

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **038696**(13) **B1**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

**(45)** Дата публикации и выдачи патента  
**2021.10.06**

**(21)** Номер заявки  
**201791965**

**(22)** Дата подачи заявки  
**2016.03.10**

**(51)** Int. Cl. *C08G 18/48* (2006.01)  
*C08G 18/50* (2006.01)  
*C08G 18/66* (2006.01)  
*C08G 18/76* (2006.01)  
*C08G 18/79* (2006.01)  
*C09D 171/02* (2006.01)  
*C08G 18/32* (2006.01)

---

**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПАКТНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ С УЛУЧШЕННОЙ  
ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТЬЮ**

---

**(31)** 15158590.8

**(32)** 2015.03.11

**(33)** EP

**(43)** 2018.04.30

**(86)** PCT/EP2016/055095

**(87)** WO 2016/142452 2016.09.15

**(71)(73)** Заявитель и патентовладелец:  
**БАСФ СЕ (DE)**

**(56)** US-A-4647624  
WO-A1-2011161047

**(72)** Изобретатель:  
**Камм Андре, Томас Ханс-Йозеф (DE)**

**(74)** Представитель:  
**Беляева Е.Н. (BY)**

**(57)** Настоящее изобретение касается способа получения полиуретана, включающего реакцию, по меньшей мере, следующих компонентов: (i) компонента (Z1), содержащего по меньшей мере одно изоцианат-реактивное соединение (P1), и (ii) компонента (Z2), содержащего по меньшей мере один полиизоцианат, причем соединение (P1) получаемо или получено посредством реакции по меньшей мере одного полиэпоксида с соединением (V1), выбранным из группы, состоящей из полиэфираминов и полиэфиролов, причем соотношение NH-групп полиэфирамина или OH-групп полиэфирола к эпоксидным группам полиэпоксида составляет 1:1,5-1:75, и причем эпоксидная эквивалентная масса по меньшей мере одного полиэпоксида находится между 100 и 250. Далее настоящее изобретение касается полиуретана, полученного указанным способом, а также применения полиуретана согласно изобретению для нанесения покрытия на трубопроводы в качестве монтажных стыков или для подводного оборудования, такого как, например, фонтанная арматура, для прибрежных зон, а также в качестве стеклосинтактического полиуретана.

**B1****038696****038696****B1**

Настоящее изобретение касается способа получения полиуретана, включающего реакцию компонента (Z1), содержащего по меньшей мере одно изоцианат-реактивное соединение (P1), и компонента (Z2), содержащего по меньшей мере один полиизоцианат, причем соединение (P1) получено посредством реакции, по меньшей мере одного полиэпоксида с соединением (V1), выбранным из группы, состоящей из полиэфираминов и полиэфирола, причем соотношение NH-групп полиэфирамина или OH-групп полиэфирола к эпоксидным группам полиэпоксида составляет 1:1,5-1:75, и причем эпоксидная эквивалентная масса по меньшей мере одного полиэпоксида находится между 100 и 250. Далее настоящее изобретение касается полиуретанов, которые получены подобным способом, а также применения полиуретана согласно изобретению для нанесения покрытия на трубопроводы, в качестве монтажных стыков или для подводной техники (подводного оборудования), такой как, например, "фонтанная арматура" для прибрежных зон, а также в качестве стеклосинтактического полиуретана.

Полиуретаны находят применение в различных областях. Для этих различных областей специально изготавливают полиуретаны с определенными свойствами, так что они обладают оптимальными свойствами при переработке или применении.

Так, например, применяют полиуретаны для нанесения покрытия на формованные изделия, а также для нанесения покрытия на трубопроводы.

При добыче нефти на море можно транспортировать нефть из месторождений на больших глубинах. Нефть из таких месторождений имеет температуру выше 100°C (до 150°C). Эту нефть транспортируют с помощью магистральных трубопроводов из месторождений в открытом море на сушу. Для уменьшения теплотеря нефти и предотвращения, таким образом, образования осадка из нефти при прекращении ее транспортировки нефтепроводы обычно имеют покрытие из полиуретана.

В более глубоких скважинах и, таким образом, при более высоких температурах нефти защитное покрытие трубопроводов подвержено более высокой тепловой нагрузке. Для этой тепловой нагрузки под водой требуется повышенная гидролитическая стабильность покрытия.

WO 2005/056629 описывает способ получения полиуретана, наполненного полыми стеклянными сферами, для уменьшения теплотеря нефтепровода. При этом в WO 2005/056629 предпочтительно используют ароматические изоцианаты. Недостатком таких полиэфирных полиуретанов на основе ароматических изоцианатов является то, что можно также подвергать гидролизу уретановые связи при повышенных температурах.

Для предотвращения этих недостатков WO 2007/042411, WO 99/03922 и WO 2010/003788 раскрывают, например, покрытие на основе полиизоциануратов. Их преимуществом является улучшенная температурная стабильность. Однако гидролитическая стабильность при высоких температурах по сравнению с нормальными полиуретанами является лучше только относительно. Далее недостатком систем является то, что они реагируют особенно быстро, таким образом, слишком сложно реализовать наполнение больших объемов. Таким образом, полиизоцианураты являются относительно ломкими из-за большого образования поперечных связей изоциануратного кольца.

WO 2011/161047 раскрывает способ, в котором применяют высший функциональный, высокомолекулярный полиол в комбинации с эпоксидной смолой. Недостатком этого способа является то, что высокофункциональные, высокомолекулярные полиолы имеют высокую вязкость и их сложно изготавливать. Далее, описанные в WO 2011/161047 материалы не обладают достаточной длительной гидролитической стабильностью при необходимых температурах.

US 4,647,624 раскрывает реакции полиэфирола с полиэпоксидом, причем применяют другие сырьевые материалы для получения полимер-полиола. Полученные полимер-полиолы снова превращают с изоцианатами, причем также раскрыто получение полиуретановых пен. На основании Примера 2 из US 4,647,624 должен образоваться эпоксид-аддукт. Однако расчеты показывают, что при названных в Примере 2 US 4,647,624 условиях не может произойти реакция компонентов, применяемые исходные продукты только смешивают.

В WO 2012/030339 описан способ предотвращения общей плохой продолжительной гидролитической стабильности полиуретановых эластомеров. При этом WO 2012/030339 раскрывает эпоксидный материал с хорошими механическими свойствами, который обладает гидролитической стабильностью при 160°C. Применяемое сырье или продукты превращения для получения такой эластомерной эпоксидной смолы известны специалисту и описаны, например, в EP 0510265. Специалисту известны недостатки описанного в WO 2012/030339 способа. Переработка этого эпоксидного материала является сложной, так как эти материалы необходимо перерабатывать, и они также затвердевают при высоких температурах. Так как, как правило, переработка происходит на участке разработки или в открытом море, то это сложно осуществить. Далее материалы имеют длительное время извлечения, которое при использовании оказывается менее экономически выгодным.

Лежащая в основе настоящего изобретения задача заключалась в получении материалов, которые имеют повышенную гидролитическую стабильность при высоких температурах. Другой задачей, лежащей в основе настоящего изобретения, было получение материалов, которые имеют повышенную гидролитическую стабильность при высоких температурах и одновременно удовлетворяют высоким механическим требованиям в нефтяной и газовой промышленности. Другой задачей, лежащей в основе настоя-

шего изобретения, было изготовление покрытий из этих материалов.

Эту задачу согласно изобретению, решают с помощью способа получения полиуретана, включающего реакцию, по меньшей мере, следующих компонентов:

- (i) компонента (Z1), включающего по меньшей мере одно изоцианат-реактивное соединение (P1), и
  - (ii) компонента (Z2), содержащего по меньшей мере один полиизоцианат,
- причем соединение (P1) получено посредством реакции по меньшей мере одного полиэпоксида с соединением (V1), выбранным из группы, состоящей из полиэфираминов и полиэфиролов,
- причем соотношение NH-групп полиэфирамина или OH-групп полиэфирола к эпоксидным группам полиэпоксида составляет 1:1,5-1:75, и
- причем эпоксидная эквивалентная масса по меньшей мере одного полиэпоксида находится между 100 и 250.

Способ согласно изобретению, включает реакцию по меньшей мере одного компонента (Z1) и одного компонента (Z2). При этом компонент (Z1) содержит по меньшей мере одно изоцианат-реактивное соединение (P1), которое получено посредством реакции по меньшей мере одного полиэпоксида с соединением (V1), выбранным из группы, состоящей из полиэфираминов и полиэфиролов, компонент (Z2) содержит, по меньшей мере, один полиизоцианат.

Также согласно изобретению, можно применять другие компоненты, например, другие изоцианат-реактивные соединения, такие как, например, полиолы, удлинители цепи или добавки. Поэтому согласно другой форме выполнения настоящее изобретение касается способа получения полиуретана, как описано ранее, причем при превращении помимо компонентов (i) и (ii) применяют по меньшей мере один из следующих компонентов:

- (iii) дополнительное изоцианат-реактивное соединение, выбранное из полиолов,
- (iv) удлинитель цепи, имеющий молекулярный вес, меньше 450 г/моль, причем удлинитель цепи имеет два изоцианат-реактивных атома водорода,
- (v) дополнительные добавки, выбранные из поверхностно-активных веществ, красителей, пигментов, защитных средств от окисления, защитных средств от УФ, водоуловителей, катализаторов, латентных накопителей тепла и полых микросфер, противоспекающих добавок, защитных средств от гидролиза.

В способе согласно изобретению применяют изоцианат-реактивное соединение (P1), которое получено посредством реакции, по меньшей мере, одного полиэпоксида с соединением (V1), выбранным из группы, состоящей из полиэфираминов и полиэфиролов. Таким образом, соединение (P1) получено посредством реакции по меньшей мере одного полиэпоксида с полиэфирамином или посредством превращения по меньшей мере одного полиэпоксида с полиэфиролом. Согласно изобретению соединение (P1) получают в виде продукта превращения по меньшей мере одного полиэпоксида с полиэфирамином или в виде продукта реакции по меньшей мере одного полиэпоксида с полиэфиролом. Согласно изобретению можно изолировать соединение (P1) до его применения в компоненте (Z1).

Неожиданно было обнаружено, что с помощью применения продукта превращения на основе полиэфирамина или полиэфирола с полиэпоксидом в качестве полиольного компонента в полиуретановой композиции можно достигнуть такой же гидролитической стабильности, как в описанных в WO 2012/030339 чистых эпокси-эластомерах, и далее использовать преимущества полиуретана для технологической переработки.

Продукты превращения из полиэфирамина или полиэфирола и полиэпоксидов предпочтительно имеют теоретически рассчитанное ОН-число 0,5-75 мг КОН/г, полученное согласно следующей формуле:

$$OH = \frac{\frac{M_A}{EW} \cdot 56100 \frac{mg\ KOH}{eq}}{(M_A + M_B)},$$

где

ОН: теоретически рассчитанное ОН-число продуктов превращения в мг КОН/г,

$M_A$ : масса применяемого полиэфирамина, полиола или смесей в г,

$M_B$ : масса применяемой эпоксидной смолы или смеси эпоксидов в г,

EW: масса амино-эквивалентов или масса ОН-эквивалентов применяемого полиэфирамина или полиола, или полиэфираминовой смеси, или полиольной смеси в г/экв.

Особенно предпочтительно продукты превращения согласно изобретению имеют теоретически рассчитанное ОН-число 5-65 мг КОН/г, более предпочтительно 10-55 мг КОН/г и весьма предпочтительно 15-50 мг КОН/г.

При этом в этих расчетах и определениях не принимают во внимание возможно присутствующие ОН-группы эпоксидной смолы.

Согласно другой форме выполнения настоящее изобретение касается способа получения полиуретана, как описано ранее, причем соединение (P1) имеет теоретически рассчитанное ОН-число 0,5-75 мг КОН/г.

Продукты превращения (P1) согласно изобретению имеют эпоксидную эквивалентную массу 180-5000 г/экв, рассчитанную по следующей формуле:

$$EEWP = \frac{(M_A + M_B)}{\left(\frac{M_B}{EEW} - \frac{M_A}{EW}\right)}$$

EEWP: теоретически рассчитанная эпоксидная эквивалентная масса продукта превращения согласно изобретению г/экв,

$M_A$ : масса применяемого полиэфирамина, полиола или смесей в г,

$M_B$ : масса применяемой эпоксидной смолы или смеси эпоксидов в г,

EW: масса amino-эквивалентов или масса OH-эквивалентов применяемого полиэфирамина или полиола, или смесей в г/экв,

EEW: эпоксидная эквивалентная масса применяемой эпоксидной смолы или эпоксидной смеси в г/экв.

Таким образом, согласно другой форме выполнения настоящее изобретение касается способа получения полиуретана, как описано ранее, причем соединение (P1) имеет теоретически рассчитанную эпоксидную эквивалентную массу 180-5000 г/экв.

Как было заявлено ранее, соединение (P1) получено посредством реакции по меньшей мере одного полиэпоксида с полиэфирмином или посредством превращения по меньшей мере одного полиэпоксида с полиэфиролом.

