

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **039777**

(13) **B1**

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

**(45)** Дата публикации и выдачи патента  
**2022.03.11**

**(21)** Номер заявки  
**201992266**

**(22)** Дата подачи заявки  
**2018.03.23**

**(51)** Int. Cl. **C08G 18/48** (2006.01)  
**C08G 18/50** (2006.01)  
**C08G 18/76** (2006.01)  
**C08J 9/14** (2006.01)  
**C08G 18/66** (2006.01)  
**C08G 65/26** (2006.01)

---

**(54) ПОЛИОЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕСТКИХ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ**

---

**(31)** 17163074.2

**(32)** 2017.03.27

**(33)** EP

**(43)** 2020.03.31

**(86)** PCT/EP2018/057479

**(87)** WO 2018/177941 2018.10.04

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

**(72)** Изобретатель:  
**Зарбакш Зирус, Классен Ёханн,  
Эльбинг Марк (DE)**

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

**(56)** WO-A2-2006037540  
WO-A1-2010084058  
EP-A1-1138709  
WO-A1-2011039082  
WO-A1-2006042674  
WO-A2-2012119970

---

**(57)** Изобретение касается полиольного компонента P), способа получения жёстких пенополиуретанов и применения полиольного компонента P), а также самих жёстких пенополиуретанов.

**039777**

**B1**

**039777**

**B1**

### Описание

Изобретение касается полиольного компонента Р), способа получения жёстких пенополиуретанов и применения полиольного компонента Р), а также самих жёстких пенополиуретанов.

Жесткие пенополиуретаны (ППУ) могут быть получены обычным способом путем взаимодействия органических полиизоцианатов с одним или более соединениями, по меньшей мере с двумя реактивными атомами водорода, предпочтительно спиртами простых и/или сложных эфиров (многоатомных спиртов), в присутствии вспенивающих агентов, катализаторов и, при необходимости, вспомогательных средств и/или добавок.

Обычно для получения жестких ППУ на изоцианатной основе используют многоатомные спирты с высокой функциональностью и низкой молекулярной массой для обеспечения оптимального отверждения пены. Предпочтительно применяемые полиэфирные спирты чаще всего имеют функциональность 4-8 и гидроксильное число в диапазоне 300-600, в частности, 400-500 мг КОН/г. Известно, что многоатомные спирты с очень высокой функциональностью и гидроксильным числом в диапазоне 300-600 мг КОН/г имеют очень высокую вязкость. Далее известно, что такие многоатомные спирты являются сравнительно полярными и, таким образом, имеют более плохую растворяющую способность для обычных вспенивающих агентов, в частности, таких углеводов, как пентаны, в частности, циклопентана. Для устранения этого недостатка к полиольному компоненту часто добавляют полиэфирные спирты с функциональностью 2-4 и гидроксильным числом 100-250 мг КОН/г.

Кроме того, известно, что при использовании полиольных компонентов на основе высокофункциональных, полярных многоатомных спиртов текучесть (выраженная фактором текучести  $FF = \text{минимальная плотность наполнения/свободно вспененная плотность реакционной смеси из изоцианата и полиэфирного спирта}$ ) не всегда является удовлетворительной. Из EP-A 1138709 известно, что реакционные смеси могут быть получены из изоцианата и многоатомного спирта с хорошей текучестью, если полиольные компоненты содержат, по меньшей мере, один полиэфирный спирт с гидроксильным числом 100-250 мг КОН/г, который получен при присоединении толуилов к Н-функциональным стартовым соединениям с 2-4 активными атомами водорода, в частности, гликоль, триметилпропан, алкилен, пентаэритрит или *vic*-толуилендиамин (*vic*-TDA).

В EP 2563833 B1 описан способ получения полиуретанов, предпочтительно пенополиуретанов, в частности, жестких пенополиуретанов, путем взаимодействия а) полиизоцианатов с б) соединениями с, по меньшей мере, двумя реактивными атомами водорода с изоцианатными группами, отличающийся тем, что соединения с, по меньшей мере, двумя реактивными атомами водорода с изоцианатными группами б), содержат, по меньшей мере, один полиэфирный спирт b1), который получен при замещении ароматического амина b1a) пропиленоксидом с использованием отличающегося от b1a) амина b1b) в качестве катализатора, причем в качестве алкиленоксида для получения полиэфирного спирта b1) кроме пропиленоксида 0-10 мас.% из расчета на массу алкиленоксида применяют этиленоксид. Таким образом, пенополиуретаны должны быть получены при применении многоатомных спиртов, которые имеют низкую вязкость жидких исходных веществ, а также хорошие технологические свойства.

В WO 2011/134866 A2 описан способ получения полиэфирных спиртов присоединения алкиленоксидов к Н-функциональным стартовым соединениям, в частности, к ароматическим аминам. Задачей, описанной в WO 2011/134866 A2, было получение полиэфирных спиртов на основе ароматических аминов, в частности, TDA, при изготовлении которых применяют только пропиленоксид в качестве алкиленоксида. В частности, эти полиэфирные спирты должны иметь более низкую вязкость и незначительное количество непревращенных, применяемых в качестве стартовых соединений, ароматических аминов. Неожиданно было обнаружено, что при использовании аминных катализаторов содержатся многоатомные спирты на основе ароматических аминов, в частности, TDA, которые имеют низкую вязкость и содержат только пропиленоксид в качестве алкиленоксида. В соответствии с примерами в качестве аминного катализатора использовали имидазол.

Если жесткие ППУ используют в области приборов охлаждения, то важными являются характеристики извлечения из пресс-формы. Например, хорошие характеристики извлечения из пресс-формы отличаются тем, что возникает наиболее низкое последующее расширение отвержденного жесткого ППУ. Это еще недостаточно обеспечивается уровнем техники.

Задачей данного изобретения является получение высокофункциональных многоатомных спиртов, в частности, сахарных спиртов, для производства системы жестких пенополиуретанов, которая имеет улучшенные свойства. В частности, с помощью высокофункциональных многоатомных спиртов необходимо было получить улучшенные свойства извлечения из пресс-формы и, таким образом, минимальное последующее расширение при изготовлении жестких пенополиуретанов.

