогательных компонентов и/или добавок применяют известные для этой цели вещества, например поверхностно-активные вещества, стабилизаторы пены, клеточные регуляторы, наполнители, пигменты, красители, антиоксиданты, средства, придающие устойчивость к гидролизу, антистатики, фунгицидные и бактериостатические средства.

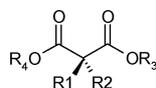
Более подробные сведения об исходных веществах, применяемых для проведения способа согласно изобретению, порообразователях, катализаторах, а также вспомогательных веществах и/или добавках находятся, например, в Справочнике синтетических материалов, т. 7, "Полиуретаны" Издательство Carl-Hanser-Verlag, Мюнхен 1-е изд., 1966, 2-е изд., 1983 и 3-е изд., 1993.

Для получения жестких пенопластов на основе аизоциануратов для превращения используют полиизоцианаты и соединения по меньшей мере с двумя изоцианатреактивными атомами водорода в таких количествах, чтобы изоцианатный индекс полиуретановых пенопластов составлял 80-500, предпочтительно 90-400, более предпочтительно 100-350, еще более предпочтительно 105-300, наиболее предпочтительно 110-200.

Особенно предпочтительно проводят работы двухкомпонентным способом и объединяют соединения по меньшей мере с двумя изоцианатреактивными атомами водорода вместе с порообразователями, стабилизаторами пены и огнезащитными средствами, а также катализаторами и вспомогательными средствами и добавками в один так называемый полиольный компонент, который также называют изоцианатным компонентом, и превращают его с полиизоцианатами или смесями из полиизоцианатов и при необходимости порообразователями.

Согласно другому аспекту настоящее изобретение также касается жесткого полиуретанового или полиизоциануратного пенопласта, который получен или может быть получен согласно ранее описанному способу.

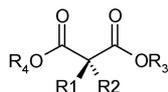
Настоящее изобретение также касается полиольной композиции (ПК), содержащей, по меньшей мере, одно соединение по меньшей мере с двумя изоцианатреактивными атомами водорода и по меньшей мере одно соединение (I), выбранное из группы, состоящей из диэфиров дикарбоновых кислот общей формулы



причем R1 и R2 независимо друг от друга означают H или алкильный остаток с 1-6 C-атомами; и R3 и R4 независимо друг от друга означают алкильный остаток с 1-18 C-атомами, и

причем полиольная композиция (ПК) содержит по меньшей мере один порообразователь, представляющий собой воду или воду в смеси с дополнительным физическим или химическим порообразователем, причем дополнительный порообразователь выбирается из группы, состоящей из пропана, н-бутана, изо- и циклобутана, н-, изо- и циклопентана, циклогенсана, диметилового эфира, метилэтилового эфира, метилбутилового эфира, метилового эфира муравьиной кислоты, ацетона, 1,3,3,3-тетрафторпропена, 1,1,1,2,3-пентафторпропена, 1,1,1,4,4,4-гексафторбутена и 1-хлор-3,3,3-трифторпропена, причем полиольная композиция содержит воду в количестве от 1 до 10 мас.% из расчета на массу полиольной композиции (ПК), если вода является единственным порообразователем, или содержит воду в количестве от 0,1 до 5,0 мас.% из расчета на массу полиольной композиции (ПК), если вода используется в комбинации с дополнительным порообразователем.

Далее настоящее изобретение касается применения полиольной композиции (ПК) для получения жесткого полиуретанового или полиизоциануратного пенопласта, причем полиольная композиция содержит по меньшей мере одно соединение по меньшей мере с двумя изоцианатреактивными атомами водорода и по меньшей мере одно соединение (I), выбранное из группы, состоящей из диэфиров дикарбоновых кислот общей формулы



причем R1 и R2 независимо друг от друга означают H или алкильный остаток с 1-6 C-атомами; и R3 и R4 независимо друг от друга означают алкильный остаток с 1-18 C-атомами, и

причем полиольная композиция (ПК) содержит по меньшей мере один порообразователь, представляющий собой воду или воду в смеси с дополнительным физическим или химическим порообразователем, причем дополнительный порообразователь выбирается из группы, состоящей из пропана, н-бутана, изо- и циклобутана, н-, изо- и циклопентана, циклогенсана, диметилового эфира, метилэтилового эфира, метилбутилового эфира, метилового эфира муравьиной кислоты, ацетона, 1,3,3,3-тетрафторпропена, 1,1,1,2,3-пентафторпропена, 1,1,1,4,4,4-гексафторбутена и 1-хлор-3,3,3-трифторпропена, причем поли-

ольная композиция содержит воду в количестве от 1 до 10 мас.% из расчета на массу полиольной композиции (ПК), если вода является единственным порообразователем, или содержит воду в количестве от 0,1 до 5,0 мас.% из расчета на массу полиольной композиции (ПК), если вода используется в комбинации с дополнительным порообразователем.

Далее настоящее изобретение также касается применения жесткого полиуретанового или полиизоциануратного пенопласта, как описывалось ранее, в качестве изоляционных материалов или для получения изоляционных материалов, предпочтительно изоляционных плит, сэндвич-элементов, емкостных водонагревателей, бойлеров, холодильного оборудования, изоляционных пен, холодильных установок или рефрижераторов.