Согласно изобретению, отношение NH- или OH-групп к эпоксидным группам предпочтительно составляет 1:1,5-1:75, более предпочтительно 1:2-1:50, еще более предпочтительно 1:2,5-1:25 и весьма предпочтительно 1:3-1:15.

Подходящие полиэпоксины, полиэфирмины и полиэфиролы известны специалисту. Получение продуктов реакции полиэфирминов или полиэфиролов полиэпоксидами может происходить с помощью способа, известного специалисту. При этом полиэпоксид или полиэпоксидную смесь смешивают с полиэфирмином, полиолом или смесями из полиэфирминов и/или полиолов и, при необходимости, добавляют катализатор. Реакция может происходить при использовании полиэфирминов при комнатной температуре и без катализатора. При использовании полиэфиролов для реакции требуется соответствующий катализатор. Предпочтительно реакцию проводят при 50-180°C, особенно предпочтительно при 80-150°C и весьма предпочтительно при 90-130°C.

Применяемые в рамках настоящего изобретения полиэпоксины могут быть любыми соединениями. При этом полиэпоксины, в среднем, содержат больше, чем одну эпоксидную группу, предпочтительно две или более эпоксидных групп. Подходящие полиэпоксины известны специалисту из литературы, такой как, например, Handbook of Epoxy Resins (H. Lee, K. Neville, McGraw-Hill Book Company).

При этом в рамках настоящего изобретения применяемые эпоксидные соединения могут быть как насыщенными, так и ненасыщенными, а также алифатическими, циклоалифатическими, ароматическими или гетероциклическими, а также содержать гидроксильные группы. Далее они могут содержать такие замещающие группы, которые в условиях смешивания и в условиях реакции не вызывают мешающих побочных реакций, например, алкильные или арильные замещающие группы, эфирные группировки и т.п. Предпочтительно эти эпоксидные соединения означают полиглицидиловый эфир на основе многоатомных, предпочтительно двухатомных спиртов, фенолов, продуктов гидрогенизации этих фенолов и/или новолаков (продуктов превращения одно-или многоатомных фенолов альдегидами, особенно формальдегидов в присутствии кислотного катализатора). Эпоксидная эквивалентная масса (EEW) этих эпоксидных соединений предпочтительно составляет 100-2000, особенно предпочтительно 170-250. При этом в качестве массы эпокси-эквивалентов вещества обозначают такую массу вещества (в граммах), которая содержит 1 моль оксиановых колец.

В качестве многовалентных фенолов предпочтительно принимают во внимание следующие соединения: резорцин, гидрохинон, 2,2-бис-(4-гидроксифенил)пропан (Бисфенол А), смесь изомеров дигидроксифенилметана (бисфенол F), тетрабромбисфенол А, 4,4'-дигидрокси-дифенилциклогексан, 4,4'-дигидрокси-3,3-диметилдифенилпропан, 4,4'-дигидроксифенил, 4,4'-дигидрокси-бензофенол, бис-(4-гидроксифенил)-1,1-этан, бис-(4-гидроксифенил)-1,1-изобутан, бис-(4-гидроксифенил)-метан, бис-4-гидроксифениловый эфир, бис-(4-гидрокси-фенил)-сульфон и т.д., а также продукты хлорирования и бромирования ранее названных соединений; при этом особенно предпочтительным является Бисфенол А.

В рамках настоящего изобретения также подходят полиглицидиловые эфиры многоатомных спиртов. В качестве примеров таких многоатомных спиртов должны быть названы этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль, полиоксипропиленгликоли ( $n=1-20$ ), 1,3-пропиленгликоль, 1,4-бутиленгликоль, 1,5-пентандиол, 1,6-гександиол, 1,2,6-гексантириол, глицерин, триметилпропан, пентаэритрит, изосорбид и бис-(4-гидроксициклогексил)-2,2-пропан. Также можно применять полиглицидиловые эфиры алкоксилированных многоатомных спиртов.

Далее также можно применять полиглицидиловые эфиры поликарбоновых кислот, которые полу-

чают посредством превращения эпихлоргидрина или подобных эпокси-соединений с алифатическими, циклоалифатическими или ароматическими поликарбоновыми кислотами, такими как щавелевая, янтарная, адипиновая, глутаровая, фталевая, терефталевая, гексагидрофталевая, 2,6-нафталиндикарбоновая и димеризированная линоленовая кислоты. Примерами являются диглицидиловый эфир адипиновой кислоты, диглицидиловый эфир фталевой кислоты и диглицидиловый эфир гексагидрофталевой кислоты.

Такие продукты продаются различными производителями под разными торговыми именами Agaral-dite®, D.E.R.®, Epilox® или Baxxores®. Особенно предпочтительными являются эпоксиды Бисфенол-А и эпоксиды Бисфенол-Ф и их производные, более предпочтительным является глицидиловый эфир, как например диглицидиловый эфир-бисфенол-А, и смеси с вышеперечисленными алифатическими ди- или три-эпоксидами.

Согласно изобретению, также можно применять смеси различных полиэпоксидов, например смеси из двух или трех полиэпоксидов.

Согласно изобретению полиэпоксид можно применять в чистом виде или в виде композиции, содержащей полиэпоксид и по меньшей мере один разбавитель. Подходящими, известными специалисту разбавителями являются, например, неактивные растворители, такие как этилацетат, углеводороды, реактивные разбавители, как линейные, низковязкие ди- или триэпоксиды, пластификаторы, как фталаты или сложные эфиры лимонной кислоты. Далее под разбавителями в рамках настоящего изобретения также следует понимать низковязкие реактивные разбавители, такие как, например, моноглицидиловый эфир или диглицидиловый эфир на основе ди- или триолов с короткой цепью, как например, 1,4-бутандиол, 1,6-гександиол, триметилпропан, 1,4-циклогександиметанол или полиоксипропиленгликоль.

Специалисту также известны полиэфирамины и способ их получения. Предпочтительно применяют полиэфирамины, которые имеют молекулярную массу 500-30000 г/моль. Такие материалы имеются в продаже от различных производителей. Например, должны быть названы Jeffamin®-D 2000; Jeffamin®-D4000 Jeffamin®-T3000, Jeffamin®-T5000; Полиэфирамин D 2000; Полиэфирамин T 5000; Poly A 27-2000; Poly A 37-5000.

Согласно другой форме выполнения настоящее изобретение касается способа получения полиуретана, как описано ранее, причем соединение (V1) является полиэфирамином с молекулярной массой 500-30000 г/моль.

Особенно предпочтительно полиэфирамины имеют молекулярную массу 1000-15000 г/моль, и весьма предпочтительно молекулярную массу 1500-10000 г/моль.

Кроме молекулярной массы для описания полиэфираминов также можно использовать массу амино-эквивалентов (AEW), которая известна специалисту. Ее можно рассчитать с помощью титрования или с помощью вычислений. При этом используемые полиэфирамины предпочтительно имеют массу амино-эквивалентов 80-7500 г/экв, особенно предпочтительно 150-3750 г/экв и более предпочтительно имеют массу амино-эквивалентов 250-2500 г/экв.

Согласно изобретению также можно применять по меньшей мере один полиэфирол.

Предпочтительно полиэфирола имеют среднюю молекулярную массу 500-30000 г/моль, особенно предпочтительно 500-12000 г/моль и более предпочтительно 600-8000 г/моль.

Кроме молекулярной массы для описания полиэфиров также можно использовать значение ОН, которое известно специалисту. Его можно рассчитать с помощью титрования или с помощью вычислений. При этом используемые полиэфирола предпочтительно имеют ОН-число 5-650 мг КОН/г, особенно предпочтительно 10-600 мг КОН/г, и более предпочтительно имеют 15-500 мг КОН/г.

Определение молекулярной массы можно проводить с помощью гель-проникающей хроматографии или с помощью определения ОН-числа (или массы амино-эквивалента) полиола (или полиэфирамина) и последующих вычислений. Соответствующие методы описаны согласно DIN 16945.

Согласно другой форме выполнения настоящее изобретение касается способа получения полиуретана, как описано ранее, причем соединение (V1) является полиэфиролом с молекулярной массой 500-30000 г/моль.

Полиэфирола получают известными способами, например анионной полимеризацией гидроксидами или алкоголями щелочных металлов в качестве катализаторов и с применением по меньшей мере одной молекулы стартера, которая содержит 2-8 реактивных атома водорода, или катионной полимеризацией кислотами Льюиса, как пентахлорид сурьмы или борфторид-эфират или основаниями, как например, гидроксид калия, из одного или нескольких алкиленоксидов с 2-4 атомами углерода в алкиленовом остатке. Подходящими алкиленоксидами являются, например, 1,3-пропиленоксид, 1,2- или 2,3-бутиленоксид и предпочтительно этиленоксид и 1,2-пропиленоксид. Далее можно применять мономер тетрагидрофурана. Далее в качестве катализаторов также можно использовать мультиметаллцианидные соединения, так называемые DMC-катализаторы. Алкиленоксиды можно применять отдельно, чередовать друг с другом или использовать в виде смеси. Предпочтительно используют 1,2-пропиленоксид и смеси из 1,2-пропиленоксида и этиленоксида, причем этиленоксид используют в количестве 1-50% и наиболее предпочтительно используют в виде концевой блока этиленоксида ("EO-cap"), так что образо-

вавшиеся полиолы имеют более 70% первичных ОН-концевых групп.

В особенно предпочтительной форме выполнения используют смеси молекул стартеров, таким образом, среднее количество реактивных атомов водорода молекул стартеров составляет 2-6.

В качестве молекул стартеров предпочтительно принимают во внимание воду или 2-8-валентные спирты, такие как этиленгликоль, 1,2- и 1,3-пропандиол, диэтиленгликоль, дипропиленгликоль, 1,4-бутандиол, глицерин или триметилолпропан, пентаэритрит, сахарные спирты, такие как сорбитол или сахар, как сахароза, аминные соединения, такие как, например, этилендиамин, диэтаноламин или толуолдиамин или смеси молекул стартеров.

Особенно предпочтительные полиэфирполиолы, предпочтительно полиоксипропилен-полиоксиэтилен-полиолы или полиоксипропилен-полиолы, предпочтительно имеют функциональность 1,5-5,8, более предпочтительно имеют функциональность 1,7-5, и весьма предпочтительно 1,85-4,5, а их средняя молекулярная масса составляет 1000-12000 г/моль (или ОН-число = 7-325 мг КОН/г), предпочтительно 1.500-8.000 г/моль (или ОН-число = 12-190 мг КОН/г), особенно предпочтительно 2000-6000 г/моль (или ОН-число = 17-125 мг/КОН).

В качестве полиизоцианатов можно применять алифатические, циклоалифатические, арилифатические и/или ароматические диизоцианаты. В частности, в качестве примеров необходимо назвать следующие ароматические изоцианаты: 2,4-толуилен-диизоцианат, смеси из 2,4- и 2,6-толуилен-диизоцианата, 4,4'-, 2,4'- и/или 2,2'-дифенилметандиизоцианат (MDI), смеси из 2,4'- и 4,4'-дифенилметандиизоцианата, жидкие 4,4'- и/или 2,4-дифенилметандиизоцианаты, модифицированные уретаном, карбодиимидом или уретонимином, 4,4'-диизоцианатодифенилэтан, смеси из мономерных метандифенилдиизоцианатов и высоко-ядерных гомологов метандифенилдиизоцианата (полимер-MDI), (1,2) и 1,5-нафтилендиизоцианат или преполимеры из этих изоцианатов и полиолов или изоцианатов и изоцианат-реактивных компонентов.

В качестве алифатических диизоцианатов применяют обычные алифатические и/или циклоалифатические диизоцианаты, например три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта- и/или октаметилендиизоцианаты, 2-метилпентаметилендиизоцианат-1,5, 2-этилбутилендиизоцианат-1,4, 1-изоцианато-3,3,5-триметил-5-изоцианатометил-циклогексан (изофорон-диизоцианат, IPDI), 1,4- и/или 1,3-бис(изоцианатометил)циклогексан (HMDI), 1,4-циклогександиизоцианат, 1-метил-2,4- и/или -2,6-циклогександиизоцианат, 4,4'-, 2,4'- и/или 2,2'-дициклогексилметандиизоцианат или преполимеры этих изоцианатов.

Предпочтительно применяют ароматические полиизоцианаты согласно изобретению или преполимеры из ароматических полиизоцианатов. Поэтому согласно другой форме выполнения настоящее изобретение касается способа получения полиуретана, как описано ранее, причем полиизоцианат является ароматическим полиизоцианатом.

Преполимеры полиизоцианата могут быть получены при превращении ранее описанных полиизоцианатов в избытке, например, при температурах 30-150°C, предпочтительно при температурах 50-120°C и наиболее предпочтительно при температуре примерно 80°C, с полиолами в преполимер. Предпочтительно для получения преполимеров согласно изобретению, используют полиизоцианаты и имеющиеся в продаже полиолы на основе полиэфиров, например, производных адипиновой кислоты, или полиэфиров, например, производных этиленоксида и/или пропиленоксида. Особенно предпочтительно применяют полиэфиролы.