Задача решается с помощью полиольного компонента Р), содержащего

а) по меньшей мере один полиэфирполиол А) с гидроксильным числом в диапазоне 300-500 мг КОН/г, содержащий единицы на основе смесей с функциональностью в диапазоне 5,7-6,4 из мономеров ai), aii) и aiii), соответственно выбранных из групп, состоящих из

ai) сахарозы,

aii) монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, глицерина или

их смесей,

аііі) исключительно пропиленоксида в качестве алкиленоксида,

b) по меньшей мере один полиэфирполиол В) с гидроксильным числом в диапазоне 300-500 мг КОН/г, содержащий единицы на основе смесей с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 из мономеров b1) и bii), соответственно выбранных из групп, состоящих из

bi) 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамин или их смесей,

bii) исключительно пропиленоксида в качестве алкиленоксида,

с) по меньшей мере один полиэфирполиол С) с гидроксильным числом в диапазоне 100-290 мг КОН/г, содержащий единицы на основе смесей с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 или 2,8-3,0 из мономеров ci) и cii), соответственно выбранных из групп, состоящих из

ci) аминов, содержащих этилендиамин, 1,3-пропилендиамин, 1,3-, 1,4-бутилендиамин, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-гексаметилендиамин, фенилендиамин, 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамин и 4,4'-, 2,4'-, 2,2'-диаминодифенилметан или их смеси, полиолов, содержащих глицерин, триметилпропан, монопропиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, дипропиленгликоль (2,2'-оксиди-1-пропанол, 1,1'-оксиди-2-пропанол, 2-(2-гидроксипропокси)-1-пропанол) или их смесей,

cii) этиленоксида, пропиленоксида, бутиленоксида или их смесей в качестве алкиленоксидов.

Предпочтительный полиольный компонент Р) содержит:

a) по меньшей мере один полиэфирполиол А) с гидроксильным числом в диапазоне 300-500 мг КОН/г, содержащий единицы на основе смесей с функциональностью в диапазоне 5,7-6,1 из мономеров ai), aii) и aiii), соответственно выбранных из групп, состоящих из

ai) сахарозы,

aii) монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, глицерина или их смесей,

aiii) исключительно пропиленоксида в качестве алкиленоксида,

b) по меньшей мере один полиэфирполиол В) с гидроксильным числом в диапазоне 300-500 мг КОН/г, содержащий единицы на основе смесей с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 из мономеров bi) и bii), соответственно выбранных из групп, состоящих из

bi) 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамин или их смесей,

bii) исключительно пропиленоксида в качестве алкиленоксида, или смесей из bi) и bii),

с) по меньшей мере один полиэфирполиол С) с гидроксильным числом в диапазоне 100-290 мг КОН/г, содержащий единицы на основе смесей с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 или 2,8-3,0 мономеров ci) и cii), соответственно выбранных из групп, состоящих из

ci) 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамин или их смесей, монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, глицерина или их смесей,

cii) этиленоксида и/или пропиленоксида в качестве алкиленоксида.

Еще один предпочтительный полиольный компонент Р) содержит

a) по меньшей мере один полиэфирполиол А) с гидроксильным числом в диапазоне 300-500 мг КОН/г, состоящий из единиц на основе смесей с функциональностью в диапазоне 5,7-6,1 из мономеров ai), aii) и aiii), соответственно выбранных из групп, состоящих из

ai) сахарозы,

aii) монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, глицерина или их смесей,

aiii) исключительно пропиленоксида в качестве алкиленоксида,

b) по меньшей мере один полиэфирполиол В) с гидроксильным числом в диапазоне 300-500 мг КОН/г, содержащий единицы на основе смесей с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 из мономеров b1) и bii), соответственно, выбранных из групп, состоящих из

bi) 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамин или их смесей,

bii) исключительно пропиленоксида в качестве алкиленоксида,

с) по меньшей мере, один полиэфирполиол С) с гидроксильным числом в диапазоне 100-290 мг КОН/г, содержащий единицы на основе смесей с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 или 2,8-3,0 из мономеров ci) и cii), соответственно выбранных из групп, состоящих из

ci) 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамин или их смесей, монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, глицерина или их смесей,

cii) этиленоксида и/или пропиленоксида в качестве алкиленоксида. Далее задачу решают с помощью способа получения жёстких пенополиуретанов путем превращения

I) органических или модифицированных органических ди- или полиизоцианатов PI) или их смесей,

с

II) полиольным компонентом Р) согласно изобретению, к которому предварительно добавляют вспенивающий агент F).

Задачу также решают с помощью жесткого пенополиуретана, который получают способом согласно изобретению, а также при использовании полиольных компонентов Р) согласно изобретению для получения жёстких пенополиуретанов.

Также задачу решают с помощью применения полученных во время способа согласно изобретению пенополиуретанов для изоляции и охлаждения.

Гидроксильное число можно определить с помощью распространенных методов. Например, гидроксильное число можно определить согласно DIN 53240 (1971-12).

Согласно изобретению под функциональностью одного полиэфирполиола, в частности, полиэфирполиола А) согласно изобретению понимают количество реактивных атомов водорода с алкиленоксидом на моль стартового соединения или на моль смеси стартового соединения перед добавлением алкиленоксида. При этом момент времени перед добавлением алкиленоксида является началом добавления компонентов алкиленоксида к стартовому соединению(ям). При расчете принимают во внимание все присутствующие смеси стартеров и реактивные атомы с алкиленоксидом стартового соединения(ий).

Функциональность F в значении данного изобретения рассчитывают по следующей формуле

$$F = \frac{\sum_{i=1}^m n_i * f_i}{\sum_{i=1}^m n_i}$$

$n_i$  = мол. стартер i,

$f_i$  = функциональность стартер i,

m = количество стартеров в смеси стартеров,

F = функциональность.

Пример смеси из двух стартовых соединений, которые соответственно необходимо дополнить несколькими компонентами, рассчитывают следующим образом:

$F = (\text{мол. стартового соединения А} * \text{функциональность стартового соединения А} + \text{мол. стартового соединения В} * \text{функциональность стартового соединения В}) / (\text{мол. стартового соединения А} + \text{мол. стартового соединения В})$ .

Так, например, полиэфирполиол имеет функциональность 5,12, если используют 626,48 мол. глицерина (функциональность 3), 559,74 мол. сахарозы (функциональность 8) и 67,31 мол. диметилэтанолamina (функциональность 1).

Определенная выше согласно изобретению функциональность полиэфирполиолов, в частности, полиэфирполиола А) согласно изобретению, может отличаться от функциональности после начала реакции, во время реакции, по меньшей мере, одного алкиленоксида со стартовым соединением или продукта реакции, так как во время реакции образуются такие побочные продукты, как гликоль и ненасыщенные однофункциональные компоненты. Побочные реакции известны в литературе.

Понятия полиольные компоненты или многоатомные спирты используют согласно изобретению как синонимы. Полиол в значении данного изобретения является органическим соединением, которое имеет, по меньшей мере, одну гидроксильную группу. В частности, полиол в значении данного изобретения может представлять собой органическое соединение, которое имеет 1-20 гидроксильных групп. Предпочтительно многоатомный спирт (полиол) согласно данному изобретению означает органическое соединение с 2-10 гидроксильными группами, в частности, 2-8 гидроксильными группами.