Настоящее изобретение также касается изоляционного материала, выбранного из группы, состоящей из изоляционных плит, сэндвич-элементов, емкостных водонагревателей, бойлеров, холодильного оборудования, изоляционных пен, холодильных установок или рефрижераторов, которые в качестве изоляционного материала имеют жесткий полиуретановый или полиизоциануратный пенопласт.

С помощью способа согласно изобретению можно получить хорошую адгезию жестких полиуретановых или полиизоциануратных пенопластов, особенно тех, которые полностью или в большинстве имеют в своем составе воду. Далее можно получить хорошие механические свойства пенопластов и улучшить стабильность при хранении полиольных компонентов.

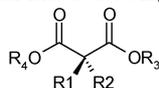
Другие формы выполнения данного изобретения представлены в пунктах и примерах. Очевидно ранее названные и озвученные ниже признаки предмета/способа/применений согласно изобретению могут относиться не только к указанным комбинациям, а также применимы и в других сочетаниях, не выходя при этом за рамки изобретения. Так, например, комбинация одного предпочтительного признака с одним более предпочтительным признаком или не описанного далее признака с более предпочтительным признаком и т.д. могут упоминаться неопределенно.

Далее описаны примерные формы выполнения данного изобретения, но изобретение не ограничивается ими. Весьма предпочтительно настоящее изобретение содержит такие формы выполнения, которые вытекают из указанных ниже действий и, таким образом, из комбинаций.

1. Способ получения жесткого полиуретанового или полиизоциануратного пенопласта, включающий этапы превращения:

- a) по меньшей мере одного полиизоцианата и
- b) полиольной композиции (ПК),

причем полиольная композиция (ПК) содержит по меньшей мере одно соединение по меньшей мере с двумя изоцианатреактивными атомами водорода и по меньшей мере одно соединение (I), выбранное из группы, состоящей из диэфиров дикарбоновых кислот общей формулы



причем R1 и R2 независимо друг от друга означают H или алкильный остаток с 1-6 C-атомами; и R3 и R4 независимо друг от друга означают алкильный остаток с 1-18 C-атомами, и

причем во время превращения используют по меньшей мере один порообразователь, представляющий собой воду или воду в смеси с дополнительным физическим или химическим порообразователем, причем дополнительный порообразователь выбирают из группы, состоящей из пропана, н-бутана, изо- и циклобутана, н-, изо- и циклопентана, циклогенсана, диметилового эфира, метилэтилового эфира, метилбутилового эфира, метилового эфира муравьиной кислоты, ацетона, 1,3,3,3-тетрафторпропена, 1,1,1,2,3-пентафторпропена, 1,1,1,4,4,4-гексафторбутена и 1-хлор-3,3,3-трифторпропена, и воду используют в количестве от 1 до 10 мас.% из расчета на массу полиольной композиции (ПК), если вода является единственным порообразователем, или воду используют в количестве от 0,1 до 5,0 мас.% из расчета на массу полиольной композиции (ПК), если воду используют в комбинации с дополнительным порообразователем.

2. Способ согласно форме выполнения 1, причем полиольная композиция (ПК) содержит по меньшей мере один порообразователь.

3. Способ согласно форме выполнения 1 или 2, причем соединение (I) выбирают из группы, состоящей из диэфиров малоновой кислоты.

4. Способ согласно одной из форм выполнения 1-3, причем соединение (I) выбирают из группы, состоящей из диметилового эфира малоновой кислоты, диэтилового эфира малоновой кислоты, дипропилового эфира малоновой кислоты, дибутилового эфира малоновой кислоты, дипентилового эфира малоновой кислоты, дигексилового эфира малоновой кислоты, метилэтилового эфира малоновой кислоты, метилпропилового эфира малоновой кислоты, метилбутилового эфира малоновой кислоты, метилпентилового эфира малоновой кислоты, метилгексилового эфира малоновой кислоты, этилпропилового эфира малоновой кислоты, этилбутилового эфира малоновой кислоты, этилпентилового эфира малоновой кислоты, этилгексилового эфира малоновой кислоты, пропилбутилового эфира малоновой кислоты, пропилпентилового эфира малоновой кислоты, пропилгексилового эфира малоновой кислоты, бутилпентилового эфира малоновой кислоты, бутилгексилового эфира малоновой кислоты пентилгексилового эфира

малоновой кислоты.

5. Способ согласно одной из форм выполнения 1-4, причем соединение (I) используют в количестве 0,5-10 мас.% из расчета на общую массу полиольной композиции (ПК).

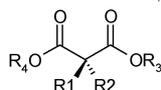
6. Способ согласно одной из форм выполнения 1-5, причем полиольная композиция (ПК) содержит по меньшей мере одну кислоту жирного ряда или один сложный эфир кислоты жирного ряда или их смеси.

7. Способ согласно одной из форм выполнения 1-6, причем полиольная композиция (ПК) дополнительно содержит касторовое масло.

8. Способ согласно одной из форм выполнения 1-7, причем в качестве порообразователя используют воду в количестве 0,1-10 мас.% из расчета на общую массу полиольной композиции (ПК).

9. Жесткий пенопласт, выбранный из полиуретанового или полиизоциануратного пенопласта, полученного способом по одной из форм выполнения 1-8.