Полиолы известны специалисту и описаны, например, в "Kunststoffhandbuch, т. 7, Полиуретаны", издат. Carl Hanser, 3-е изд. 1993, гл. 3.1. При этом предпочтительно в качестве полиолов используют вышеописанные полимерные соединения с изоцианат-реактивными атомами водорода. Особенно предпочтительно в качестве полиолов применяют полиэфиролы.

При необходимости, к названным полиолам при получении изоцианатных преполимеров добавляют обычные удлинители цепи или вещества, образующие поперечные связи. Такие вещества, в принципе, известны из уровня техники. Особенно предпочтительно в качестве удлинителей цепей используют 1,4-бутандиол, дипропиленгликоль и/или трипропиленгликоль. При этом предпочтительно отношение органических полиизоцианатов к полиолам и удлинителям цепи выбирают таким образом, что изоцианатный преполимер имеет содержание NCO 2-33,5%, предпочтительно 10-32%, более предпочтительно 12-30% и еще более предпочтительно имеет содержание NCO 15-28%.

Согласно более предпочтительной форме выполнения изобретения изоцианатный компонент или изоцианатный преполимер содержит карбодиимид-модифицированный 4,4'-MDI в количестве по меньшей мере 2,5 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 7,5 мас.%, и весьма предпочтительно по меньшей мере 12,5-30 мас.%. При этом количество карбодиимид-модифицированного 4,4'-MDI приведено из расчета на применяемый изоцианат в изоцианатном компоненте или в изоцианатном преполимере.

Согласно другой форме выполнения настоящее изобретение касается способа получения полиуретана, как описано ранее, причем полиизоцианат имеет содержание NCO 2-33,5%.

Согласно изобретению, можно использовать полиизоцианат в чистом виде или в виде композиции, например, в изоцианатном преполимере. В другой форме выполнения можно использовать смесь, содержащую полиизоцианат и по меньшей мере один растворитель. Подходящие растворители известны спе-

циалисту.

Согласно изобретению, также можно кроме соединения (P1) применять другие изоцианат-реактивные соединения, например другие полиолы.

Например, можно применять полиэфиролы или полиэстеролы. Подходящими полиэфиролами являются те, которые были названы ранее.

Подходящие полиэфирполиолы, в общем, известны специалисту. Полиэфирполиолы, например, могут быть получены из органических дикарбоновых кислот с 2-12 атомами углерода, предпочтительно алифатических дикарбоновых кислот с 4-6 атомами углерода и многовалентных спиртов, предпочтительно диолена, с 2-12 атомами углерода, предпочтительно 2-6 атомами углерода. Например, в качестве дикарбоновых кислот принимают во внимание: янтарную, глутаровую, адипиновую, пробковую, азелаиновую, себацтиновую, декандикарбоновую, малеиновую, фумаровую, фталевую, изофталевую и терефталевую кислоту. При этом дикарбоновые кислоты можно использовать как отдельно, так и в смеси друг с другом. Вместо свободных дикарбоновых кислот также можно использовать соответствующие производные дикарбоновых кислот, как например, сложные эфиры дикарбоновых кислот со спиртами с 1-4 атомами углерода, или ангидриды дикарбоновых кислот. Предпочтительно применяют смеси дикарбоновых кислот из янтарной, глутаровой и адипиновой кислоты в количественном соотношении, например, 20-35:35-50:20- 2 мас.ч., и особенно адипиновую кислоту. Примерами двух- и многовалентных спиртов, в частности диолов, являются: этандиол, диэтиленгликоль, 1,2- или 1,3-пропандиол, дипропиленгликоль, 1,4-бутандиол, 1,5-пентандиол, 1,6-гександиол, 1,10-декандиол, глицерин и триметилпропан. Предпочтительно применяют этандиол, диэтиленгликоль, 1,4-бутандиол, 1,5-пентандиол и 1,6-гександиол. Далее можно применять полиэфирполиолы из лактонов, например,  $\epsilon$ -капролактон или гидроксикарбоновые кислоты, например,  $\omega$ -гидроксикапроновую кислоту.

Для получения полиэфирполиолов можно поликонденсировать органические, например ароматические и предпочтительно алифатические поликарбоновые кислоты и/или их производные, и многовалентные спирты без катализатора или предпочтительно в присутствии катализаторов этерификации, целесообразно в атмосфере инертного газа, как например азота, монооксида углерода, гелия, аргона и т.д. в расплаве при температурах 150-250°C, предпочтительно 180-220°C, при необходимости, при пониженном давлении, до необходимого кислотного числа, которое предпочтительно меньше 10, особенно предпочтительно меньше 2. В предпочтительной форме выполнения этерифицированную смесь поликонденсируют при вышеназванной температуре до кислотного числа 80-30, предпочтительно 40-30, при нормальном давлении, затем при давлении ниже 500 мбар, предпочтительно 50-150 мбар. В качестве катализаторов этерификации принимают во внимание, например, катализаторы железа, кадмия, кобальта, свинца, цинка, сурьмы, магния, титана и олова в виде металлов, оксидов или солей металлов. Однако поликонденсацию также можно проводить в жидкой фазе в присутствии разбавителей и/или разделяющих агентов, как например, бензола, толуола, ксилола или хлорбензола для азеотропной отгонки конденсата. Для получения полиэфирполиолов поликонденсируют органические поликарбоновые кислоты и/или их производные и многовалентные спирты предпочтительно в молекулярном соотношении 1:1 к 1,8, более предпочтительно 1:1,05-1,2.

Применяемые полиэфирполиолы предпочтительно имеют функциональность 2-4, особенно предпочтительно 2-3, и, например, имеют среднюю молекулярную массу 480-3000 г/моль, предпочтительно 1000-3000 г/моль.

Весьма предпочтительно в рамках настоящего изобретения в качестве других полиольных компонентов применяют только полиэфиролы.

Согласно изобретению, можно применять другие компоненты, такие как, например, удлинители цепи, вещества, образующие поперечные связи, вспомогательные вещества и добавки или присадки, такие как, например, поверхностно-активные вещества, красители, пигменты, защитные средства от окисления, защитные средства от УФ, водоуловители, катализаторы, латентные накопители тепла и полые микросферы, пеногасители, защитные средства от гидролиза. Подходящие вспомогательные вещества и добавки указаны, например, в *Kunststoffhandbuch*, т. VII, издано Vieweg und Höchtlen, изд. Carl Hanser Verlag, Мюнхен 1966 (стр. 103-113).

В качестве средств для удлинения цепи и/или веществ, образующих поперечные связи, применяют вещества с молекулярным весом, предпочтительно меньше 450 г/моль, особенно предпочтительно 60-400 г/моль, причем удлинитель цепи имеет два изоцианат-реактивных атома водорода и вещество, образующее поперечные связи, имеет 3 изоцианат-реактивных атома водорода. Их можно применять отдельно или в виде смесей. Предпочтительно применяют диолы и/или триолы с молекулярной массой меньше 400 г/моль, особенно предпочтительно 60-300 г/моль и весьма предпочтительно 60-150 г/моль. Принимают во внимание, например, алифатические, циклоалифатические и/или арилифатические диолы с 2-14, предпочтительно 2-10 атомами углерода, как этиленгликоль, 1,3-пропандиол, 1,10-декандиол, 1,2-, 1,3-, 1,4-дигидроксициклогексан, диэтиленгликоль, дипропиленгликоль и 1,4-бутандиол, 1,6-гександиол и бис-(2-гидроксиэтил)-гидрохинон, триолы, как 1,2,4-, 1,3,5-тригидрокси-циклогексан, глицерин и триметилпропан, и низкомолекулярные полиалкиленоксиды, содержащие гидроксильные группы, на основе

этилен- и/или 1,2-пропиленоксида и ранее названных диолов и/или триолов в качестве молекул стартеров. Далее в качестве удлинителей цепи можно также использовать ароматические амины, такие как, например, диэтилтолуолдиамин, 3,3'-дихлоро-4,4'-диаминодифенилметан, 3,5-диамино-4-хлоризобутилбензоат, 4-метил-2,6-бис(метилтио)-1,3-диаминобензол, триметилинглицоль-ди-аминобензоат. Такие ароматические аминные удлинители цепи имеются у различных производителей и известны специалисту чаще всего под различными сокращениями, как например, МОСА, МВОСА, MCDEA, DETA. Особенно предпочтительно в качестве удлинителей цепи применяют моноэтиленгликоль, 1,4-бутандиол, диэтиленгликоль, глицерин, триметилолпропан или их смеси.

Согласно изобретению, способ проводят таким образом, что при использовании аминных удлинителей цепи происходит превращение удлинителя цепи преимущественно изоцианатом, и удлинитель цепи не реагирует с соединением (P1) или реагирует лишь незначительно. Такие способы известны специалисту, например добавление аминного удлинителя цепи может происходить только в смесительной камере. Конечно такие способы возможны и с другими удлинителями цепи.

В предпочтительной форме выполнения изобретения количество удлинителя цепи в компоненте составляет (Z1) 0-35 мас.%, предпочтительно 5-30 мас.%, и весьма предпочтительно 7,5-25 мас.%.

При необходимости, можно добавлять вспомогательные средства и добавки. Здесь должны быть названы, например, поверхностно-активные вещества, красители, пигменты, защитные средства от гидролиза, защитные средства от окисления, защитные средства от УФ, водоуловители, катализаторы, латентные накопители тепла и полые микросферы.

Если в качестве добавок используют полые микросферы, полученный полиуретан также называют стеклосинтактическим полиуретаном.

В качестве катализаторов для получения полиуретановых формованных изделий предпочтительно применяют соединения, которые сильно ускоряют реакцию соединений компонента Z1, содержащих гидроксильные группы, с органическими, при необходимости, модифицированными полиизоцианатами (Z2). Например, необходимо назвать такие амидины, как 2,3-диметил-3,4,5,6-тетрагидропиримидин, третичные амины, как триэтиламин, трибутиламин, диметилбензиламин, N-метил-, N-этил-, N-циклогексилморфолин, N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин, N,N,N',N'-тетраметил-бутандиамин, N,N,N',N'-тетраметил-гександиамин, пентаметил-диэтилентриамин, тетраметил-диаминоэтиловый эфир, бис-(диметиламинопропил)-мочевина, диметилпиперазин, 1,2-диметилимидазол, 1-аза-бицикло-(3,3,0)-октан и предпочтительно 1,4-диаза-бицикло-(2,2,2)-октан и алканоламинные соединения, как триэтанолламин, триизопропанолламин, N-метил- и N-этил-диэтанолламин и диметилэтанолламин.

Также принимают во внимание органические соединения металлов. Предпочтительно используют органические соединения металлов на основе олова, цинка, висмута, титана, циркония, марганца, железа, кобальта, меди, алюминия. Например, должны быть названы органические соединения олова, как соли олова (II) органических карбоновых кислот, например, ацетат олова (II), октоат олова (II), этилгексоат олова (II) и лаурат олова (II) и соли диалкил олова (IV) органических карбоновых кислот, например, дибутил-оловодиацетат, дибутилоловодилаурат, дибутилолово-малеат и дилктилолово-диацетат, а также висмуткарбоксилат, как висмут(III)-неодеканоат, висмут-2-этилгексаноат и висмут-октаноат, титановые соединения, как например, титан-IV-(триэтанолламито)изопропоксид или титан-IV-бис(триэтанолламито)диизопропоксид или смеси различных соединений металлов. Органические соединения металлов можно применять отдельно или в комбинации с сильно основными аминами.

Предпочтительно применяют только органические соединения металлов в качестве катализаторов для реакций Z1 и Z2.

В предпочтительной форме выполнения изобретения количество катализаторов в компоненте составляет (Z1) 0,00001-5 мас.%, предпочтительно 0,0001-2 мас.% и весьма предпочтительно 0,0005-1 мас.%.

Под понятием полые микросферы в рамках этого изобретения следует понимать органические и минеральные полые сферы. В качестве органических полых сфер можно применять, например, пластмассовые полые сферы, например, из полиэтилена, полипропилена, полиуретана, полистирола или их смеси. Минеральные полые сферы могут содержать, например, глину, алюмосиликат, стекло или их смеси.

Полые сферы внутри могут обнаруживать вакуум или частичный вакуум, или могут быть заполнены воздухом, инертными газами, например азотом, гелием или аргоном, или реактивными газами, например кислородом.

Обычно органические или минеральные полые сферы имеют диаметр -1000 мкм, особенно предпочтительно 5-200 мкм. Обычно органические или минеральные полые сферы имеют насыпной вес 0,1-0,5 г/см<sup>3</sup>. В общем, они имеют коэффициент теплопроводности 0,03-0,12 Вт/мК.