Полиэфирполиол в значении данного изобретения предпочтительно может быть органическим соединением, которое в качестве функциональных групп имеет эфирные группы и гидроксильные группы. В частности, полиэфирполиол может быть полимером со среднечисленной молекулярной массой полимерной смеси ( $M_n$ ) в диапазоне 100-6.000 г/мол., в частности, в диапазоне 200-6.000 г/мол., предпочтительно в диапазоне 300-2.000 г/мол.. Среднечисленную молекулярную массу определяют с помощью известных способов, как например, измерение вязкости.

В значении данного изобретения предпочтительно включают границы указанных областей. Поэтому, например, в диапазоне 5,2-6,4 присутствуют значения 5,2 и 6,4.

Полиэфирполиолы А), В) и С) согласно данному изобретению предпочтительно являются различными, причем для компонента С) предпочтительно принимают во внимание два варианта. Так полиэфирполиолы А), В) и С) могут отличаться по строению и/или среднечисленной молекулярной массе полимерной смеси ( $M_n$ ).

Предпочтительно ни один из полиэфирполиолов А), В) или С) не содержит полиэфирсложноэфирный полиол.

Полиэфирполиол А).

Полиольный компонент Р) содержит по меньшей мере один или именно один полиэфирполиол А) с функциональностью в диапазоне 5,7-6,4 и гидроксильным числом в диапазоне 300-500 мг КОН/г.

Также полиольный компонент Р) может содержать несколько полиэфирполиолов А). Это означает, что полиэфирполиолы А) могут быть разными по строению и/или иметь разную среднечисленную молекулярную массу полимерной смеси ( $M_n$ ).

Предпочтительно полиэфирполиол А) имеет функциональность в диапазоне 5,7-6,3, особенно предпочтительно функциональность в диапазоне 5,7-6,1, в частности, предпочтительно имеет функциональ-

ность в диапазоне 5,9-6,1 и весьма особенно предпочтительно имеет функциональность в диапазоне 5,95-6,05.

С помощью определенной для полиэфирполиола А) области функциональности может быть улучшено извлечение из пресс-формы при использовании жесткого пенополиуретана. Кроме того, полиэфирполиола А) могут иметь предпочтительные свойства вязкости во время переработки, в частности, во время получения жестких пенополиуретанов.

Также предпочтительно полиэфирполиол А) имеет гидроксильное число в диапазоне 340-450 мг КОН/г, весьма предпочтительно имеет гидроксильное число в диапазоне 400-450 мг КОН/г. Благодаря этому улучшается извлечение из пресс-формы во время изготовления жесткого ППУ.

В другой предпочтительной форме выполнения полиэфирполиол А) имеет функциональность в диапазоне 5,7-6,1 и гидроксильное число в диапазоне 340-450 мг КОН/г, в частности, функциональность в диапазоне 5,9-6,1 и гидроксильное число в диапазоне 340-450 мг КОН/г.

Получение применяемых согласно изобретению полиэфирполиолов А) осуществляют с помощью присоединения алкиленоксидов к соединениям с, по меньшей мере, двумя реактивными атомами водорода с алкиленоксидами, называемым в рамках данного изобретения как стартовое соединение или стартер, с использованием катализатора. Эти реакции известны специалистам.

В качестве катализаторов для получения полиэфирполиола А) чаще всего применяют щелочные соединения. При этом технические способы чаще всего означают гидроксиды щелочных металлов, как например, гидроксид натрия, цезия или в частности, калия. Также в качестве катализаторов известны алкоголяты щелочных металлов, как например, метилат натрия или калия, пропилат калия. Также можно осуществлять получение при катализе аминами.

Предпочтительными являются амины, выбранные из группы, содержащей триалкиламин, в частности, триметиламин, триэтиламин, трипропиламин, трибутиламин, диметилалкиламин, в частности, диметилэтанолламин, диметилциклогексиламин, диметилэтиламин, диметилбутиламин, ароматические амины, в частности, диметиланилин, диметиламинопиридин, диметилбензиламин, пиридин, имидазолы (в частности, имидазол, 4(5)-метилимидазол, 3-метилимидазол, 1-гидроксипропилимидазол), гуанидины, амидины, в частности, 1,5-диазабицикло[4.3.0]-нон-5-ен, 1,5-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен.

Предпочтительным катализатором является диметилэтанолламин. Наиболее предпочтительным катализатором является имидазол. Присоединение алкиленоксидов предпочтительно осуществляют при температуре 90-150°C и давлении 0,1-8 бар. К добавлению алкиленоксидов обычно включают фазу последующей реакции, в которой реагирует алкиленоксид. Затем, если требуется, можно включить фазу последующей реакции. Обычно для отделения легко летучих компонентов включают дистилляцию, предпочтительно в вакууме.

В частности, при использовании твердых стартовых соединений, как например, сахарозы, для получения полиэфирполиола А) согласно изобретению, в начале процесса возможно лишь низкая частота дозирования, так как алкиленоксид плохо растворяется в реакционной смеси и приводит к низкой скорости реакции. К тому же высокая вязкость, которая возникает при использовании твердых стартовых соединений в смеси стартеров, способствует плохой теплоотдаче. Это может привести к локальному перегреву, что отрицательно влияет на качество продукта. К тому же высокая вязкость ускоряет изнашивание насосов и теплообменника. При добавлении, по меньшей мере, одного многоатомного спирта для смеси стартеров могут уменьшаться негативные эффекты. Это описано, например, в EP 2542612. Поэтому в некоторых описанных опытах смеси стартовых соединений смешивают с полиэтеролами для уменьшения вязкости и улучшения производственного процесса. Согласно изобретению предпочтительно применяют два полиэтерола: полиол Н означает пропоксилат, имеющий сахарозу/глицерин в качестве стартера, с мол. массой 488 г/мол, и функциональностью 4,3. Полиол I имеет сахарозу/глицерин в качестве стартера с мол. массой 639 г/мол, и функциональностью 5,1. Первоначально добавление полиэфирных спиртов к смеси стартеров служит для упрощения процесса производства.

При расчете функциональности полиэфирполиола А) согласно изобретению принимают во внимание названные многоатомные спирты Н и/или соответственно I.

Предпочтительно подходящий полиэфирполиол А) содержит продукт распада, в частности, полиэфирполиол А) состоит из продукта распада i) 10-60 мас.% содержащего гидроксильные группы стартового соединения и ii) 40 - 90 мас.%, по меньшей мере, алкиленоксида, включая, при необходимости, катализатор.

Стартовое соединение содержит такие понятия, как стартовое соединение и стартовые соединения.

Стартовые соединения компонента i) выбирают таким образом, что функциональность компонента i) составляет 5,7-6,4, предпочтительно 5,7-6,3, особенно предпочтительно находится в диапазоне 5,7-6,1, в частности, предпочтительно в диапазоне 5,9-6,1 и весьма предпочтительно в диапазоне 5,95-6,05.