10. Полиольная композиция (ПК), содержащая по меньшей мере одно соединение по меньшей мере с двумя изоцианатреактивными атомами водорода и по меньшей мере одно соединение (I), выбранное из группы, состоящей из диэфиров дикарбоновых кислот общей формулы

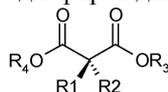


причем R1 и R2 независимо друг от друга означают H или алкильный остаток с 1-6 C-атомами; и

R3 и R4 независимо друг от друга означают алкильный остаток с 1-18 C-атомами, и

причем полиольная композиция (ПК) содержит по меньшей мере один порообразователь, представляющий собой воду или воду в смеси с дополнительным физическим или химическим порообразователем, причем дополнительный порообразователь выбирается из группы, состоящей из пропана, н-бутана, изо- и циклобутана, н-, изо- и циклопентана, циклогенсана, диметилового эфира, метилэтилового эфира, метилбутилового эфира, метилового эфира муравьиной кислоты, ацетона, 1,3,3,3-тетрафторпропена, 1,1,1,2,3-пентафторпропена, 1,1,1,4,4,4-гексафторбутена и 1-хлор-3,3,3-трифторпропена, причем полиольная композиция содержит воду в количестве от 1 до 10 мас.%, из расчета на массу полиольной композиции (ПК), если вода является единственным порообразователем, или содержит воду в количестве от 0,1 до 5,0 мас.% из расчета на массу полиольной композиции (ПК), если вода используется в комбинации с дополнительным порообразователем.

11. Применение полиольной композиции (ПК) для получения жестких полиуретановых или полиизоциануратных пенопластов, причем полиольная композиция содержит по меньшей мере одно соединение по меньшей мере с двумя изоцианатреактивными атомами водорода и по меньшей мере одно соединение (I), выбранное из группы, состоящей из диэфиров дикарбоновых кислот общей формулы



причем R1 и R2 независимо друг от друга означают H или алкильный остаток с 1-6 C-атомами; и

R3 и R4 независимо друг от друга означают алкильный остаток с 1-18 C-атомами, и

причем полиольная композиция (ПК) содержит по меньшей мере один порообразователь, представляющий собой воду или воду в смеси с дополнительным физическим или химическим порообразователем, причем дополнительный порообразователь выбирается из группы, состоящей из пропана, н-бутана, изо- и циклобутана, н-, изо- и циклопентана, циклогенсана, диметилового эфира, метилэтилового эфира, метилбутилового эфира, метилового эфира муравьиной кислоты, ацетона, 1,3,3,3-тетрафторпропена, 1,1,1,2,3-пентафторпропена, 1,1,1,4,4,4-гексафторбутена и 1-хлор-3,3,3-трифторпропена, причем полиольная композиция содержит воду в количестве от 1 до 10 мас.% из расчета на массу полиольной композиции (ПК), если вода является единственным порообразователем, или содержит воду в количестве от 0,1 до 5,0 мас.% из расчета на массу полиольной композиции (ПК), если вода используется в комбинации с дополнительным порообразователем.

12. Применение жесткого полиуретанового или полиизоциануратного пенопласта согласно п.9 в качестве изоляционных материалов или для получения изоляционных материалов, предпочтительно изоляционных плит, сэндвич-элементов, емкостных водонагревателей, бойлеров, холодильного оборудования, изоляционных пен, холодильных установок или рефрижераторов.

13. Изоляционный материал, выбранный из группы, состоящей из изоляционной плиты, сэндвич-элемента, емкостного водонагревателя, бойлера, холодильного оборудования, изоляционной пены, холодильной установки или рефрижератора, который содержит жесткий полиуретановый или полиизоциануратный пенопласт по п.9.

Следующие примеры служат для разъяснения данного изобретения, ни в коей мере не ограничивают предмет данного изобретения.

Примеры

1. Методы измерений.

1.1. Измерение адгезии.

Измерение адгезии полиуретанового жесткого пенопласта к металлическим поверхностям проводили с помощью опочной формы, выложенной покрытой алюминием бумагой размером 200×200×80 мм³ при формовочной температуре 35°C, если не указано иное. Пену нанесли на покрытую алюминием поверхность. После нанесения реакционной смеси форму закрыли и формовали испытуемые образцы, если не указано иное, в течение 7 мин. Затем на прилегающей ко дну формы покрытой алюминием стороне испытуемого образца нанесли царапины ножом с промежутком 6 см. Определение адгезии проводили, если не указано иное, через 3 мин после извлечения из формы, т.е. итого через 10 мин, с помощью машины для испытания на растяжение, причем бумагу с покрытием снимали со скоростью 100 мм/мин вертикально к плоскости формованного изделия через направляющий ролик и измеряли среднюю применяемую силу.

1.2. Определение фазовой стабильности полиольных компонентов.

Отдельные составные части полиольных компонентов интенсивно смешали вместе с порообразователем и затем в ванне с ультразвуком удалили пузырьки с воздухом и поместили на хранение в закрытые химические пробирки при комнатной температуре. Фазовая стабильность - это промежуток времени, во время которого смесь можно хранить при комнатной температуре, без образования помутнения или внешнего разделения фаз компонентов.