Предпочтительно в качестве полых микросфер применяют полые микросферы из стекла. В особенно предпочтительной форме выполнения стеклянные микросферы имеют гидростатический предел прочности при сжатии по меньшей мере 20 бар. Например, в качестве стеклянных полых микросфер можно применять микросферы 3M - Scotchlite® Glass Bubbles.

В качестве латентных накопителей тепла можно применять заключенные и не заключенные в капсулу, жирорастворимые вещества с переходом их твердого состояния в жидкое выше 20°C, чаще воски.

Они могут быть заключены в капсулу из полимера. При непрерывной добыче нефти латентные накопители тепла поглощают тепло сырой теплой нефти и плавятся. При кратковременной остановке производства изоляционный слой снаружи остывает медленно, причем также остывает жирорастворимый наполнитель латентного накопителя тепла, отвердевает и при этом снова отдает тепло сырой нефти. Подобные растворы описаны в DE 10256550, WO 2004/003424, US 6,000,438, WO 2002/016733 или CN 101545565.

Далее также можно в качестве вспомогательных средств и добавок добавить известные из существующих технологий вспенивающие агенты, такие как, например, воду, пентан, циклопентан и т.д. Однако предпочтительно не применять никаких вспенивающих агентов, особенно не добавлять воду.

Далее особенно предпочтительно уменьшать остаточную влажность эдукта с помощью добавления водоуловителей. В качестве водоуловителя можно использовать, например, цеолит. Водоуловители используют, например, в количестве 0,1-10 мас.%, относительно общей массы полиольных компонентов.

Для получения полиуретановой реакционной смеси согласно изобретению компонента (Z1) и компонента (Z2) добавляют для превращения в таких количествах, чтобы эквивалентное отношение NCO-групп изоцианатных групп к сумме реактивных атомов водорода находилось в определенных пределах. Специалист использует понятия "индекс" или "коэффициент". Он отражает молекулярное отношение NCO групп к реактивным атомам водорода. Индекс 100 при этом соответствует соотношению 1:1. При индексе более 100 присутствует молекулярных избыток изоцианатов, при индексе меньше 100 присутствует избыток реактивных атомов водорода. Предпочтительно индекс равен 50-2500, более предпочтительно 60-350, еще более предпочтительно 85-130 и весьма предпочтительно 90-115.

Согласно вышеупомянутому определению присутствующие эпоксидные группы соединения (V1) согласно изобретению не используют для вычисления индекса или коэффициента.

Исходные компоненты обычно смешивают при температуре 5-120°C, предпочтительно 10-80°C, более предпочтительно 20-60°C и оставляют для проведения реакции.

Согласно другому аспекту данное изобретение также касается применения соединения (P1), которое получено посредством реакции, по меньшей мере, одного полиэпоксида с соединением (V1), выбранным из полиэфиров, для изготовления полиуретанов, причем соотношение NH-групп полиэфирамина или OH-групп полиэфирола к эпоксидным группам полиэпоксида составляет 1:1,5 -1:75, и причем эпоксидная эквивалентная масса по меньшей мере одного полиэпоксида находится между 100 и 250.

Как указано выше, с помощью способа согласно изобретению, получают полиуретаны, которые имеют особенно хорошую гидролитическую стабильность, особенно хорошую гидролитическую стабильность при высоких температурах.

Поэтому согласно другой форме выполнения настоящее изобретение касается полиуретана, как описано ранее, причем полиуретан является литьевым эластомером. Их можно применять в различных технических областях, например в качестве минного фильтра, дискового грохота и роликов, покрытий для валика и т.д.

Согласно другому аспекту настоящее изобретение касается полиуретана, который получен согласно вышеописанному способу получения полиуретана.

Поэтому согласно другой форме выполнения настоящее изобретение касается полиуретана, как описано ранее, причем полиуретан является компактным полиуретаном.

Полиуретаны согласно изобретению, в частности, подходят для нанесения покрытий на трубопроводы, в качестве монтажных стыков и для подводной техники (подводного оборудования).

Если, как описано выше, не используют вспенивающих агентов, то в качестве продукта согласно изобретению получают компактные полиуретаны и не получают пенополиуретаны. Подходящие условия реакции или условия изготовления для получения полиуретана или наносимого покрытия известны специалисту.

Смешивание компонентов можно проводить в обычных перерабатывающих машинах. В предпочтительной форме выполнения смешивание проводят с помощью машин, работающих при низком давлении, или с помощью машин, работающих при высоком давлении. При этом детали с наносимым покрытием можно получить или посредством литьевого формования или посредством ротационного способа. Однако предпочтительным является литьевое формование. При этом реакционную смесь выливают в форму, в которой находится элемент, на который наносят покрытие, например труба. После отвердевания полиуретана форму удаляют. Материал можно сразу же использовать. В особой форме выполнения изобретения деталь, на которую нанесли покрытие, подвергают еще тепловой обработке.

При методе центробежного литья реакционную смесь наносят с помощью нанесения расплава на вращающийся элемент, например трубу нефтепровода. При этом реакционную смесь получают с помощью обычных смесительных устройств, например месильной головки, работающей при низком давлении. В особой форме выполнения нанесение проводят с помощью щелевой головки. Подачу месильной головки или трубы, в общем, проводят таким образом, что при постоянной подаче можно получить необходимую толщину полиуретанового слоя. Для этого реакционная смесь может предпочтительно содержать тиксотропные присадки, благодаря чему предотвращают стекание вниз каплями реакционной смеси с вращающегося элемента.

Альтернативно можно проводить не прямое нанесение покрытия. Для этого реакционную смесь

компонентов выливают в форму и затем вынимают. Затем полученное таким образом формованное изделие наносят на элемент трубы, на который наносят покрытие, например, с помощью завинчивания или приклеивания.

Толщина полиуретанового слоя предпочтительно составляет 5-200 мм, особенно предпочтительно 10-150 мм и весьма предпочтительно 20-100 мм. При необходимости на полиуретановый слой можно наносить один или несколько других слоев, например один изолирующий слой и/или один защитный слой из термопластов. Предпочтительно на полиуретановый слой не наносят других слоев.

Полиуретановое покрытие согласно изобретению отличается превосходными механическими качествами, такими как относительное удлинение при разрыве и предел прочности при растяжении, а также отличной гидролитической стабильностью.

Элемент, на который наносят покрытие, например деталь трубопровода или труба, может быть деталью трубопровода без покрытия из стали, также можно применять детали трубопровода, которые уже имеют один или несколько слоев покрытия. Предпочтительно в рамках настоящего изобретения на деталь трубопровода сразу наносят покрытие полиуретановой реакционной смесью согласно изобретению. Альтернативно полиуретановую реакционную смесь согласно изобретению, можно также наносить на деталь трубопровода с наружным покрытием из эпоксидного порошка или с покрытием из полипропилена (или также полиэтилена). При необходимости деталь трубопровода также уже может иметь покрытие из первого полиуретанового слоя, который содержит, например, латентный накопитель тепла. Затем полиуретановая реакционная смесь затвердевает в полиуретановый слой, при необходимости, с помощью термообработки, например, с помощью струйной обработки или в печи.

Под элементами трубопровода с полиуретановым покрытием в значении настоящего изобретения необходимо понимать не только классические нанесенные покрытия труб, а также покрытые полиуретаном диапазоны сварки трубопровода, так называемые "монтажные стыки", и покрытые полиуретаном детали, которые соединяются с трубопроводом, как муфты, детали присоединения к буровым отверстиям, фонтанная арматура, коллекторы, насосы и буйки. Также необходимо упомянуть элементы трубопровода с покрытым полиуретаном кабелем, предпочтительно с офшорным кабелем. Далее в значении настоящего изобретения покрытый полиуретаном элемент трубопровода также включает в себя трубы, которые содержат кожух (оболочку) для укрепления, как жесткие накладки или ограничители изгиба, причем жесткие накладки и ограничители изгиба соответствуют полиуретановому покрытию. Предпочтительно под элементом трубопровода с полиуретановым покрытием согласно изобретению, следует понимать элемент трубопровода офшорного нефтепровода или офшорный кабель. При этом "офшорный" означает, что эти предметы при обычном использовании соприкасаются с морской водой. Особенно предпочтительно покрытый полиуретаном элемент трубопровода согласно изобретению является покрытой полиуретаном трубой офшорного нефтепровода, монтажными стыками офшорного нефтепровода или фонтанной арматурой (называемой также "фонтанная елка") офшорного нефтепровода, особенно офшорного нефтепровода для добычи нефти.

Нанесение покрытия на детали можно проводить, как указано выше, непосредственно или косвенно, причем при непрямом (косвенном) нанесении покрытия полиуретан изготавливают отдельно и затем наносят на необходимую деталь, например, с помощью привинчивания. Предпочтительно полиуретан сразу выливают или распыляют на поверхность материала, на который необходимо нанести покрытие. В общем, поверхности, на которые наносят покрытие, состоят из таких металлов, как сталь, железо, медь или алюминий, или из синтетических материалов, как например, полипропилен или эпоксидные смолы. Для лучшего сцепления при необходимости также можно применять обычные вещества, повышающие прочность сцепления, как например, внутренние вещества, повышающие прочность сцепления, которые добавляют к полиуретановым компонентам, внешние вещества, повышающие прочность сцепления, которые добавляют сразу на поверхность для нанесения покрытия и/или физические вещества, повышающие прочность сцепления. Также можно заранее обработать поверхность для нанесения покрытия, например, с помощью обработки пламенем или плазмой.

Таким образом, согласно следующему аспекту, настоящее изобретение также касается применения полиуретана, который получен согласно одному из способов получения полиуретана, как описано ранее, или полиуретана, как описано ранее, для нанесения покрытия на трубопроводы, в качестве покрытия трубопровода, монтажных стыков или "елки" для офшорной зоны.

Согласно другому аспекту настоящее изобретение также касается применения полиуретана, который получен согласно одному из способов получения полиуретана, как описано ранее, или полиуретана, как описано ранее, в качестве стеклосинтактического полиуретана.

Другие формы выполнения настоящего изобретения представлены в пунктах формулы изобретения 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 настоящего изобретения, но изобретение не ограни-

чивается ими. Весьма предпочтительно настоящее изобретение содержит такие формы выполнения, которые вытекают из указанных ниже действий и, таким образом, из комбинаций.

1) Способ получения полиуретана, включающий реакцию, по меньшей мере, следующих компонентов:

(i) компонента (Z1), содержащего по меньшей мере одно изоцианат-реактивное соединение (P1), и  
(ii) компонента (Z2), содержащего по меньшей мере один полиизоцианат,  
причем соединение (P1) получено посредством реакции по меньшей мере одного полиэпоксида с соединением (V1), выбранным из группы, состоящей из полиэфираминов и полиэфиров, причем соотношение NH-групп полиэфирамина или OH-групп полиэфирола к эпоксидным группам полиэпоксида составляет 1:1,5-1:75,  
и причем эпоксидная эквивалентная масса по меньшей мере одного полиэпоксида находится между 100 и 250.

2) Способ получения полиуретана согласно форме выполнения 1, причем в реакции помимо компонентов (i) и (ii) применяют по меньшей мере один из следующих компонентов:

(iii) дополнительное изоцианат-реактивное соединение, выбранное из полиолов,  
(iv) удлинитель цепи, имеющий молекулярный вес, меньше 450 г/моль, причем удлинители цепи имеют два изоцианат-реактивных атома водорода,  
(v) дополнительные добавки, выбранные из поверхностно-активных веществ, красителей, пигментов, защитных средств от окисления, защитных средств от УФ, водоуловителей, катализаторов, латентных накопителей тепла и полых микросфер, противовспенивающих добавок, защитных средств от гидролиза.

3) Способ получения полиуретана согласно форме выполнения 1 или 2, причем соединение (P1) имеет теоретически рассчитанное OH-число в диапазоне 0,5-75 мг КОН/г.

4) Способ получения полиуретана согласно одной из форм выполнения 1-3, причем соединение (P1) имеет теоретически рассчитанную эпоксидную эквивалентную массу в диапазоне 80-5000 г/экв.

5) Способ получения полиуретана согласно одной из форм выполнения 1-4, причем соединение (V1) является полиэфирамином с молекулярной массой в диапазоне 500-30000 г/моль.

6) Способ получения полиуретана согласно одной из форм выполнения 1-5, причем соединение (V1) является полиэфиролом с молекулярной массой в диапазоне 500-30000 г/моль.

7) Способ получения полиуретана согласно одной из форм выполнения 1-6, причем полиизоцианат является ароматическим полиизоцианатом.

8) Способ получения полиуретана согласно одной из форм выполнения 1-7, причем полиизоцианат имеет содержание NCO 2-33,5%.

9) Способ получения полиуретана согласно одной из форм выполнения 1-8, причем применяют катализатор.

10) Способ получения полиуретана согласно одной из форм выполнения 1-9, причем количество катализаторов в компоненте (Z1) находится в диапазоне 0,00001-5 мас. %.

11) Полиуретан, который получен способом согласно одной из форм выполнения 1-10.

12) Полиуретан согласно форме выполнения 11, причем полиуретан является компактным полиуретаном.