Весьма предпочтительными являются смеси из сахарозы и по меньшей мере одного соединения, выбранного из глицерина, диэтиленгликоля и дипропиленгликоля. Наиболее предпочтительной является смесь из сахарозы и глицерина.

Количество стартовых соединений в i) применяемом согласно изобретению полиэфирполиоле А), в общем, составляет 20-45 мас.%, предпочтительно 25-42 мас.%, особенно предпочтительно 30-40 мас.%,

весьма предпочтительно 33-38 мас.%, из расчета на массу полиэфирполиола А).

Особенно предпочтительно подходящий полиэфирполиол А) содержит продукт распада, в частности, полиэфирполиол А) состоит из продукта распада аi) 5-90 мас.% сахарозы, аii) 5-80 мас.% отличного от аi) полиола, аiii) 5-90 мас.%, по меньшей мере, одного алкиленоксида, причем сумма из аi), аii), и/или аiii) составляет 100 мас.%, включая, при необходимости, катализатор, такой как имидазол.

Весьма предпочтительно подходящий полиэфирполиол А) содержит продукт распада, в частности, полиэфирполиол А) состоит из продукта распада аi) 5-90 мас.%, по меньшей мере, одного углевода, предпочтительно глюкозы, маннита, сахарозы, сорбита, аii) 5-80 мас.%, по меньшей мере, одного полиола, предпочтительно глицерина, монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля (2,2'-оксиди-1-пропанол, 1,1'-оксиди-2-пропанол, 2-(2-гидроксипропоксиди)-1-пропанол), аiii) 5-90 мас.%, по меньшей мере, одного алкиленоксида, предпочтительно пропиленоксида и/или этиленоксида, причем сумма из аi), аii), и/или аiii) составляет 100 мас.%, и, при необходимости, включая катализатор, такой как имидазол.

При необходимости, дополнительно к компонентам аi), аii), аiii) применяют катализатор.

Дипропиленгликоль в значении данного изобретения охватывает 2,2'-оксиди-1-пропанол, 1,1'-оксиди-2-пропанол, 2-(2-гидроксипропоксиди)-1-пропанол.

Полиэфирполиол В).

Полиольный компонент Р) содержит по меньшей мере один полиэфирполиол В).

В частности, полиольный компонент Р) может содержать один или более полиэфирполиолов В). Это означает, что полиэфирполиолы В) могут быть разными по строению и/или иметь разную среднечисленную молекулярную массу полимерной смеси ( $M_n$ ).

Предпочтительно полиэфирполиол В) имеет функциональность в диапазоне 3,0-5,0, особенно предпочтительно функциональность в диапазоне 3,5-4,5, в частности, предпочтительно имеет функциональность в диапазоне 3,8 - 4,0 или примерно 4,0.

Также предпочтительно полиэфирполиол В) имеет гидроксильное число в диапазоне 300-500 мг КОН/г, весьма предпочтительно имеет гидроксильное число в диапазоне 380-450 мг КОН/г.

Предпочтительными стартовыми соединениями являются вицинальный TDA или невицинальный TDA, как например, 2,3- и/или 3,4-толуилендиамин или смеси, например, с 50-80 мас.% вицинального TDA.

Полиэфирполиол С).

Полиольный компонент Р) содержит, по меньшей мере, один полиэфирполиол С).

В частности, полиольный компонент Р) может содержать один или более полиэфирполиолов С). Это означает, что полиэфирполиолы С) могут быть разными по строению и/или иметь разную среднечисленную молекулярную массу полимерной смеси ( $M_n$ ).

Предпочтительно полиэфирполиол С) имеет функциональность в диапазоне 3,0-5,0, особенно предпочтительно функциональность в диапазоне 3,5-4,5 или 3,5-4,0 или имеет функциональность 2,8-3,0.

Таким образом, согласно форме выполнения данного изобретения функциональность составляет 3,0-5,0, или 3,1-5,0.

Таким образом, согласно другой форме выполнения изобретения функциональность составляет 2,8-3,0, или 2,8-меньше 3,0.

Также предпочтительно полиэфирполиол С) имеет гидроксильное число в диапазоне 100-290 мг КОН/г, весьма предпочтительно имеет гидроксильное число в диапазоне 150-200 мг КОН/г.

Стартовые соединения для применяемых согласно изобретению полиэфирполиолов С) выбирают таким образом, что их функциональность составляет 3,0-5,0, предпочтительно 3,5-4,5 или 2,8-3,0. При необходимости применяют смесь подходящих молекул стартеров.

В качестве стартовых соединений для полиэфирполиолов С), например, принимают во внимание: алифатические и ароматические диамины, такие как этилендиамин, 1,3-пропилендиамин, 1,3- или 1,4-бутилендиамин, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- и 1,6-гексаметилендиамин, фенилендиамин, 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5- и 2,6-толуилендиамин и 4,4'-, 2,4'- и 2,2'-диаминодифенилметан.

Особенно предпочтительными являются вышеназванные первичные диамины, в частности, по меньшей мере, частично вицинальный TDA (vic-TDA), как например, 2,3- и/или 3,4-толуилендиамин.

В качестве стартовых соединений также принимают во внимание полиэфирполиол С). Предпочтительными являются многоатомные спирты, выбранные из группы, состоящей из глицерина, триметилпропана, монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля (2,2'-оксиди-1-пропанол, 1,1'-оксиди-2-пропанол, 2-(2-гидроксипропоксиди)-1-пропанол), гликолей, таких как этиленгликоль, пропиленгликоль, и их смесей. Наиболее предпочтительным является глицерин.

Подходящими алкиленоксидами для применяемых согласно изобретению полиэфирполиолов С) являются, например, соединения, выбранные из группы, состоящей из этиленоксида, пропиленоксида, 1,2- или 2,3-бутиленоксида и их смесей. Алкиленоксиды можно применять отдельно, чередуя друг с другом или в смесях.

Предпочтительными алкиленоксидами для получения полиэфирполиола С) являются пропиленоксид и/или этиленоксид, особенно предпочтительными являются смеси из этиленоксида и пропиленоксида.

да с >50 мас.% пропиленоксида, наиболее предпочтительным является чистый пропиленоксид.

Применяемые согласно изобретению полиэфирполиолы В) и С) могут быть получены с помощью известных способов, например, с помощью анионной полимеризации с гидроксидами щелочных металлов, как например, гидроксид натрия или калия, или алкоголятами щелочных металлов, как например, метилат натрия или калия или изопропилат калия, в качестве катализаторов, или с помощью катионной полимеризации с кислотами Льюиса, как антимонопентахлорид, борфторид-эфират и др., или отбеливающая глина, в качестве катализаторов из одного или более алкиленоксидов с 2-4 атомами углерода в алкильном остатке. Также получение может проходить при катализе имидазолом или с использованием триметиламина или N,N-диметилциклогексиламина.