1.3. Определение хрупкости жестких пенопластов.

Хрупкость определяют в качественном отношении надавливанием на пену большим пальцем по краям. Хрупкая пена отличается необратимой деформацией пенопласта уже при незначительной деформации.

1.4. Определение предела прочности при сжатии.

Прочность при сжатии определяют в соответствии с DIN 53421/DIN EN ISO 604.

1.5. Определение стабильности размера (автоклав).

Из прямоугольного параллелепипеда, состоящего из пены, через 1 день после изготовления извлекли 18 равномерно расположенных по всей длине образцов. Испытуемые образцы имели примерный размер 5×5×4 см³. Точный объем определили с помощью погружения в ванну с водой. Затем с тел убрали тампонами капли и поместили на хранение на 10 мин при избыточном давлении 0,7 бар в автоклав. У каждого испытуемого образца снова определили объем и рассчитали среднее значение всего относительного уменьшения объема.

1.6. Исследование стабильности при хранении.

Полиольные компоненты хранили в течение 6 месяцев при комнатной температуре и/или 45°C. Образцы пены получили сразу после смешивания полиольных компонентов и определили адгезию при формовочной температуре 35 или 30°C. Через полгода снова изготовили образцы и проверили.

2. Применяемые вещества.

Полиол 1. Полиэфирный спирт на основе сорбитола и пропиленоксида с гидроксильным числом 490 мг КОН/г, вязкостью 23000 мПас при 25°C и функциональностью 5.

Полиол 2. Полиэфирный спирт на основе триметилпропана и пропиленоксида с гидроксильным числом 160 мг КОН/г, вязкостью 300 мПас при 25°C и функциональностью 3.

Полиол 3. Полиэфирный спирт на основе глицерина, этиленоксида и пропиленоксида с гидроксильным числом 160 мг КОН/г, вязкостью 250 мПас при 25°C и функциональностью 3.

Полиол 4. Полиэфирный спирт на основе глицерина и пропиленоксида с гидроксильным числом 400 мг КОН/г, вязкостью 400 мПас при 25°C и функциональностью 3.

Полиол 5. Касторовое масло с гидроксильным числом 160 мг КОН/г и вязкостью 1000 мПас при 20°C и функциональностью примерно 2,5.

Полиол 6. Спирт сложного полиэфира на основе фталевого ангидрида, олеиновой кислоты, диэтиленгликоля и моноэтиленгликоля с гидроксильным числом 210 мг КОН/г, вязкостью 2750 мПас при 25°C и функциональностью 1,75.

Полиол 7. Спирт сложного полиэфира на основе фталевого ангидрида, олеиновой кислоты, диэтиленгликоля и спирт сложного полиэфира на основе триметилпропана и этиленоксида с гидроксильным числом 610 мг КОН/г, вязкостью 640 мПас при 25°C и функциональностью 3,0. Спирт сложного полиэфира обнаруживает гидроксильное число 250 мг КОН/г, вязкость 1250 мПас при 25°C и функциональность 2,22.

Полиол 8. Полиэтиленгликоль с гидроксильным числом 188 мг КОН/г, вязкостью 46 мПас при 50°C и функциональностью 2.

Полиол 9. Спирт сложного полиэфира на основе фталевой кислоты, диэтиленгликоля и моноэтиленгликоля с гидроксильным числом 240 мг КОН/г, вязкостью 7500 мПас при 25°C и функциональностью 2.

Огнезащитное средство. Трис-(2-хлоризопрпил)фосфат с содержанием фосфора 9,5% и вязкостью 71 мПас при 25°C.

Стабилизатор 1: Tegostab B 8467® (Evonik).

Стабилизатор 2: Niaux Silicone® L 6900 (Momentive Performance Materials).

Аминный катализатор 1: диметилциклогексилламин.

Огнезащитное средство 2: Lupragen® N 600 (BASF SE).

Порообразователь: муравьиная кислота, 85%.

Катализатор 1: формиат калия, 40%/моноэтиленгликоль.

Катализатор 2: бис-(2-диметиламиноэтиловый) эфир, 20%/ дипропиленгликоль.

Катализатор 3: N-метил-бис-2-диметиламиноэтиламин, 26%/ полиэтиленгликоль с гидроксильным числом 250 мг КОН/г.

Изоцианат 1: Lupranat® M20 фирмы BASF SE, полимерный MDI с содержанием NCO=31,8% и вязкостью 210 мПас при 25°C.

Изоцианат 2: Lupranat® M50 фирмы BASF SE, полимерный MDI с содержанием NCO=31,5% и вязкостью 550 мПас при 25°C.

3. Общее описание испытаний.

3.1. Общее руководство по получению (вспененные вручную образцы).

Полиольные компоненты интенсивно смешивают с указанным количеством изоцианатного компонента с помощью лабораторной мешалки (миксера Vollrath) со скоростью перемешивания 1400 вращений в минуту в течение 10 с в чаше и вспенивают. Во время этого так называемого испытания в чаше определяют начало старта, время отверждения и время подъема, объемную плотность, а также так называемую хрупкость.

3.2. Общее описание испытания (испытание с использованием оборудования).