13) Полиуретан согласно форме выполнения 11 или 12, причем полиуретан является литьевым эластомером.

14) Применение соединения (P1), полученного посредством реакции по меньшей мере одного полиэпоксида с соединением (V1), выбранным из полиэфиров, для изготовления полиуретанов, причем соотношение OH-групп полиэфирола к эпоксидным группам полиэпоксида составляет 1:1,5-1:75 и причем эпоксидная эквивалентная масса по меньшей мере одного полиэпоксида находится между 100 и 250.

15) Применение полиуретана, который получен способом по одному из пп. 1-10, или полиуретана по одному из пп. 11-13 для нанесения покрытия на трубопроводы, в качестве монтажных стыков или для подводной техники (подводного оборудования) для прибрежных зон.

16) Применение полиуретана, который получен способом по одному из пп. 1-10, или полиуретана по одному из пп. 11-13 в качестве стеклосинтактического полиуретана.

17) Применение полиуретана, который получен способом по одному из пп. 1-10, или полиуретана по одному из пп. 11-13 для технического или промышленного использования.

Далее изобретение необходимо более подробно пояснить с помощью примеров, не ограничиваясь предметом изобретения.

### Примеры

#### 1) Применяемые вещества

|             |                                                                                                                                       |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Полимер 1:  | Jeffamin® T-403 полиэфирамин с молекулярной массой примерно 440 г/моль, AHEW 81 г/экв фирмы Huntsman                                  |
| Полимер 2:  | Jeffamin® T-3000 полиэфирамин с молекулярной массой примерно 3000 г/моль, AHEW 530 г/экв фирмы Huntsman                               |
| Полимер 3:  | Jeffamin® T-5000 полиэфирамин с молекулярной массой примерно 5000 г/моль, AHEW 952 г/экв фирмы Huntsman                               |
| Полимер 4:  | Полиэфирамин D-2000 BASF с молекулярной массой примерно 2000 г/моль, AHEW 500 г/экв фирмы Huntsman                                    |
| Полимер 5:  | Jeffamin® T-4000 полиэфирамин с молекулярной массой примерно 4000 г/моль, AHEW 1000 г/экв фирмы Huntsman                              |
| Полимер 6:  | Lupranol 2090 фирмы BASF Polyurethanes GmbH, трифункциональный полиол со значением ОН 28 мг КОН/г                                     |
| Полимер 7:  | Полиэфирол на основе сорбитола, пропиленоксида и этиленоксида с количеством этиленоксида 10 мас.% и числом ОН 43 мг КОН/г             |
| Полимер 8:  | Lupranol 1005/1 фирмы BASF Polyurethanes GmbH, полипропиленгликоль со средней молекулярной массой 4000 г/моль и числом ОН 28 мг КОН/г |
| Полимер 9:  | Полиэфирол на основе триметилпропана и пропиленоксида со значением ОН 860 мг КОН/г                                                    |
| Полимер 10: | Lupranol 1200 фирмы BASF Polyurethanes GmbH, полипропиленгликоль со средней молекулярной массой 450 г/моль и числом ОН 248 мг КОН/г   |
| Полимер 11: | Lupranol 2010/1 фирмы BASF Polyurethanes GmbH, со значением ОН 45 мг КОН/г                                                            |
| Эпоксид 1:  | EPON™ Resin 828 фирмы Momentive, 2 функциональная эпоксидная смола на основе Бисфенола-А и эпихлоргидрина с EEW 185 г/экв             |
| Эпоксид 2:  | Araldite® GY 250 фирмы Huntsman, эпоксидная смола на основе Бисфенола-А и эпихлоргидрина с EEW 185 г/экв                              |
| Эпоксид 3:  | Epilox® 13-21 фирмы Leuna Harze, эпоксидный реактивный разбавитель на основе 1,4-бутандиола и                                         |

|                |                                                                                                                                   |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                | эпихлоргидрина с EEW 132 г/экв                                                                                                    |
| Эпоксид 4:     | Epilox® 13-31 фирмы Leuna Harze, эпоксидный реактивный разбавитель на основе триметилпропана и эпихлоргидрина и с EEW 136 г/экв   |
| Эпоксид 5:     | Epilox® M 985 фирмы Leuna Harze, диглицидиловый эфир на основе полиоксипропилена с EEW 460 г/экв                                  |
| Эпоксид 6:     | IPOX® RD 19 фирмы ipox chemicals, полиоксипропилен-диглицидиловым эфиром с EEW 315 г/экв                                          |
| Эпоксид 7:     | IPOX® RD 21 фирмы ipox chemicals, поли(тетраметиленоксид)-диглицидиловым эфиром с EEW 420 г/экв                                   |
| Эпоксид 8:     | Epilox® A 19-03 фирмы Leuna-Harze с EEW 190 г/экв                                                                                 |
| DL:            | Пропиленкарбонат                                                                                                                  |
| DF:            | Пеногаситель                                                                                                                      |
| ZP:            | цеолитная паста 50%-ная в полиоле со значением OH 80 мг KOH/г                                                                     |
| KV1:           | 1,4-бутандиол                                                                                                                     |
| AV1:           | 2-амино-1-пропанол фирмы Aldrich                                                                                                  |
| Катализатор 1: | Lupragen N 201 фирмы BASF Polyurethanes GmbH                                                                                      |
| Катализатор 2: | Fomrez UL 28 фирмы Momentive                                                                                                      |
| Катализатор 3: | 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол фирмы Aldrich                                                                                  |
| Катализатор 4: | K-Kat XK 604 фирмы King Industries                                                                                                |
| Катализатор 5: | Anchor® 1040 фирмы Air-Products                                                                                                   |
| Катализатор 6: | Tyzor® TE фирмы Dorf Ketal                                                                                                        |
| ISO1:          | Lupranat MP 102 фирмы BASF Polyurethanes GmbH с содержанием NCO 23 %                                                              |
| ISO2:          | Lupranat M 20 фирмы BASF Polyurethanes GmbH с содержанием NCO 31,5 %                                                              |
| ISO3:          | Lupranat MM 103 фирмы BASF Polyurethanes GmbH, карбодиимид-модифицированный 4,4'-дифенилметандиизоцианат с содержанием NCO 29,5 % |
| ISO4:          | ISO 134/7 фирмы BASF Polyurethanes GmbH с содержанием NCO 26,2 %                                                                  |
| ISO5:          | Смесь из 30 % ISO 1 и 70 % ISO 2 с содержанием NCO 28,9 %                                                                         |
| ISO6:          | Смесь из 50 % ISO 1 и 50 % ISO 3 с содержанием NCO 26,2 %                                                                         |
| ISO7:          | Смесь из 70 % ISO 1 и 30 % ISO 2 с содержанием NCO 25,5 %                                                                         |

## 2) Общая инструкция получения продуктов превращения из полиэфираминов и полиэпоксидов

Для получения продуктов превращения из полиэфираминов и полиэпоксидов в 4-х горловую колбу с мешалкой, азотистым началом и охладителем сначала поместили соответствующее количество эпоксидной смолы или эпоксидной смеси и затем добавили соответствующее количество полиэфирамина или полиэфираминной смеси. Реакционную смесь медленно нагревали до температуры 125°C и держали по меньшей мере в течение 3 ч при этой температуре. Затем материал охладили до 60-80°C и начали разлив.

В табл. 1a и 1b представлены некоторые примеры продуктов превращения согласно изобретению.

| Таблица 1a                       |      |      |      |      |      |      |      |       |
|----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
|                                  | B1   | B2   | B3   | B4   | B5   | B6   | B7   | B8    |
| <b>смола Momentive Resin 828</b> | 88,1 | 78,7 | 78,7 | 64,9 | 64,9 | 48,1 | 52,6 | 35,7  |
| <b>полиэфирамин D 2000</b>       | 11,9 |      | 21,3 |      | 35,1 |      | 47,4 |       |
| <b>Jeffamin D-4000</b>           |      | 21,3 |      | 35,1 |      | 51,9 |      | 64,3  |
| <b>EEWP (определено)</b>         | 221  | 247  | 261  | 317  | 356  | 481  | 528  | 777   |
| <b>значение OH (определено)</b>  | 13,4 | 11,9 | 23,9 | 19,7 | 39,4 | 29,1 | 53,2 | 36,1  |
| <b>вязкость при 50 °C [Пас]</b>  | 1,82 | 1,89 | 3,21 | 2,90 | 8,36 | 5,36 | 34,9 | 13,21 |

  

| Таблица 1b                   |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                              | B9    | B10   | B11   | B12   | B13   | B14   | B15   | B16   |
| <b>смола Araldite GY 250</b> | 64,36 | 48,68 | 63,02 | 91,77 | 47,46 |       |       |       |
| <b>эпоксид 3</b>             |       |       |       |       |       | 35,92 |       |       |
| <b>эпоксид 4</b>             |       |       |       |       |       |       | 41,68 |       |
| <b>эпоксид 7</b>             |       |       |       |       |       |       |       | 78,95 |
| <b>полиэфирамин D 2000</b>   | 35,64 |       |       |       |       |       |       |       |
| <b>Jeffamin D-4000</b>       |       |       |       |       | 52,54 |       |       |       |
| <b>Jeffamin T-5000</b>       |       | 51,32 |       |       |       | 64,08 | 58,32 | 21,05 |
| <b>Jeffamin T-3000</b>       |       |       | 36,98 |       |       |       |       |       |
| <b>Jeffamin T-403</b>        |       |       |       | 8,23  |       |       |       |       |
| <b>EEWP (определено)</b>     | 359   | 478   | 369   | 253   | 490   | 488   | 408   | 603   |
| <b>значение OH</b>           |       |       |       |       |       | 38    | 34    | 12    |
| <b>(определено)</b>          | 39    | 30    | 39    | 57    | 29    |       |       |       |

### 3) Испытание на устойчивость при хранении во влажных условиях

Применение эпоксидов Бисфенола-А и эпихлоргидрина в качестве выбранных добавок для офшорного применения подробно описано в WO 2011/161047 и WO 2011/003529. Однако в этих системах можно применять только незначительное количество эпоксидной смолы, так как эпоксидная смола не связана в матрицу. Далее большая загрузка эпоксидных смол приводит к уменьшению растяжения при хранении в воде или водяном паре и высоких температурах. Нормальный полиуретановый эластомер во влажных и теплых условиях при повышенных температурах является менее стабильным. Это необходимо разъяснить на следующих примерах.

Для этого сначала смешивают составные части полиольных компонентов (полиолы, удлинители цепи, цеолитную пасту, пеногаситель, продукты превращения согласно изобретению, из полиэфираминов или полиолов и полиэпоксидов и т.д.) с помощью устройства Speedmixer™ фирмы Haunschild в течение 20 с при 800 об/мин и в течение 40 с при 2000 об/мин и затем дегазируют в вакууме. Потом в смесь добавляют соответствующее количество дегазированного изоцианатного компонента и перемешивают в течение 40 с при 2000 об/мин в Speedmixer™. Затем реактивную смесь помещают в нагретую до 70°C форму для получения контрольных пластин толщиной 2 мм. Через 2 ч при 70°C контрольные пластины вынимают из формы и после 7-дневного хранения в нормальных условиях из этих контрольных пластин вырезают контрольные стержни и определяют предел прочности при растяжении и относительное удлинение согласно DIN 53504. Затем другую часть этих контрольных стержней для испытания на растяжение помещают на хранение на 5, 10 или 15 ч при 130°C в водяной пар и затем определяют предел прочности при растяжении и относительное удлинение согласно DIN 53504.

Следующая табл. 2 представляет составы композиций и результаты испытаний.

Таблица 2

|                                   | V1    | V2     | B17    | B18    | B19    | V3     |
|-----------------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| <b>полимер 6</b>                  | 85,32 |        |        |        |        |        |
| <b>эпоксид 1</b>                  |       | 80,498 |        |        |        | 86,500 |
| <b>материал из В 9</b>            |       |        | 80,498 | 86,500 |        |        |
| <b>материал из В 10</b>           |       |        |        |        | 86,500 |        |
| <b>KV</b>                         | 13,00 | 17,000 | 17,000 | 11,000 | 11,000 | 11,000 |
| <b>ZP</b>                         | 1,50  | 2,000  | 2,000  | 2,500  | 2,500  | 2,500  |
| <b>DL</b>                         |       | 5,000  | 5,000  |        |        |        |
| <b>DF</b>                         |       | 0,500  | 0,500  |        |        |        |
| <b>катализатор 1</b>              | 0,18  |        |        |        |        |        |
| <b>катализатор 2</b>              |       | 0,002  | 0,002  | 0,0005 | 0,0005 | 0,0005 |
| <b>ISO 4</b>                      | X     |        |        | X      | X      | X      |
| <b>ISO 5</b>                      |       | X      | X      |        |        |        |
| <b>индекс</b>                     | 103   | 103    | 103    | 103    | 103    | 103    |
| <b>0 ч 130 °C/водный пар</b>      |       |        |        |        |        |        |
| прочность при<br>растяжении [МПа] | 16    | 20     | 28     | 21     | 18     | n.M.   |
| относительное<br>удлинение [%]    | 490   | 90     | 80     | 140    | 120    | n.M.   |
| <b>5 ч 130 °C/ водный пар</b>     |       |        |        |        |        |        |
| прочность при<br>растяжении [МПа] | 10    | 52     | 33     | 28     | 22     | n.M.   |
| относительное<br>удлинение [%]    | 390   | 5      | 50     | 150    | 130    | n.M.   |
| <b>10 ч 130 °C/ водный пар</b>    |       |        |        |        |        |        |
| прочность при<br>растяжении [МПа] | 6     | 24     | 36     | 28     | 22     | n.M.   |
| относительное<br>удлинение [%]    | 220   | 2      | 40     | 120    | 130    | n.M.   |
| <b>15 ч 130 °C/ водный пар</b>    |       |        |        |        |        |        |
| прочность при<br>растяжении [МПа] | 4     | 23     | 37     | 27     | 25     | n.M.   |
| относительное<br>удлинение [%]    | 110   | 1      | 40     | 130    | 150    | n.M.   |

n.M. измерение невозможно, так как материал слишком мягкий и не может быть извлечен из формы.