Предпочтительно полиольный компонент Р) содержит:

- а) полиэфирполиол А) с функциональностью в диапазоне 5,7-6,4 и гидроксильным числом в диапазоне 300 - 500 мг КОН/г,
- б) полиэфирполиол В) с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 и гидроксильным числом в диапазоне 300 - 500 мг КОН/г,
- с) по меньшей мере один полиэфирполиол С) с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 или 2,8-3,0 и гидроксильным числом в диапазоне 100-290 мг КОН/г,
- д) по меньшей мере один катализатор D),
- е) по меньшей мере одно вспомогательное вещество и/или добавку Е) и
- ф) при необходимости по меньшей мере один вспенивающий агент F).

Катализаторы D).

Полиольный компонент Р) согласно изобретению может содержать, по меньшей мере, один катализатор D).

В качестве катализаторов D) в частности, используют соединения, которые сильно ускоряют реакцию присутствующих в полиольном компоненте Р) полиэфирполиолов А), В) и С) с органическими, при необходимости, модифицированными ди- и/или полиизоцианатами G) согласно нижеследующему способу изобретению.

Целесообразно способу в качестве катализаторов D) можно применять щелочные полиуретановые катализаторы, например, третичные амины, такие как триэтиламин, трибутиламин, диметилбензиламин, дициклогексилметиламин, диметилциклогексиламин, бис(2-диметиламиноэтил)эфир, бис-(диметиламинопропил)мочевина, N-метил- или N-этилморфолин, N-циклогексилморфолин, N,N,N,N-тетраметилэтилендиамин, N,N,N,N-тетраметилбутандиамин, N,N,N,N-тетраметилгександиамин-1,6, пентаметилдиэтилентриамин, диметилпиперазин, N-диметиламиноэтилпиперидин, 1,2-диметилимидазол, 1-азабицикло-(2,2,0)-октан, 1,4-диазабцикло(2,2,2)октан(Dabco), 1,8-диазабцикло(5.4.0)-ундецен-7, и соединения алканоламинов, такие как триэтаноламин, триизопропаноламин, N-метил- и N-этилдизаноламин, диметиламиноэтанол, 2-(N,N-диметиламиноэтокси)этанол, N,N',N''-трис-(диалкиламиноалкил)гексагидротриазин, например, N,N',N''-трис-(диметиламинопропил)-s-гексагидротриазин и триэтилендиамин. Однако также подходят такие соли металлов, как хлорид железа(II), хлорид цинка, октоат свинца и предпочтительно такие соли цинка, как диоктоат цинка, диэтилгексоат цинка и диэтилцинк дилаурат.

Далее в качестве катализаторов D) принимают во внимание: амидины, как 2,3-диметил-3,4,5,6-тетрагидропиримидин, тетраалкиламмонийгидроксид, как тетраметилметиламмонийгидроксид, гидроксиды щелочных металлов, как гидроксид натрия, и алкоголяты щелочных металлов, как метилат натрия и изопропилат калия, а также соли щелочных металлов кислот, в частности, жирные кислоты с длинной цепью с 10 - 20 С-атомами и, при необходимости, боковыми гидроксильными группами.

Предпочтительно применяют смеси из нескольких вышеуказанных катализаторов D). Особенно предпочтительно применяют смесь катализатора D), состоящую из диметилциклогексиламина D1), пентаметилдиэтилентриамина или бис(2-диметиламиноэтил)эфира D2), трис(диметиламинопропил) гексагидро-1,3,5-триазина D3) и диметилбензиламина D4).

Предпочтительно в вышеупомянутой смеси катализатора от катализаторов D1)-D4) доля катализатора D1) составляет 20-60 мас.%, доля катализатора D2) составляет 10-50 мас.%, доля катализатора D3) составляет 10-40 мас.%, и доля катализатора D4) составляет 20-50 мас.%, причем сумма катализаторов D1)-D4) составляет 100 мас.%.

Предпочтительно применяют 1,0-5,5 мас.%, в частности, 1,0-5,0 мас.% одного или более катализаторов D), из расчета на массу компонентов А)-F).

Если при вспенивании применяют избыток полиизоцианатов, то далее в качестве катализаторов для реакции тримеризации избыточных NCO-групп друг с другом принимают во внимание: катализаторы, образующие изоциануратные группы, например, соли ионов аммония или щелочных металлов отдельно или в комбинации с третичными аминами. Образование изоциануратов приводит к огнестойким PIR-пенопластам, которые предпочтительно применяют в технических жестких пенопластах, например, в строительстве в качестве изоляционных плит или сэндвичевых элементов.

Другие данные о названных катализаторах можно взять в специальной литературе, например, Справочнике пластмасс, том VII, Polyurethane, Carl Hanser Verlag München, Wien, 1, 2 и 3. Издание 1966, 1983

и 1993.

Вспомогательные вещества и/или добавки Е).

Полиольный компонент Р) согласно изобретению может содержать вспомогательное вещество и/или добавки Е).

В качестве вспомогательных веществ и/или добавок Е) полиольного компонента Р) должны быть названы, такие ПАВы, как эмульгаторы, стабилизаторы пены и регуляторы пористости, предпочтительно стабилизаторы пены.

В качестве поверхностно-активных веществ принимают во внимание, например, тайке вещества, которые служат для поддержки гомогенизации исходных веществ и, при необходимости, также регулируют ячеистую структуру пластмассы. Например, должны быть названы такие эмульгаторы, как натриевые соли сульфатов рицинолевой кислоты или жирных кислот, а также соли жирных кислот с аминами, например, олеиновокислый диэтиламин, стеариновокислый диэтанолламин, рициновокислый диэтанолламин, соли сульфокислот, например, соли щелочных металлов или соли аммония додецилбензол- или динафтилметандисульфокислоты и рицинолевой кислоты; стабилизаторы пены, как сополимеры силоксаноксалкиленов и другие органополисилоксаны, оксетилированные алкилфенолы, оксетилированные алифатические спирты, парафиновые масла, эфиры рицинолеиновой или рицинолевой кислоты, красный ализарин и арахисовое масло, и регуляторы пористости, как парафины, алифатические спирты и диметилполисилоксаны. Особенно предпочтительными являются стабилизаторы силикона.

В качестве добавки особенно предпочтительным является дипропиленгликоль (ДПГ).

Предпочтительно полиольный компонент Р) в качестве другого вспомогательного вещества или в качестве добавки Е) содержит стабилизаторы пены, в частности, такие силиконосодержащие стабилизаторы пены, как сополимеры силоксаноксалкиленов и другие органополисилоксаны.

Предпочтительно ранее названные стабилизаторы пены применяют в количестве 0,5-4 мас.%, особенно предпочтительно 1-3 мас.%, из расчета на массу компонентов А)-F).