Из названных исходных материалов получили полиольный компонент. С помощью Puromaten® PU 30/80 IQ, работающего при высоком давлении (ООО Elastogran), с количеством выгружаемого материала 250 г/с смешали полиольный компонент с соответственно указанным количеством названного изоцианата. Реакционную смесь нанесли в пресс-форму с установленным температурным режимом, размером 2000×200×50 мм³ (в виде ланцета) и оставили там для вспенивания. Форму заранее выложили бумагой, которая с одной стороны покрыта алюминием. Пену нанесли на покрытую алюминием поверхность и затем закрыли форму.

Если не указано иное, то в форме устанавливают температуру 45°C, и через определенный промежуток времени извлекают изделия из пены. Избыток составляет, если не указано иное, 14,5%. Для всех других измерений, кроме определения адгезии, бумагу с покрытием удаляют.

(а) Определение времени старта и времени отверждения, а также свободную объемную плотность сердцевины:

В PE-мешок (диаметром примерно 30 см) поместили примерно 1000 г реакционной смеси. Время старта определили как промежуток времени между готовностью и началом расширения объема реакционной смеси. Время отверждения - это промежуток времени между готовностью и моментом, когда из волокон пены можно начать тянуть нити. Для определения свободной объемной плотности вспененной сердцевины после отверждения (через 24 ч) пенопласта из середины одинаковых образцов вырезают 5 образцов размером 60×60×60 мм³. Их взвешивают и определяют их объем погружением в ванну с водой. Исходя из их размера рассчитывают свободную объемную плотность сердцевины и рассчитывают среднее значение для образцов.

(b) Определение минимально допустимой плотности наполнения:

Минимально допустимой плотностью наполнения называют объемную плотность, при которой ланцетовидная форма является полностью заполненной. Для ее измерения в ланцетовидной форме получают образец из пены, который заполняет форму на 90-95% и экстраполирует 100%-ное заполнение. Индекс из минимально допустимой плотности наполнения и свободной объемной плотности сердцевины называют фактором текучести.

4. Примеры.

4.1. Согласно общему предписанию по получению под цифрой 3.1 превращают названные в табл. 1а и 1b полиольные компоненты с изоциануратом 1 (изоциануратный индекс 118).

Свойства полученных жестких пенопластов представлены в табл. 2а. Во время определения адгезии время извлечения из формы составило 7 мин. Измерение адгезии провели через последующие 3 мин, т.е. итого 10 мин.

Таблица 1а

Состав полиольного компонента

соединение	Пример					
	1 (V)	2	3	4	5	6
Полиол 1	36,900	36,900	36,900	36,900	36,900	36,900
Полиол 2	36,050	36,050	36,050	36,050	36,050	36,050
Полиол 4	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
N, N-диметилбензиламин	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500
Пропиленкарбонат	2,000	2,000				
Стабилизатор 2	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Полиол 5	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000
аминный катализатор 2	0,400	0,400	0,400	0,400	0,400	0,400
аминный катализатор 1	0,800	0,800	0,800	0,800	0,800	0,800
Вода	4,350	4,350	4,350	4,350	4,350	4,350
этилацетоацетат		2,000				
диэтилмалонат			2,000			
изопропилмириростат				2,000		
метилацетоацетат					2,000	
этилциннамат						2,000

Таблица 1б

Состав полиольного компонента

соединение	Пример				
	7	8	9	10	11
Полиол 1	36,900	36,900	36,900	36,900	36,900
Полиол 2	36,050	36,050	36,050	36,050	36,050
Полиол 4	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
N, N-диметилбензиламин	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500
Пропиленкарбонат					
Стабилизатор 2	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Полиол 5	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000
аминный катализатор 2	0,400	0,400	0,400	0,400	0,400
аминный катализатор 1	0,800	0,800	0,800	0,800	0,800
Вода	4,350	4,350	4,350	4,350	4,350
диэтиленгликоль	2,000				
моноэтиленгликоль		2,000			
олеиновая кислота			2,000		
деканол				2,000	
октанол					2,000

Таблица 2а

Пример	адгезия, 35°C [N]	однородность через 90 дней
1	9,58	в пределах нормы
2	10,22	в пределах нормы
3	7,73	в пределах нормы
4	6,86	в пределах нормы
5	6,43	в пределах нормы
6	7,94	в пределах нормы
7	10,10	в пределах нормы
8	4,48	в пределах нормы
9	6,55	в пределах нормы
10	3,39	в пределах нормы
11	5,13	в пределах нормы

Для примеров 1, 2, 3, 6 и 7 исследовали стойкость при хранении. Результаты представлены в табл. 2б. В каждом случае во время определения адгезии время извлечения из формы составило 7 мин. Изменение адгезии провели через последующие 3 мин, т.е. итого 10 мин.

Таблица 2b

	Пример				
	1 (V)	2	3	6	7
адгезия, 35°C [N]	9,6	10,2	7,7	7,9	10,1
адгезия, 30°C [N]	6,6	0,5			0,5
адгезия, 25°C [N]	0,9				
Через 6 месяцев хранения при комнатной температуре,	9,8	10,9	11,3	11,8	1,7
адгезия, 35°C, [N]					
Через 6 месяцев хранения при 45°C, адгезия, 45°C, [N]	5,4	1,7	11,3	10,3	2,1
Через 6 месяцев хранения при комнатной температуре, адгезия, 30°C, [N]	2,2	1,1	3,7		
Через 6 месяцев хранения при 45°C, адгезия, 30°C, [N]	1,3		1,9	2,6	0,9
Через 6 месяцев хранения при комнатной температуре, адгезия, 25°C, [N]			1,0		
Через 6 месяцев хранения при 45°C, адгезия, 25°C, [N]				1,5	

4.2. Во время испытания с использованием оборудования согласно общему описанию опыта превратили названные в табл. 3 полиольные компоненты с изоцианатом 1 (изоцианатный индекс 118, избыток 14,5%).