Как видно из сравнительных примеров и образцов, нормальный полиуретановый эластомер не имеет особой устойчивости во влажных условиях и при высоких температурах. Применение высоких концентраций эпоксидов в Примере V2 показывает, что материалы очень сильно теряют способность к растяжению. Далее в Примере V3 не смогли получить материал, который можно было бы использовать для проверки. Материал из V3 был слишком мягкий и не мог быть извлечен из формы после 24-часового затвердевания при 70°C. Это означает, что высокие концентрации эпоксидных смол просто нельзя использовать в полиуретановой системе. Примеры B17-B19 согласно изобретению показывают, что материалы имеют отличные качества во влажных и теплых условиях без уменьшения относительного удлинения ниже критического уровня. Далее из примеров следует, что с помощью соответствующей модификации изоцианатных преполимеров можно еще раз улучшить систему согласно изобретению или получить материал лучшего качества, что невозможно при использовании чистой эпоксидной смолы.

## 4) Испытания - хранение во влажных условиях

Описанные в WO 2011/161047 системы, которые имеют концентрацию эпоксидных смол 2-15 мас.% относительно полиольных компонентов, также при длительном хранении в синтетической морской воде (согласно ASTM D1141-98 "Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water" (Стандартная практика приготовления аналога морской воды)) при повышенных температурах показывают плохую гидролитическую стабильность. Для предотвращения негативного воздействия высоких концентраций эпоксидных смол в композициях специалист мог бы использовать предложенные эпоксидные смолы на основе полиэфиролов и эпихлоргидрина. Однако эти материалы имеют негативные свойства, которые необходимо описать в следующих примерах.

Для этого сначала смешивают составные части полиольных компонентов (полиолы, удлинители цепи, цеолитную пасту, пеногаситель, продукты превращения согласно изобретению, из полиэфираминов или полиолов и эпоксидов и т.д.) с помощью устройства Speedmixer™ фирмы Haunschild в течение 20 с при 800 об/мин и в течение 40 с при 2000 об/мин и затем дегазируют в вакууме. Потом в смесь добавляют соответствующее количество дегазированного изоцианатного компонента и перемешивают в течение 40 с при 2000 об/мин в Speedmixer™. Затем реактивную смесь помещают в нагретую до 70°C форму для получения контрольных пластин толщиной 2 мм. Через 2 ч при 70°C контрольные пластины вынимают из формы и после 7-дневного хранения в нормальных условиях из этих контрольных пластин вырезают контрольные стержни и определяют предел прочности при растяжении и относительное удлинение согласно DIN 53504. Затем другую часть этих контрольных стержней поместили на хранение в синтетическую морскую воду в напорном резервуаре при 120°C и при определенных условиях извлекли контрольные стержни и сразу же определили прочность на растяжение материалов и относительное удлинение. Затем также определили прочность на растяжение материалов в высушенном состоянии. Для этого контрольные стержни высушивали после извлечения из синтетической морской воды по меньшей мере в течение 16 ч при 40°C и затем кондиционировали в течение последующих 2 ч в нормальных условиях.

Следующие табл. 4а и 4b дают сведения о результатах. Состав представлен в табл. 3а и 3b. Как видно из испытаний V6-V8, высокие концентрации эпоксидных смол на основе полиэфиролов и эпихлоргидрина показывают плохую совместимость с полиуретановой системой. Эпоксидная смола перемещается наружу из полиуретана во время 7-дневного хранения. Этот эффект также частично зафиксирован уже после извлечения из формы. Тем временем B23 показывает, что при использовании материалов согласно изобретению, можно вводить большое количество этих несовместимых эпоксидов в полиуретановую систему. Опыты V4 и V5 показывают, что обнаруженные в уровне техники комбинации эпоксидных смол в полиольных смесях не приводят к достаточной гидролитической стабильности при высоких температурах. Материалы согласно изобретению, в B20-22 имеют очень хорошую гидролитическую стабильность при высоких температурах.

Таблица 3а

|                         | V4     | V5     | V6     | V7     | V8     | V9     | V10    |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| <b>полимер 6</b>        |        |        |        |        |        |        | 82,498 |
| <b>полимер 7</b>        | 73,000 | 65,000 |        |        |        |        |        |
| <b>эпоксид 2</b>        | 15,000 | 15,000 |        |        |        | 82,498 |        |
| <b>эпоксид 5</b>        |        |        | 82,498 |        |        |        |        |
| <b>эпоксид 6</b>        |        |        |        | 82,498 |        |        |        |
| <b>эпоксид 7</b>        |        |        |        |        | 82,498 |        |        |
| <b>материал из B 10</b> |        |        |        |        |        |        |        |
| <b>материал из B 14</b> |        |        |        |        |        |        |        |
| <b>материал из B 15</b> |        |        |        |        |        |        |        |
| <b>материал из B 16</b> |        |        |        |        |        |        |        |
| <b>KV</b>               | 10,000 | 18,000 | 15,000 | 15,000 | 15,000 | 15,000 | 15,000 |
| <b>ZP</b>               | 1,500  | 1,500  | 2,500  | 2,500  | 2,500  | 2,500  | 2,500  |
| <b>DL</b>               |        |        |        |        |        |        |        |
| <b>DF</b>               | 0,500  | 0,500  |        |        |        |        |        |
| <b>катализатор 1</b>    |        |        |        |        |        |        |        |
| <b>катализатор 2</b>    | 0,005  | 0,005  | 0,002  | 0,002  | 0,002  | 0,002  | 0,002  |
|                         |        |        |        |        |        |        |        |

|               |     |     |     |     |     |     |     |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| <b>ISO 2</b>  |     |     | X   | X   | X   | X   | X   |
| <b>ISO 6</b>  | X   | X   |     |     |     |     |     |
|               |     |     |     |     |     |     |     |
| <b>индекс</b> | 103 | 103 | 103 | 103 | 103 | 103 | 103 |
|               |     |     |     |     |     |     |     |

Таблица 3b

|                         | <b>B20</b> | <b>B21</b> | <b>B22</b> | <b>B23</b> |
|-------------------------|------------|------------|------------|------------|
| <b>полимер 6</b>        |            |            |            |            |
| <b>полимер 7</b>        |            |            |            |            |
| <b>эпоксид 2</b>        |            |            |            |            |
| <b>эпоксид 5</b>        |            |            |            |            |
| <b>эпоксид 6</b>        |            |            |            |            |
| <b>эпоксид 7</b>        |            |            |            |            |
| <b>материал из В 10</b> |            | 82,498     |            |            |
| <b>материал из В 14</b> | 82,498     |            |            |            |
| <b>материал из В 15</b> |            |            | 82,498     |            |
| <b>материал из В 16</b> |            |            |            | 82,498     |
| <b>KV</b>               | 15,000     | 15,000     | 15,000     | 15,000     |
| <b>ZP</b>               | 2,500      | 2,500      | 2,500      | 2,500      |
| <b>DL</b>               |            |            |            |            |
| <b>DF</b>               |            |            |            |            |
| <b>катализатор 1</b>    |            |            |            |            |
| <b>катализатор 2</b>    | 0,002      | 0,002      | 0,002      | 0,002      |
|                         |            |            |            |            |
| <b>ISO 2</b>            | X          | X          | X          | X          |
| <b>ISO 6</b>            |            |            |            |            |
|                         |            |            |            |            |
| <b>индекс</b>           | 103        | 103        | 103        | 103        |
|                         |            |            |            |            |

Таблица 4а

|                                       | V4            | V5            | V6   | V7           | V8   | V9           | V10          |
|---------------------------------------|---------------|---------------|------|--------------|------|--------------|--------------|
| <b>примечания</b>                     | C             | C             | A    | B            | A    | C            | C            |
| <b>механические свойства</b>          |               |               |      |              |      |              |              |
| твёрдость [Shore A]                   | 85            | 94            | n.B. | 91           | n.B. | 97           | 90           |
| твёрдость [Shore D]                   | n.B.          | 49            | n.B. | 31           | n.B. | 59           | 38           |
| предел прочности при растяжении [МПа] | 12            | 23            | n.B. | 12           | n.B. | 22           | 13           |
| относительное удлинение [%]           | 170           | 170           | n.B. | 90           | n.B. | 90           | 80           |
| <b>7 дней гидролиза (120 °C)</b>      |               |               |      |              |      |              |              |
| предел прочности при растяжении [МПа] | 12<br>(n.B.)  | 22<br>(n.B.)  | n.B. | 4<br>(6)     | n.B. | 48<br>(n.B.) | 4<br>(8)     |
| относительное удлинение [%]           | 150<br>(n.B.) | 160<br>(n.B.) | n.B. | 120<br>(130) | n.B. | 3<br>(n.B.)  | 170<br>(180) |
| <b>14 дней гидролиза (120 °C)</b>     |               |               |      |              |      |              |              |
| предел прочности при растяжении [МПа] | 9<br>(n.B.)   | 18<br>(n.B.)  | n.B. | 2<br>(3)     | n.B. | n.B.         | F            |
| относительное удлинение [%]           | 170<br>(n.B.) | 170<br>(n.B.) | n.B. | 100<br>(120) | n.B. | n.B.         | F            |
| <b>28 дней гидролиза (120 °C)</b>     |               |               |      |              |      |              |              |
| предел прочности при растяжении [МПа] | 5<br>(n.B.)   | 10<br>(n.B.)  | n.B. | F            | n.B. | n.B.         | F            |
| относительное удлинение [%]           | 150<br>(n.B.) | 100<br>(n.B.) | n.B. | F            | n.B. | n.B.         | F            |
| <b>56 дней гидролиза (120 °C)</b>     |               |               |      |              |      |              |              |
| предел прочности при растяжении [МПа] | F             | F             | n.B. | F            | n.B. | n.B.         | F            |
| относительное удлинение [%]           | F             | F             | n.B. | F            | n.B. | n.B.         | F            |

Таблица 4б

|                                       | B20         | B21        | B22        | B23  |
|---------------------------------------|-------------|------------|------------|------|
| <b>примечания</b>                     | C           | C          | C          | D    |
| <b>механические свойства</b>          |             |            |            |      |
| твёрдость [Shore A]                   | 94          | 96         | 94         | 87   |
| твёрдость [Shore D]                   | 45          | 62         | 50         | n.B. |
| предел прочности при растяжении [МПа] | 15          | 26         | 20         | 9    |
| относительное удлинение [%]           | 70          | 60         | 60         | 80   |
| <b>7 дней гидролиза (120 °C)</b>      |             |            |            |      |
| предел прочности при растяжении [МПа] | 12<br>(19)  | 26<br>(32) | 16<br>(27) | n.B. |
| относительное удлинение [%]           | 50<br>(30)  | 40<br>(40) | 30<br>(20) | n.B. |
| <b>14 дней гидролиза (120 °C)</b>     |             |            |            |      |
| предел прочности при растяжении [МПа] | 9<br>(16)   | 21<br>(27) | 13<br>(20) | n.B. |
| относительное удлинение [%]           | 70<br>(30)  | 50<br>(40) | 30<br>(20) | n.B. |
| <b>28 дней гидролиза (120 °C)</b>     |             |            |            |      |
| предел прочности при растяжении [МПа] | 6<br>(13)   | 16<br>(20) | 11<br>(22) | n.B. |
| относительное удлинение [%]           | 70<br>(40)  | 50<br>(40) | 40<br>(20) | n.B. |
| <b>56 дней гидролиза (120 °C)</b>     |             |            |            |      |
| предел прочности при растяжении [МПа] | 4<br>(8)    | 11<br>(15) | 9<br>(20)  | n.B. |
| относительное удлинение [%]           | 100<br>(80) | 90<br>(70) | 30<br>(20) | n.B. |

Примечания к таблице:

A: эпоксидная смола несовместима с PU системой, смола сильно мигрирует (отпотевает) из кон-

трольной пластины, невозможно определение механических свойств;

В: эпоксидная смола не очень хорошо совместима с PU системой, смола легко мигрирует (отпоте-  
вает) из контрольной пластины, определение механических свойств возможно;

С: выглядит однородно, полный механический контроль возможен;

Д: выглядит однородно, нет миграции продукта превращения из IPOX RD 21 и Jeffamin T-5000 из  
PU-материала;

Е: материал разрушен во время гидролиза - больше невозможно определение механических  
свойств;

( ): значение в скобках означает значение механических свойств после высушивания при 40°C в те-  
чение мин. 16 ч;

п.В.: свойства не определены.