Более подробные сведения о ранее названных и других подходящих вспомогательных веществах и добавках можно взять в специальной литературе, например, в монографии J.H. Saunders und K.C. Frisch "High Polymers" том XVI, Polyurethanes, часть 1 и 2, Verlag Interscience Publishers 1962 или 1964, или в Kunststoff-Handbuch, Polyurethane, том VII, Hanser-Verlag, München, Wien, 1. и 2. Издание, 1966 и 1983.

Вспенивающий агент F).

Полиольный компонент Р) согласно изобретению может содержать, по меньшей мере, один вспенивающий агент F).

Предпочтительно полиольный компонент Р) согласно изобретению содержит 1-20,0 мас.%, особенно предпочтительно 1,5-5,0 мас.%, весьма предпочтительно 1,0-3,0 мас.%, вспенивающего агента F), из расчета на общее количество полиольного компонента Р).

Подходящими вспенивающими агентами являются как физические, так и химические вспенивающие агенты.

В качестве подходящих вспенивающих агентов F), в общем, можно применять все известные специалисту галогенированные, предпочтительно фторированные, алкены в качестве вспенивающих агентов.

Предпочтительно согласно изобретению применяют C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-фторалкены, особенно предпочтительно C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-фторалкены.

Особенно предпочтительными примерами для подходящих согласно изобретению алкенов являются пропены, бутены, пентены и гексены с 3-6 заместителями фтора, причем могут присутствовать другие заместители, как хлор, например, тетрафторпропены, фторхлорпропены, например, трифтормонохлорпропены, пентафторпропены, фторхлорбутены, гексафторбутены или их смеси.

Согласно изобретению особенно предпочтительными являются фторированные алкены, выбраны из группы, состоящей из цис- или транс-1,1,1,3-тетрафторпропена, 1,1,1-трифтор-2-хлорпропена, 1-хлор-3,3,3-трифторпропена, 1,1,1,2,3-пентафторпропена, в цис- или транс-форме, 1,1,1,4,4,4-гексафторбутена, 1-бромпентафторпропена, 2-бромпентафторпропена, 3-бромпентафторпропена, 1,1,2,3,3,4-гептафтор-1-бутена, 3,3,4,4,5,5,5-гептафтор-1-пентена, 1-бром-2,3,3,3-тетрафторпропена, 2-бром-1,3,3,3-тетрафторпропена, 3-бром-1,1,3,3-тетрафторпропена, 2-бром-3,3,3-трифторпропена, Е-1-бром-3,3,3-трифторпропена, 3,3,3-трифтор-2-(трифторметил)пропена, 1-хлор-3,3,3-трифторпропена, 2-хлор-3,3,3-трифторпропена, 1,1,1-трифтор-2-бутена и их смесей.

Предпочтительно в качестве вспенивающего агента F) не используют галогенированные углеводороды.

В качестве химического вспенивающего агента предпочтительно применяют воду. Воду предпочтительно применяют в количестве 1,5-3 мас.%, из расчета на общее количество полиольного компонента Р).

В качестве вспенивающего агента предпочтительно используют изомеры пентана и/или циклопентан, в частности, циклопентан. Предпочтительно изомеры пентана и/или циклопентан используют в количестве 9-17 мас.%, из расчета на общее количество полиольного компонента Р. Предпочтительным является циклопентан.

Предпочтительно полиольный компонент Р) содержит

а) по меньшей мере один полиэфирполиол А) с функциональностью в диапазоне 5,7-6,4 и гидроксильным числом в диапазоне 300-500 мг КОН/г, содержащий единицы на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из

ai) сахарозы,

aii) монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, глицерина или их смесей,

aiii) пропиленоксида или смесей из ai), aii) и/или aiii),

б) по меньшей мере один полиэфирполиол В) с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 и гидроксильным числом в диапазоне 300-500 мг КОН/г, содержащий единицы на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из

bi) 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамин или их смесей,

bii) пропиленоксида, или смесей из b1) и bii),

с) по меньшей мере один полиэфирполиол С) с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 или 2,8-3,0 и гидроксильным числом в диапазоне 100-290 мг КОН/г, содержащий единицы на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из

ci) 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамин или их смесей, монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, глицерина или их смесей,

cii) этиленоксида и/или пропиленоксида, или смесей из ci) и cii).

Предпочтительно полиольный компонент Р) содержит:

а) по меньшей мере один полиэфирполиол А) с функциональностью в диапазоне 5,7-6,4 и гидроксильным числом в диапазоне 300-500 мг КОН/г, содержащий единицы на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из

ai) сахарозы,

aii) монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, глицерина или их смесей, aiii) пропиленоксида, или смесей из ai), aii) и/или aiii),

б) по меньшей мере один полиэфирполиол В) с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 и гидроксильным числом в диапазоне 300-500 мг КОН/г, содержащий единицы на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из

bi) 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамин или их смесей,

bii) пропиленоксида или смесей из bi) и bii),

с) по меньшей мере один полиэфирполиол С) с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 или 2,8-3,0 и гидроксильным числом в диапазоне 100-290 мг КОН/г, содержащий единицы на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из

ci) 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамин или их смесей, монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, глицерина или их смесей,

cii) метиленоксида и/или пропиленоксида, или смесей из ci) и cii),

d) по меньшей мере один катализатор D),

e) по меньшей мере одно вспомогательное вещество и/или добавки E) и

f) при необходимости по меньшей мере один вспенивающий агент F).

Предпочтительно полиольный компонент Р) содержит:

а) 1-70 мас.%, предпочтительно 40-65 мас.%, по меньшей мере одного полиэфирполиола А) с функциональностью в диапазоне 5,7-6,4 и гидроксильным числом в диапазоне 300-500 мг КОН/г, содержащий единицы на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из ai) сахарозы, aii) монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, глицерина или их смесей, aiii) пропиленоксида, или смесей из ai), aii) и/или aiii),

б) 1-50 мас.%, предпочтительно 10-40 мас.% по меньшей мере одного полиэфирполиола В) с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 и гидроксильным числом в диапазоне 300-500 мг КОН/г, содержащий единицы на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из bi) 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамин или их смесей, bii) пропиленоксида, или смесей из bi) и bii),

с) 1-20 мас.%, предпочтительно 4-18 мас.%, по меньшей мере, одного полиэфирполиола С) с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 или 2,8-3,0 и гидроксильным числом в диапазоне 100-290 мг КОН/г, содержащий единицы на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из

ci) 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамин или их смесей, или монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, глицерина или их смесей, cii) этиленоксида и/или пропиленоксида, или смесей из ci) и cii),

d) 0,1-10 мас.%, предпочтительно 1-5 мас.%, по меньшей мере одного катализатора D),

e) 0,1-10 мас.%, предпочтительно 1-5 мас.%, по меньшей мере одно вспомогательное вещество и/или добавку E) и

f) 0-10 мас.%, предпочтительно 1-5 мас.%, по меньшей мере одного вспенивающего агента F), причем сумма компонентов А), В), С), D), E) и при необходимости F) составляет 100 мас.%.