Свойства полученных жестких пенопластов представлены в табл. 4. В каждом случае во время определения адгезии время извлечения из формы составило 7 мин. Измерение адгезии провели через следующие 3 мин, т.е. итого 10 мин.

Таблица 3

Состав полиольного компонента

	Пример		
	12 (V)	13	14
соединение			
Полиол 1	36,900	36,900	36,900
Полиол 2	36,050	36,050	36,050
Полиол 4	3,000	3,000	3,000
N, N-диметилбензиламин	2,500	2,500	2,500
Пропиленкарбонат	2,000		
Стабилизатор 2	2,000	2,000	2,000
Полиол 5	12,000	12,000	12,000
аминный катализатор 2	0,400	0,400	0,400
аминный катализатор 1	0,800	0,800	0,800
Вода	4,350	4,350	4,350
диэтилмалонат		2,000	
этилциннамат			2,000

Таблица 4

Испытание с использованием оборудования

	Пример		
	12 (V)	13	14
время старта [с]	8	8	8
время гелеобразования [с]	45	49	44
объемная плотность вспенивания [г/л]	24,9	24,4	24,0
общая объемная плотность формы [г/л]	33,9	32,5	32,3
фактор текучести	1,36	1,33	1,35
адгезия [N]			
30°C	1,85	1,12	1,18
35°C	7,87	6,27	6,07
40°C	10,74	8,45	7,69
45°C	12,18	10,63	8,30
предел прочности при сжатии [N/мм ²]	0,183	0,177	0,153
стабильность размера [об. %]	-1,01	-0,58	-1,50

4.3. Во время испытания с использованием оборудования превратили названные в табл. 5 полиольные компоненты с изоцианатом 1 (изоцианатный индекс 114, избыток 14,5%).

Свойства полученных жестких пенопластов представлены в табл. 6.

Таблица 5

Состав полиольного компонента

соединение	Пример 15
Полиол 1	36,200
Полиол 3	35,850
Полиол 4	3,000
N, N-диметилбензиламин	1,500
Стабилизатор 2	3,000
Полиол 5	12,000
аминный катализатор 2	0,250
аминный катализатор 1	0,400
Вода	4,800
диэтилмалонат	3,000

Таблица 6

Испытание с использованием оборудования

	Пример 15
время старта [с]	16
время гелеобразования [с]	80
объемная плотность вспенивания [г/л]	25,4
общая объемная плотность формы [г/л]	39,04
предел прочности при сжатии [N/мм ²]	0,168
стабильность размера [об. %]	-0,73

4.4. Согласно общему предписанию по получению под цифрой 3.1 превращают названные в табл. 7 полиольные компоненты с изоцианатом 2.

Свойства полученных жестких пенопластов представлены в табл. 8. В каждом случае во время определения адгезии время извлечения из формы составило 21 мин. Измерение адгезии провели через следующие 3 мин, т.е. итого 24 мин.

Таблица 7

Состав полиольного компонента

соединение	Пример			
	16 (V)	17	18 (V)	19
Полиол 6	48,400	48,400		
Огнезащитное средство	25,000	25,000	12,000	12,000
Полиол 7	15,000	15,000		
Полиол 8	8,000	8,000	8,000	8,000
Стабилизатор 1	2,000	2,000	2,000	2,000
муравьиная кислота 85%	1,600	1,600	1,200	1,200
диэтилмалонат		1,000		3,000
Полиол 9			76,400	76,400
Катализатор 1	1,400	1,400	1,200	1,200
Катализатор 2	2,400	2,400		
Катализатор 3			3,300	3,300
смесь н-пентан/изопентана 80/20	8,000	8,000	13,500	13,500
индекс	289	292	333	341

Таблица 8

	Пример			
	16 (V)	17	18 (V)	19
время старта [с]	14	14	12	13
время отверждения [с]	51	59	48	58
время подъема [с]	76	78	78	80
адгезия 35°C, 21/24 мин	2,22	2,73	6,21	13,32

4.5. Согласно общему предписанию по получению под цифрой 3.1 превращают названные в табл. 9 полиольные компоненты с изоцианатом 1.

Свойства полученных жестких пенопластов представлены в табл. 10. Во время определения адгезии время извлечения из формы составило 7 мин. Измерение адгезии провели через последующие 3 мин, т.е. итого 10 мин.