#### 5) Перерабатываемость полиуретанов

Далее материалы согласно изобретению имеют значительные преимущества во время переработки  
по сравнению с эластомерами эпоксидных систем, которые описаны, например, в WO 2012/030339. Опи-  
санные в WO 2012/030339 материалы перерабатывают при повышенных температурах и для них также  
необходима высокая температура формования. Так как материалы часто применяют для нефтегазовой  
промышленности во время транспортировки и добычи (например, в качестве монтажных соединений), то  
это требование является трудновыполнимым. Далее эти материалы имеют очень долгий период извлече-  
ния из формы, что делает систему менее рентабельной. Преимущества материалов согласно изобре-  
тению, необходимо разъяснить дальше на следующих примерах.

Материалы согласно изобретению, получены следующим образом: Сначала смешивают составные  
части полиольных компонентов (полиолы, удлинители цепи, цеолитную пасту, пеногаситель, продукты  
превращения согласно изобретению, из полиэфираминов или полиолов и эпоксидов и т.д.) с помощью  
устройства Speedmixer™ фирмы Haunschild в течение 20 с при 800 об/мин и в течение 40 с при 2000  
об/мин и затем дегазируют в вакууме. Затем полиольную смесь Примера В25 нагрели до температуры  
50°C. В Примере В24 работали при комнатной температуре. Потом в смесь добавляют соответствующее  
количество дегазированного изоцианатного компонента с температурой 25°C (В24 и В25) и перемеши-  
вают в течение 40 с при 2000 об/мин в Speedmixer™. Затем материал поместили в форму при комнатной  
температуре размером 5×5×1 см и продолжили хранение при комнатной температуре. Через 5 мин хра-  
нения при комнатной температуре начали проверять каждую минуту, достаточную ли твердость имеет  
материал, прочность могли определить с помощью обычного индикаторного толщиномера Shore A. К  
моменту измеримой твердости Shore A материал извлекли и затем документально засвидетельствовали  
развитие твердости в течение времени.

Получение эластомеров на эпоксидной основе проводили аналогично способу, описанному в WO  
2012/030339. Для этого нагревали эпоксидные преполимеры до температуры 50°C и дегазировали. После  
этого добавили аминный отвердитель и катализатор 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол в соответст-  
вующем количестве и смешивали в течение 30 с при 800 об/мин и затем в течение 60 с при 2300 об/мин с  
помощью лабораторного миксера Speedmixer фирмы Haunschild и вылили в нагретую до 100°C форму  
размером 5×5×1см и поместили на хранение при 100°C в сушильный шкаф. Через 10 мин хранения при  
100°C начали проверять каждую минуту, достаточную ли твердость имеет материал, прочность могли  
определить с помощью обычного индикаторного толщиномера Shore A. К моменту измеримой твердости  
Shore A материал извлекли и затем документально засвидетельствовали развитие твердости в течение  
времени.

Следующая табл. 5 дает сведения о составе системы и развитии твердости в течение времени.

| Таблица 5        |        |      |        |     |
|------------------|--------|------|--------|-----|
|                  | В24    | V11  | В25    | V12 |
| материал из В 9  | 80,500 | 100  |        |     |
| материал из В 10 |        |      | 85,493 | 100 |
| KV               | 17,000 |      | 12,000 |     |
| ZP               | 2,000  |      | 2,000  |     |
| DL               | 5,000  |      |        |     |
| DF               | 0,500  |      | 0,500  |     |
| катализатор 2    | 0,002  |      |        |     |
| AV1              |        | 10,5 |        | 7,9 |
| катализатор 3    |        | 2,0  |        | 3,2 |
| катализатор 4    |        |      | 0,007  |     |
| ISO 6            |        |      | 100    |     |
| ISO 7            | 100    |      |        |     |

| индекс      | 103                 | -  | 103 | -  |
|-------------|---------------------|----|-----|----|
| время [мин] | прочность [Shore A] |    |     |    |
| 5           |                     |    | 48  |    |
| 7           | 40                  |    | 54  |    |
| 9           | 48                  |    | 60  |    |
| 11          | 52                  |    | 65  |    |
| 13          | 54                  | 35 | 73  | 20 |
| 15          | 56                  | 38 | 78  | 28 |
| 16          |                     | 40 |     | 33 |
| 17          | 61                  |    | 84  |    |
| 18          |                     | 42 |     | 40 |
| 19          | 67                  |    | 89  |    |
| 20          |                     | 46 | 92  | 47 |
| 21          | 73                  |    |     |    |
| 22          |                     | 52 |     | 51 |
| 24          | 84                  |    |     |    |
| 25          |                     | 55 |     | 59 |
| 30          | 94                  | 67 |     | 69 |

Примеры ясно показывают, что материалы согласно изобретению значительно быстрее создают прочность, что приводит к более быстрому извлечению из формы и таким образом к более высокой производительности. Далее материалы согласно изобретению также могут отвердевать при низких формовочных температурах. Это является предпочтительным, так как при переработке во время транспортировки и добычи очень сложно создать высокие температуры формования и технологически это является сложным.

#### б) Испытания на гидролитическую стабильность

Кроме непродолжительного времени извлечения из формы материалы согласно изобретению показывают соизмеримую гидролитическую стабильность, как известные в литературе эластомерные эпоксидные смолы. Это необходимо разъяснить на следующих примерах.

Для этого сначала смешивают составные части полиольных компонентов (полиолы, удлинители цепи, цеолитную пасту, пеногаситель, продукты превращения согласно изобретению, из полиэфираминов или полиолов и полиэпоксидов и т.д.) с помощью устройства Speedmixer™ фирмы Haunschild в течение 20 с при 800 об/мин и в течение 40 с при 2000 об/мин и затем дегазируют в вакууме. Потом в смесь добавляют соответствующее количество дегазированного изоцианатного компонента и перемешивают в течение 40 с при 2000 об/мин в Speedmixer™. Затем реактивную смесь помешают в нагретую до 70°C форму для получения контрольных пластин толщиной 2 мм. Через 2 ч при 70°C контрольные пластины вынимают из формы и после 7-дневного хранения в нормальных условиях из этих контрольных пластин вырезают контрольные стержни и определяют предел прочности при растяжении и относительное удлинение согласно DIN 53504. Затем другую часть этих контрольных стержней поместили на хранение в синтетическую морскую воду в напорном резервуаре при 150°C и при определенных условиях извлекли контрольные стержни и сразу же определили прочность на растяжение материалов и относительное удлинение.

Получение эластомеров на эпоксидной основе проводили аналогично способу, описанному в WO 2012/030339. Для этого нагревали эпоксидные преполимеры до температуры 50°C и дегазировали. После этого добавили аминный отвердитель и катализатор 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол в соответствующем количестве и смешивали в течение 30 с при 800 об/мин и затем в течение 60 с при 2300 об/мин с помощью лабораторного миксера Speedmixer фирмы Haunschild. Затем реактивную смесь помешают в нагретую до 100°C форму для получения контрольных пластин толщиной 2 мм. Через 2 ч при 100°C контрольные пластины вынимают из формы и после 7-дневного хранения в нормальных условиях из этих контрольных пластин вырезают контрольные стержни и определяют предел прочности при растяжении и относительное удлинение согласно DIN 53504. Затем другую часть этих контрольных стержней поместили на хранение в синтетическую морскую воду в напорном резервуаре при 150°C и при определенных условиях извлекли контрольные стержни и сразу же определили прочность на растяжение материалов и относительное удлинение.

Последующая табл. 6 предоставляет сведения о результатах. Как следует из примеров, материалы согласно изобретению, кроме превосходной устойчивости во влажных и теплых условиях также облада-

ют значительно улучшенной прочностью при растяжении, по сравнению с описанными в уровне техники эластомерами на основе эпоксидных смол, при сопоставимой стабильности во влажных и теплых условиях.

|                                          | Таблица 6 |     |
|------------------------------------------|-----------|-----|
|                                          | B26       | V13 |
| <b>материал из B 10</b>                  | 76,665    | 100 |
| <b>KV</b>                                | 16,190    |     |
| <b>ZP</b>                                | 1,905     |     |
| <b>DL</b>                                | 4,762     |     |
| <b>DF</b>                                | 0,476     |     |
| <b>катализатор 2</b>                     | 0,002     |     |
| <b>AV1</b>                               |           | 7,9 |
| <b>катализатор 3</b>                     |           | 1,6 |
| <b>ISO 2</b>                             | 100       | -   |
| <b>индекс</b>                            | 103       | -   |
| <b>механические свойства</b>             |           |     |
| предел прочности при<br>растяжении [МПа] | 25        | 8   |
| относительное удлинение [%]              | 90        | 90  |
| <b>7 дней гидролиза (150 °C)</b>         |           |     |
| предел прочности при<br>растяжении [МПа] | 9         | 2   |
| относительное удлинение [%]              | 150       | 100 |
| <b>14 дней гидролиза (150 °C)</b>        |           |     |
| предел прочности при<br>растяжении [МПа] | 7         | 2   |
| относительное удлинение [%]              | 220       | 90  |
| <b>28 дней гидролиза (150 °C)</b>        |           |     |
| предел прочности при<br>растяжении [МПа] | 7         | 2   |
| относительное удлинение [%]              | 220       | 90  |
| <b>56 дней гидролиза (150 °C)</b>        |           |     |
| предел прочности при<br>растяжении [МПа] | 7         | 2   |
| относительное удлинение [%]              | 220       | 90  |
| <b>98 дней гидролиза (150 °C)</b>        |           |     |
| предел прочности при<br>растяжении [МПа] | 7         | 2   |
| относительное удлинение [%]              | 200       | 110 |

#### 7) Примеры получения

Кроме продуктов превращения из полиэфираминов и эпоксидов также можно использовать продукты превращения из полиолов и эпоксидов. Это необходимо разъяснить на следующих примерах.

##### 7.1 Пример B27

В 1-литровую 4-х горловую колбу с мешалкой, термодатчиком, дефлегматором, пробкой и подогревом на масляной ванне поместили 80 г эпоксиды 8 (Epilox A 19-03, фирмы Leuna-Harze, эпоксидная эквивалентная масса = EEW 190), а также 410,2 г полимера 8 (Lupranol 1005/1). Смесь гомогенизировали и после промывки N<sub>2</sub> и при размешивании нагрели до 110°C. После достижения необходимой температуры добавили 2,0 г катализатора 5 в качестве катализатора, извлекли образец для определения EEW и осторожно нагрели реакционную смесь до 130°C. Определили EEW 1013 г/экв. Через час при температуре реакции (130-135°C) определили EEW 2304 г/экв (2270 г/экв рассчитано). Реакционную смесь охладили

и примерно при 70°C вылили в стеклянную бутылку. Получили мутноватую, слегка желтоватую вязкую жидкость со следующими параметрами:

EEW: 2606 г/экв (определено),  
 значение ОН: 24 мг КОН/г (определено),  
 вязкость: 18,5 Па·с (при 22°C).

#### 7.2 Пример В28

В 1-литровую 4-х горловую колбу с мешалкой, термодатчиком, дефлегматором, пробкой и подогревом на масляной ванне поместили 200 г эпоксиды 8 (Epilox A 19-03, фирмы Leuna-Harze, эпоксидная эквивалентная масса = EEW 190), а также 410,2 г полимера 8 (Lupranol 1005/1). Смесь гомогенизировали и после промывки N<sub>2</sub> и при размешивании нагрели до 110°C. После достижения необходимой температуры добавили 2,4 г катализатора 5 в качестве катализатора, извлекли образец для определения EEW и осторожно нагрели реакционную смесь до 130°C. Определили EEW 580. Через час при температуре реакции (130-135°C) определили EEW 773 (720 г/экв рассчитано). Реакционную смесь охладили и примерно при 70°C вылили в стеклянную бутылку. Получили прозрачную, слегка желтоватую и немного вязкую жидкость со следующими параметрами:

EEW: 825 г/экв (определено),  
 значение ОН: 19 мг КОН/г (определено),  
 вязкость: 3,7 Па·с (при 22°C).