Предпочтительно полиольный компонент Р) содержит:

a) 1-70 мас.%, предпочтительно 40-65 мас.%, по меньшей мере одного полиэфирполиола А) с функциональностью в диапазоне 5,7-6,4 и гидроксильным числом в диапазоне 300-500 мг КОН/г, содержащий единицы на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из аi) 10-29,9 мас.% сахарозы,

аii) 0,1-20 мас.% монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, глицерина или их смесей,

аiii) 60-89,9 мас.% пропиленоксида,

или смесей из аi), аii) и/или аiii), причем сумма из аi), аii) и аiii) составляет 100 мас.%,

b) 1-50 мас.%, предпочтительно 10-40 мас.%, по меньшей мере одного полиэфирполиола В) с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 и гидроксильным числом в диапазоне 300-500 мг КОН/г, содержащий единицы на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из бi) 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамина или их смесей,

бii) пропиленоксида,

или смесей из бi) и бii), причем сумма из бi) и бii) составляет 100 мас.%,

c) 1-20 мас.% , предпочтительно 4-18 мас.%, по меньшей мере одного полиэфирполиола С) с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 или 2,8-3,0 и гидроксильным числом в диапазоне 100-290 мг КОН/г, содержащего единицы на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из

сi) 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамина или их смесей, монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, глицерина или их смесей,

сii) этиленоксида и/или пропиленоксида, или смесей из сi) и сii), причем сумма из сi) и сii) составляет 100 мас.%,

d) 0,1-10 мас.%, предпочтительно 1-5 мас.%, по меньшей мере одного катализатора D),

e) 0,1-10 мас.%, предпочтительно 1-5 мас.%, по меньшей мере одно вспомогательное вещество и/или добавку E) и

f) 0-10 мас.%, предпочтительно 1-5 мас.%, по меньшей мере одного вспенивающего агента F),

причем сумма компонентов А), В), С), D), E) и при необходимости F) составляет 100 мас.%.  
Предпочтительно полиольный компонент Р) содержит:

a) по меньшей мере один полиэфирполиол А) с функциональностью в диапазоне 5,7-6,1 и гидроксильным числом в диапазоне 300-500 мг КОН/г, содержащий единицы на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из

аi) сахарозы,

аii) монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, глицерина или их смесей, аiii) пропиленоксида, или смесей из аi), аii) и/или аiii),

b) по меньшей мере один полиэфирполиол В) с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 и гидроксильным числом в диапазоне 300 - 500 мг КОН/г, содержащий единицы на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из

бi) 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамина или их смесей,

бii) пропиленоксида, или смесей из бi) и бii),

c) по меньшей мере один полиэфирполиол С) с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 или 2,8-3,0 и гидроксильным числом в диапазоне 100-290 мг КОН/г, содержащий единицы на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из

сi) 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамина или их смесей, монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, глицерина или их смесей,

сii) этиленоксида и/или пропиленоксида,

или смесей из сi) и сii).

Предпочтительно полиольный компонент Р) содержит

a) по меньшей мере один полиэфирполиол А) с функциональностью в диапазоне 5,7-6,1 и гидроксильным числом в диапазоне 300-500 мг КОН/г, содержащий единицы на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из

аi) сахарозы,

аii) монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, глицерина или их смесей,

аiii) пропиленоксида,

или смесей из аi), аii) и/или аiii),

b) по меньшей мере, один полиэфирполиол В) с функциональностью в диапазоне 3,0 - 5,0 и гидроксильным числом в диапазоне 300 - 500 мг КОН/г, содержащий единицы на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из

бi) 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамина или их смесей, бii) пропиленоксида, или смесей из бi) и бii),

c) по меньшей мере один полиэфирполиол С) с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 или 2,8-3,0 и гидроксильным числом в диапазоне 100-290 мг КОН/г, содержащий единицы на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из

сi) 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамина или их смесей, или монопропиленгликоля, диэтиленг-

ликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, глицерина или их смесей,

сi) этиленоксида и/или пропиленоксида,  
или смесей из сi) и сi),

d) по меньшей мере один катализатор D),

e) по меньшей мере одно вспомогательное вещество и/или добавку E) и

f) при необходимости по меньшей мере один вспенивающий агент F).

Предпочтительно полиольный компонент P) содержит:

a) по меньшей мере один полиэфирполиол A) с функциональностью в диапазоне 5,7-6,1 и гидроксильным числом в диапазоне 300 - 500 мг КОН/г, состоящий из единиц на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из

ai) сахарозы,

aii) монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, глицерина или их смесей, aiii) пропиленоксида, или смесей из ai), aii) и/или aiii),

b) по меньшей мере один полиэфирполиол B) с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 и гидроксильным числом в диапазоне 300-500 мг КОН/г, содержащий единицы на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из

bi) 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамина или их смесей,

bii) пропиленоксида,  
или смесей из bi) и bii),

c) по меньшей мере один полиэфирполиол C) с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 или 2,8-3,0 и гидроксильным числом в диапазоне 100-290 мг КОН/г, содержащий единицы на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из

сi) 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамина или их смесей, монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, глицерина или их смесей,

сii) этиленоксида и/или пропиленоксида,  
или смесей из сi) и сii).

Предпочтительно полиольный компонент P) содержит:

a) по меньшей мере один полиэфирполиол A) с функциональностью в диапазоне 5,7-6,1 и гидроксильным числом в диапазоне 300 - 500 мг КОН/г, состоящий из единиц на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из

ai) сахарозы,

aii) монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, глицерина или их смесей, aiii) пропиленоксида,  
или смесей из ai), aii) и/или aiii),

b) по меньшей мере один полиэфирполиол B) с функциональностью в диапазоне 3,0 - 5,0 и гидроксильным числом в диапазоне 300-500 мг КОН/г, содержащий единицы на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из

bi) 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамина или их смесей,

bii) пропиленоксида, или смесей из bi) и bii),

c) по меньшей мере один полиэфирполиол C) с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 или 2,8-3,0 и гидроксильным числом в диапазоне 100-290 мг КОН/г, содержащий единицы на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из

сi) 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамина или их смесей, монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, глицерина или их смесей,

сii) этиленоксида и/или пропиленоксида,  
или смесей из сi) и сii),

d) по меньшей мере один катализатор D),

e) по меньшей мере одно вспомогательное вещество и/или добавку E) и

f) при необходимости по меньшей мере один вспенивающий агент F).