Таблица 9

Состав полиольного компонента

	Пример							
	20	21	22	23	24	25	26	27
соединение								
Полиол 1	35,800	35,800	35,800	35,800	35,800	35,800	35,800	35,800
Полиол 3	35,500	38,500	37,500	33,500	30,500	35,500	35,500	35,500
Полиол 4	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
N, N-диметилбензиламин	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500
Стабилизатор 2	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Полиол 5	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000	12,000
аминный катализатор 2	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500
аминный катализатор 1	0,900	0,900	0,900	0,900	0,900	0,900	0,900	0,900
Вода	4,800	4,800	4,800	4,800	4,800	4,800	4,800	4,800
диэтилмалонат	3,000		1,000	5,000	8,000			
Малоновая кислота						3,000		
ацетилацетон							3,000	
Fe (III) ацетилацетон								3,000
индекс	115	114	114	115	116	115	115	114

Таблица 10

	Пример							
	20	21	22	23	24	25	26	27
время старта [с]	15	15	15	15	14	21	16	14
время отверждения [с]	63	62	61	63	64	120	73	43
время подъема [с]	98	95	96	98	103	170	108	64
объемная плотность [г/л]	28,4	28,3	28,4	27,9	28,0	27,1	28,2	28,5
адгезия [N], 35°C, 7/10 мин	9,26	5,76	5,52	9,42	9,62		0,51	1,39
фазовая стабильность полиольного компонента (однородность)	гомогенный	гомогенный	гомогенный	гомогенный	гомогенный	осадок	гомогенный	осадок

5. Усадочные свойства (стабильность размера при комнатной температуре (20°C) через определенное время.

Время проверки усадки вспененного образца означает чисто визуальную оценку. Вспененные образцы сравнили с эталонной системой (образец S-1 соответствует оригиналу). Все образцы, также эталонный образец S-1, были получены в один и тот же день, для чистоты проверки. В течение 4 недель образцы осматривали каждые 2-3 дня. Помечали, стали ли образцы больше, меньше по сравнению с оригиналом, остались такими же или совсем не уменьшались.

Таблица 11

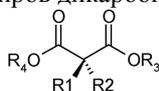
Испытание усадочных свойств										
Пример		S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9
Полиол 1						36,20				
Полиол 3						35,85				
Полиол 4						3,000				
N, N-диметилбензиламин						1,500				
Стабилизатор 2						3,000				
Полиол 5						12,00				
аминный катализатор 2						0,250				
аминный катализатор 1						0,400				
Вода						4,800				
диэтилмалонат	%	3,0								
диметиладипат	%		3,0			1,0	0,6	0,7		0,6
диметилглутарат	%			3,0		1,0	1,8	2,3	2,0	2,0
диметилсукцинат	%				3,0	1,0	0,6		1,0	0,4
время старта	сек:	27	28	29	28	28	27	26	28	30
время отверждения	сек:	148	141	143	140	140	137	137	142	145
объемная плотность	г/л	31,2	31,2	31,3	30,7	30,5	30,4	30,3	30,9	30,9
адгезия 30°C, 7/10 мин	N	0,60	1,49	0,47	0,80	0,48	0,45	0,48	0,47	0,50
усадка по сравнению с оригиналом		=	>	=	>	>	>	=		
фазовая стабильность полиольного компонента		гомогенный								

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения жесткого полиуретанового или полиизоциануратного пенопласта, включающий этапы превращения:

- по меньшей мере одного полиизоцианата и
- полиольной композиции (ПК),

отличающийся тем, что полиольная композиция (ПК) содержит по меньшей мере одно соединение по меньшей мере с двумя изоцианатреактивными атомами водорода и по меньшей мере одно соединение (I), выбранное из группы, состоящей из диэфиров дикарбоновых кислот общей формулы



причем R1 и R2 независимо друг от друга означают H или алкильный остаток с 1-6 C-атомами; и R3 и R4 независимо друг от друга означают алкильный остаток с 1-18 C-атомами, и

причем во время превращения используют по меньшей мере один порообразователь, представляющий собой воду или воду в смеси с дополнительным физическим или химическим порообразователем, причем дополнительный порообразователь выбирают из группы, состоящей из пропана, н-бутана, изо- и циклобутана, н-, изо- и циклопентана, циклогексана, диметилового эфира, метилэтилового эфира, метилбутилового эфира, метилового эфира муравьиной кислоты, ацетона, 1,3,3,3-тетрафторпропена, 1,1,1,2,3-пентафторпропена, 1,1,1,4,4,4-гексафторбутена и 1-хлор-3,3,3-трифторпропена, и воду используют в количестве от 1 до 10 мас.% из расчета на массу полиольной композиции (ПК), если вода является единственным порообразователем, или воду используют в количестве от 0,1 до 5,0 мас.% из расчета на массу полиольной композиции (ПК), если воду используют в комбинации с дополнительным порообразователем.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что полиольная композиция (ПК) содержит по меньшей мере один порообразователь.

3. Способ по одному из пп.1 и 2, отличающийся тем, что соединение (I) выбирают из группы, состоящей из диэфиров малоновой кислоты.