#### 7.3 Пример В29

В 3-литровый лабораторный реактор, оснащенный 3-ступенчатой MIG-мешалкой, термодатчиком, дефлегматором, масляным нагревом поместили 1600,5 г бисфенол-А-диглицидилового эфира (Epilox A 19-03, фирмы Leuna-Harze, эпоксидная эквивалентная масса = EEW 190), а также 381,2 г полимера 10 (Lupranol 1200, фирмы BASF, OHZ 248). Смесь гомогенизировали и после промывки N<sub>2</sub> и при размешивании нагрели до 110°C. После достижения необходимой температуры добавили 6,0 г BF<sub>3</sub>-аминного комплекса (Anchor 1040, фирмы Air-Products) в качестве катализатора, извлекли образец для определения EEW и осторожно нагрели реакционную смесь до 130°C. Определили EEW 218,9 (7,31% EpO). Возникшую экзотермичность реакции сдерживали с помощью уменьшения масляного нагрева и сохраняли температуру реакции 130 и 135°C. Через час при температуре реакции определили EEW 287,4 (5,58% EpO). Еще через час EEW составило 295,5 (5,41% EpO). Реакционную смесь охладили и вылили в сосуд примерно при 70°C. Получили прозрачную, слегка желтоватую и вязкую жидкость со следующими параметрами:

EEW: 296 г/экв (определено),  
 значение ОН: 67,3 мг КОН/г,  
 вязкость: 36 Па·с (при 22°C).

#### 7.4. Пример В30

В 3-литровый лабораторный реактор, оснащенный 3-ступенчатой MIG-мешалкой, термодатчиком, дефлегматором, масляным нагревом поместили 872,0 г бисфенол-А-диглицидилового эфира (Epilox A 19-03, фирмы Leuna-Harze, эпоксидная эквивалентная масса = EEW 190), а также 1143,0 г полимера 11 (Lupranol 2010/1, фирмы BASF, OHZ 45). Смесь гомогенизировали и после промывки N<sub>2</sub> и при размешивании нагрели до 110°C. После достижения необходимой температуры добавили 6,16 г BF<sub>3</sub>-аминного комплекса (Anchor 1040, фирмы Air-Products) в качестве катализатора, извлекли образец для определения EEW и осторожно нагрели реакционную смесь до 130°C. Определили EEW 428,6 (3,37% EpO). Возникшую экзотермичность реакции сдерживали с помощью уменьшения масляного нагрева и сохраняли температуру реакции 130 и 135°C. Через час при температуре реакции определили EEW 466,6 (3,43% EpO). Еще через два часа EEW составило 546,2 (2,93% EpO). Реакционную смесь охладили и вылили в сосуд примерно при 70°C. Получили прозрачную, немного красновато-желтую и слегка вязкую жидкость со следующими параметрами:

EEW: 548 г/экв (определено),  
 вязкость: 17,7 Па·с (при 22°C),  
 значение ОН: 36,6 мг КОН/г.

#### 7.5. Пример В 31

В 3-литровый лабораторный реактор, оснащенный 3-ступенчатой MIG-мешалкой, термодатчиком, дефлегматором, масляным нагревом поместили 670,4 г бисфенол-А-диглицидилового эфира (Epilox A 19-03, фирмы Leuna-Harze, эпоксидная эквивалентная масса = EEW 190), а также 1410,3 г полимера 6 (Lupranol 2090, фирмы BASF, OHZ 28). Смесь гомогенизировали и после промывки N<sub>2</sub> и при размешивании нагрели до 110°C. После достижения необходимой температуры добавили 6,3 г BF<sub>3</sub>-аминного комплекса (Anchor 1040, фирмы Air-Products) в качестве катализатора, извлекли образец для определения EEW и осторожно нагрели реакционную смесь до 130°C. Определили EEW 573 (2,79% EpO). Возникшую экзотермичность реакции сдерживали с помощью уменьшения масляного нагрева и сохраняли температуру реакции 130 и 135°C. Через час при температуре реакции определили EEW 632 (2,53% EpO). Еще через 1,5 ч реакции EEW составило 884 (1,81% EpO). Реакционную смесь охладили и вылили в сосуд

примерно при 70°C. Получили прозрачную, слегка желтоватую и очень вязкую жидкость со следующими параметрами:

EEW: 941 г/экв (определено),  
вязкость: 268 Па·с (при 22°C),  
значение ОН: 29,4 мг КОН/г.

Продукты превращения на основе полиолов и эпоксидов согласно изобретению, также можно использовать в качестве сырья для изготовления полиуретанов согласно изобретению.

Для этого сначала смешивают составные части полиольных компонентов (полиолы, удлинители цепи, цеолитную пасту, пеногаситель, продукты превращения согласно изобретению из полиолов и полиэпоксидов и т.д.) с помощью устройства Speedmixer™ фирмы Haunschild в течение 20 с при 800 об/мин и в течение 40 с при 2000 об/мин и затем дегазируют в вакууме и нагревают до 50°C. Потом в смесь добавляют соответствующее количество дегазированного изоцианатного компонента (50°C) и перемешивают в течение 40 с при 2000 об/мин в Speedmixer™. Затем реактивную смесь помещают в нагретую до 50°C форму для получения контрольных пластин толщиной 2 мм. После разлива повысили температуру до 80°C и оставили материалы для хранения в течение 2 ч при этой температуре. Затем контрольные пластины вынимают из формы и после 7-дневного хранения в нормальных условиях из этих контрольных пластин вырезают контрольные стержни и определяют предел прочности при растяжении и относительное удлинение согласно DIN 53504. Затем другую часть этих контрольных стержней для испытания на растяжение помещают на хранение на 5, 10 или 15 ч при 130°C в водяной пар и затем определяют предел прочности при растяжении и относительное удлинение согласно DIN 53504.

Таблица 7

|                                       | <b>B32</b> | <b>B33</b> | <b>B34</b> |
|---------------------------------------|------------|------------|------------|
| <b>полимер 9</b>                      |            | 5,000      |            |
| <b>материал из B 27</b>               | 81,000     |            |            |
| <b>материал из B 28</b>               |            | 76,000     |            |
| <b>материал из B 30</b>               |            |            | 81,000     |
| <b>KV</b>                             | 15,000     | 15,000     | 15,000     |
| <b>ZP</b>                             | 3,500      | 3,500      | 3,500      |
| <b>DF</b>                             | 0,500      | 0,500      | 0,500      |
| <b>катализатор 2</b>                  | 0,001      | 0,001      |            |
| <b>катализатор 6</b>                  |            |            | 0,003      |
| <b>ISO 4</b>                          | X          | X          | X          |
| <b>индекс</b>                         | 103        | 103        | 103        |
| <b>0 ч 130 °C/ водный пар</b>         |            |            |            |
| предел прочности при растяжении [МПа] | 7          | 18         | 23         |
| относительное удлинение [%]           | 70         | 80         | 140        |
| <b>5 ч 130 °C/ водный пар</b>         |            |            |            |
| предел прочности при растяжении [МПа] | 12         | 30         | 35         |
| относительное удлинение [%]           | 80         | 80         | 80         |
| <b>10 ч 130 °C/ водный пар</b>        |            |            |            |
| предел прочности при растяжении [МПа] | 15         | 23         | 40         |
| относительное удлинение [%]           | 100        | 80         | 80         |
| <b>15 ч 130 °C/ водный пар</b>        |            |            |            |
| предел прочности при растяжении [МПа] | 17         | 35         | 39         |
| относительное удлинение [%]           | 120        | 70         | 80         |

#### 8) Примеры из уровня техники (испытания V14-V16 и B35)

Для испытаний V14-V16 и B35 в 500 мл 4-х горловую колбу с мешалкой, азотистым началом и охладителем поместили соответствующее количество толуола 6 с эпоксидом 2 и размешали до однородного состояния при комнатной температуре. После однородного смешивания компонентов извлекли образец для определения вязкости смеси при 23°C. После этого температуру во время опытов V14 и V15 повысили до 60°C и сохраняли на постоянном уровне в течение 3 ч, аналогично описанному Примеру 2 в

US 4647624. Через 3 ч смесь охладил и снова определил вязкость. Во время испытаний V16 и B35 действовали аналогично, но использовали для синтеза температуру 130°C и в B35 после достижения температуры 100°C к смеси добавили катализатор 5. Через 3 ч температуры 130°C материалы из V16 и B35 охладил и снова определил вязкость смеси при 23°C

|                                           | V14     | V15     | V16     | Таблица 8<br>B35 |
|-------------------------------------------|---------|---------|---------|------------------|
| полимер 6                                 | 285,00г | 180,00г | 180,00г | 179,25г          |
| эпоксид 2                                 | 15,00г  | 120,00г | 120,00г | 120,00г          |
| катализатор 5                             |         |         |         | 0,75г            |
| вязкость при 23°C после смешивания [мПас] | 1290    | 2670    | 2670    | 2650             |
| вязкость при 23°C после 3 ч / 60°C [мПас] | 1300    | 2580    |         |                  |
| вязкость при °C после 3 ч / 130°C [мПас]  |         |         | 2560    | 6760             |

Как заметно из сравнительных примеров V14-V16, вязкость смеси не изменилась, так как не происходила значимая реакция между полиолом и полиэпоксидом. В случае B35 наблюдали значительное повышение вязкости. Это значит, что в описанных в US 4647624 примерах получили не структуры согласно изобретению, а смесь полиола и полиэпоксида, как аналогично было описано в сравнительных примерах V4 и V5. Материалы, которые описаны в V4 и V5, отражают существующие технологии и обладают плохими качествами продолжительного гидролиза.

Далее из примеров V14-V16 и B35 становится очевидно, что для получения продуктов реакции из полиэфиров и полиэпоксидов требуется соответствующий катализатор.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения полиуретана, включающий реакцию, по меньшей мере, следующих компонентов:

(i) компонента (Z1), содержащего по меньшей мере одно изоцианат-реактивное соединение (P1), и  
(ii) компонента (Z2), содержащего по меньшей мере один полиизоцианат,  
причем соединение (P1) получено посредством реакции по меньшей мере одного полиэпоксида с соединением (V1), выбранным из группы, состоящей из полиэфираминов и полиэфиров, причем соотношение NH-групп полиэфирамина или OH-групп полиэфирола к эпоксидным группам полиэпоксида составляет 1:1,5-1:75,

и причем эпоксидная эквивалентная масса по меньшей мере одного полиэпоксида находится между 100 и 250.

2. Способ получения полиуретана по п.1, причем в реакции помимо компонентов (i) и (ii) применяют по меньшей мере один из следующих компонентов:

(iii) дополнительное изоцианат-реактивное соединение, выбранное из полиолов,  
(iv) удлинитель цепи, имеющий молекулярный вес меньше 450 г/моль, причем удлинитель цепи имеет два изоцианат-реактивных атома водорода,  
(v) дополнительные добавки, выбранные из поверхностно-активных веществ, красителей, пигментов, защитных средств от окисления, защитных средств от УФ, водоуловителей, катализаторов, латентных накопителей тепла и полых микросфер, противоспецивающих добавок, защитных средств от гидролиза.

3. Способ получения полиуретана по п.1 или 2, причем соединение (P1) имеет теоретически рассчитанное OH-число в диапазоне 0,5-75 мг KOH/г.

4. Способ получения полиуретана по одному из пп.1-3, причем соединение (P1) имеет теоретически рассчитанную эпоксидную эквивалентную массу в диапазоне 180-5000 г/экв.

5. Способ получения полиуретана по одному из пп.1-4, причем соединение (V1) является полиэфирамином с молекулярной массой в диапазоне 500-30000 г/моль.

6. Способ получения полиуретана по одному из пп.1-5, причем соединение (V1) является полиэфиром с молекулярной массой в диапазоне 500-30000 г/моль.

7. Способ получения полиуретана по одному из пп.1-6, причем полиизоцианат является ароматиче-

ским полиизоцианатом.

8. Способ получения полиуретана по одному из пп.1-7, причем полиизоцианат имеет содержание NCO 2-33,5%.

9. Способ получения полиуретана по одному из пп.1-8, причем применяют катализатор.

10. Способ получения полиуретана по п.9, причем количество катализаторов в компоненте (Z1) находится в диапазоне 0,00001-5 мас.%.  
11. Полиуретан, полученный способом по одному из пп.1-10.

12. Полиуретан по п.11, причем полиуретан является компактным полиуретаном.

13. Полиуретан по п.11 или 12, причем полиуретан является литьевым эластомером.

14. Применение соединения (P1), полученного посредством реакции по меньшей мере одного полиэпоксида с соединением (V1), выбранным из полиэфиров, для изготовления полиуретанов, причем соотношение ОН-групп полиэфирола к эпоксидным группам полиэпоксида составляет 1:1,5-1:75 и причем эпоксидная эквивалентная масса по меньшей мере одного полиэпоксида находится между 100 и 250.

15. Применение полиуретана, полученного способом по одному из пп.1-10, или полиуретана по одному из пп.11-13 для нанесения покрытия на трубопроводы, в качестве монтажных стыков или для подводного оборудования для прибрежных зон.

16. Применение полиуретана, полученного способом по одному из пп.1-10, или полиуретана по одному из пп.11-13 в качестве стеклосинтактического полиуретана.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2

---