4. Способ по одному из пп.1-3, отличающийся тем, что соединение (I) выбирают из группы, состоящей из диметилового эфира малоновой кислоты, диэтилового эфира малоновой кислоты, дипропилового эфира малоновой кислоты, дибутилового эфира малоновой кислоты, дипентилового эфира малоновой кислоты, дигексилового эфира малоновой кислоты, метилэтилового эфира малоновой кислоты, метилпропилового эфира малоновой кислоты, метилбутилового эфира малоновой кислоты, метилпентилового эфира малоновой кислоты, метилгексилового эфира малоновой кислоты, этилпропилового эфира малоновой кислоты, этилбутилового эфира малоновой кислоты, этилпентилового эфира малоновой кислоты, этилгексилового эфира малоновой кислоты, пропилбутилового эфира малоновой кислоты, пропиленпентилового эфира малоновой кислоты, пропиленгексилового эфира малоновой кислоты, бутилпентилового эфира малоновой кислоты, бутилгексилового эфира малоновой кислоты и пентилгексилового эфира малоновой кислоты.

5. Способ по одному из пп.1-4, отличающийся тем, что соединение (I) используют в количестве 0,5-10 мас.% из расчета на общую массу полиольной композиции (ПК).

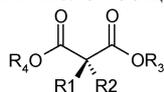
6. Способ по одному из пп.1-5, отличающийся тем, что полиольная композиция (ПК) содержит по меньшей мере одну кислоту жирного ряда или один сложный эфир кислоты жирного ряда или их смеси.

7. Способ по одному из пп.1-6, отличающийся тем, что полиольная композиция (ПК) дополнительно содержит касторовое масло.

8. Способ по одному из пп.1-7, отличающийся тем, что в качестве порообразователя используют воду в количестве 0,1-10 мас.% из расчета на общую массу полиольной композиции (ПК).

9. Жесткий пенопласт, выбранный из полиуретанового или полиизоциануратного пенопласта, полученного способом по одному из пп.1-8.

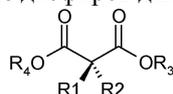
10. Полиольная композиция (ПК), содержащая по меньшей мере одно соединение по меньшей мере с двумя изоцианатреактивными атомами водорода и по меньшей мере одно соединение (I), выбранное из группы, состоящей из диэфиров дикарбоновых кислот общей формулы



причем R1 и R2 независимо друг от друга означают H или алкильный остаток с 1-6 C-атомами; и R3 и R4 независимо друг от друга означают алкильный остаток с 1-18 C-атомами,

причем полиольная композиция (ПК) содержит по меньшей мере один порообразователь, представляющий собой воду или воду в смеси с дополнительным физическим или химическим порообразователем, причем дополнительный порообразователь выбирается из группы, состоящей из пропана, н-бутана, изо- и циклобутана, н-, изо- и циклопентана, циклогексана, диметилового эфира, метилэтилового эфира, метилбутилового эфира, метилового эфира муравьиной кислоты, ацетона, 1,3,3,3-тетрафторпропена, 1,1,1,2,3-пентафторпропена, 1,1,1,4,4,4-гексафторбутена и 1-хлор-3,3,3-трифторпропена, причем полиольная композиция содержит воду в количестве от 1 до 10 мас.% из расчета на массу полиольной композиции (ПК), если вода является единственным порообразователем, или содержит воду в количестве от 0,1 до 5,0 мас.% из расчета на массу полиольной композиции (ПК), если вода используется в комбинации с дополнительным порообразователем.

11. Применение полиольной композиции (ПК) для получения жестких полиуретановых или полиизоциануратных пенопластов, причем полиольная композиция содержит по меньшей мере одно соединение по меньшей мере с двумя изоцианатреактивными атомами водорода и по меньшей мере одно соединение (I), выбранное из группы, состоящей из диэфиров дикарбоновых кислот общей формулы



причем R1 и R2 независимо друг от друга означают H или алкильный остаток с 1-6 C-атомами; и R3 и R4 независимо друг от друга означают алкильный остаток с 1-18 C-атомами,

причем полиольная композиция (ПК) содержит по меньшей мере один порообразователь, представляющий собой воду или воду в смеси с дополнительным физическим или химическим порообразователем, причем дополнительный порообразователь выбирается из группы, состоящей из пропана, н-бутана, изо- и циклобутана, н-, изо- и циклопентана, циклогексана, диметилового эфира, метилэтилового эфира, метилбутилового эфира, метилового эфира муравьиной кислоты, ацетона, 1,3,3,3-тетрафторпропена, 1,1,1,2,3-пентафторпропена, 1,1,1,4,4,4-гексафторбутена и 1-хлор-3,3,3-трифторпропена, причем полиольная композиция содержит воду в количестве от 1 до 10 мас.% из расчета на массу полиольной композиции (ПК), если вода является единственным порообразователем, или в количестве от 0,1 до 5,0 мас.% из расчета на массу полиольной композиции (ПК), если вода используется в комбинации с дополнительным порообразователем.

12. Применение жесткого полиуретанового или полиизоциануратного пенопласта по п.9 в качестве

изоляционного материала или для получения изоляционных материалов.

13. Применение по п.12, причем изоляционные материалы выбраны из группы, включающей изоляционные плиты, сэндвич-элементы, емкостные водонагреватели, бойлеры, холодильное оборудование, изоляционные пены, холодильные установки или рефрижераторы.

14. Изоляционный материал, выбранный из группы, состоящей из изоляционной плиты, сэндвич-элемента, емкостного водонагревателя, бойлера, холодильного оборудования, изоляционной пены, холодильной установки или рефрижератора, который содержит жесткий полиуретановый или полиизоциануратный пенопласт по п.9.