Предпочтительно полиольный компонент P) состоит из

a) по меньшей мере одного полиэфирполиола A) с функциональностью в диапазоне 5,7-6,1 и гидроксильным числом в диапазоне 300-500 мг КОН/г, состоящий из единиц на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из

ai) сахарозы,

aii) монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, глицерина или их смесей, aiii) пропиленоксида, или смесей из ai), aii) и/или aiii),

b) по меньшей мере одного полиэфирполиола B) с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 и гидроксильным числом в диапазоне 300-500 мг КОН/г, содержащего единицы на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из

bi) 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамина или их смесей,

bii) пропиленоксида,  
или смесей из bi) и bii),

с) по меньшей мере одного полиэфирполиола С) с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 или 2,8-3,0 и гидроксильным числом в диапазоне 100-290 мг КОН/г, содержащего единицы на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из

сi) 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамин или их смесей, монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, глицерина или их смесей,

сii) этиленоксида и/или пропиленоксида, или смесей из сi) и сii).

Предпочтительно полиольный компонент Р) состоит из:

а) по меньшей мере одного полиэфирполиола А) с функциональностью в диапазоне 5,7-6,1 и гидроксильным числом в диапазоне 300 - 500 мг КОН/г, состоящего из единиц на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из

аi) сахарозы,

аii) монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, глицерина или их смесей, аiii) пропиленоксида, или смесей из аi), аii) и/или аiii),

б) по меньшей мере одного полиэфирполиола В) с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 и гидроксильным числом в диапазоне 300-500 мг КОН/г, содержащего единицы на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из

bi) 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамин или их смесей,

bii) пропиленоксида, или смесей из bi) и bii),

с) по меньшей мере одного полиэфирполиола С) с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 или 2,8-3,0 и гидроксильным числом в диапазоне 100-290 мг КОН/г, содержащего единицы на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из

сi) 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамин или их смесей, монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, глицерина или их смесей,

сii) этиленоксида и/или пропиленоксида, или смесей из сi) и сii),

д) по меньшей мере одного катализатора D),

е) по меньшей мере одного вспомогательного вещества и/или добавки E), и

ф) при необходимости по меньшей мере одного вспенивающего агента F), предпочтительно вспенивающего агента.

Предпочтительно полиольный компонент Р) содержит:

а) 1-70 мас.%, предпочтительно 40-65 мас.%, по меньшей мере одного полиэфирполиола А) с функциональностью в диапазоне 5,7-6,4, в частности, 5,95-6,05, и гидроксильным числом в диапазоне 300-500 мг КОН/г, состоящего из единиц на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из

аi) 10-29,9 мас.% сахарозы,

аii) 0,1-20 мас.% монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, глицерина или их смесей,

аiii) 60-89,9 мас.% пропиленоксида,

или смесей из аi), аii) и/или аiii), причем сумма из аi), аii) и аiii) составляет 100 мас.%,

б) 1-50 мас.%, предпочтительно 10-40 мас.%, по меньшей мере одного полиэфирполиола В) с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 и гидроксильным числом в диапазоне 300-500 мг КОН/г, состоящего из единиц на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из bi) 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамин или их смесей,

bii) пропиленоксида,

или смесей из bi) и bii), причем сумма из bi) и bii) составляет 100 мас.%,

с) 1-20 мас.%, предпочтительно 4-18 мас.%, по меньшей мере одного полиэфирполиола С) с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 и гидроксильным числом в диапазоне 1-290 мг КОН/г, состоящего из единиц на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из

сi) 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамин или их смесей, монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, глицерина или их смесей,

сii) этиленоксида и/или пропиленоксида, или смесей из сi) и сii), причем сумма из сi) и сii) составляет 100 мас.%,

д) 0,1-10 мас.%, предпочтительно 1-5 мас.%, по меньшей мере одного катализатора D),

е) 0,1-10 мас.%, предпочтительно 1-5 мас.%, по меньшей мере одно вспомогательное вещество и/или добавку E), и

ф) 0-20 мас.%, предпочтительно 1,5-5 мас.%, по меньшей мере одного вспенивающего агента F),

причем сумма компонентов А), В), С), D), E) и при необходимости F) составляет 100 мас.%.  
Предпочтительно полиольный компонент Р) состоит из:

а) 1-70 мас.%, предпочтительно 40-65 мас.%, по меньшей мере одного полиэфирполиола А) с функциональностью в диапазоне 5,7-6,4, в частности, 5,9-6,1, и гидроксильным числом в диапазоне 300-500 мг КОН/г, состоящего из единиц на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из

- ai) 10-29,9 мас.% сахарозы,
- aii) 0,1-20 мас.% монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, глицерина или их смесей,
- aiii) 60-89,9 мас.% пропиленоксида, или смесей из ai), aii) и/или aiii), причем сумма из ai), aii) и aiii) составляет 100 мас.%,
- b) 1-50 мас.%, предпочтительно 10-40 мас.%, по меньшей мере одного полиэфирполиола В) с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 и гидроксильным числом в диапазоне 300-500 мг КОН/г, состоящего из единиц на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из
  - bi) 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамин или их смесей,
  - bii) пропиленоксида, или смесей из bi) и bii), причем сумма из bi) и bii) составляет 100 мас.%,
- c) 1-20 мас.%, предпочтительно 4-18 мас.%, по меньшей мере одного полиэфирполиола С) с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 и гидроксильным числом в диапазоне 1-290 мг КОН/г, состоящего из единиц на основе мономеров, выбранных из группы, состоящей из
  - ci) 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамин или их смесей, монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, глицерина или их смесей,
  - cii) этиленоксида и/или пропиленоксида, или смесей из ci) и cii), причем сумма из ci) и cii) составляет 100 мас.%,
- d) 0,1-10 мас.%, предпочтительно 1-5 мас.%, по меньшей мере одного катализатора D),
- e) 0,1-10 мас.%, предпочтительно 1-5 мас.%, по меньшей мере одно вспомогательное вещество и/или добавку E), и
- f) 0-20 мас.%, предпочтительно 1,5-5 мас.%, по меньшей мере одного вспенивающего агента F), причем сумма компонентов A), B), C), D), E) и при необходимости F) составляет 100 мас.%.  
Изобретение также касается способа получения жестких пенополиуретанов путем превращения I) органических или модифицированных органических ди- или полиизоцианатов PI) или их смеси с II) полиольным компонентом P) согласно изобретению, который ранее добавляли к вспенивающему агенту F).

Ди- или полиизоцианаты PI).

В качестве органических ди- или полиизоцианатов PI) принимают во внимание известные алифатические, циклоалифатические, арилифатические и предпочтительно ароматические многовалентные изоцианаты. Органические ди-или полиизоцианаты необходимости могут быть модифицированными.

Отдельно в качестве примеров должны быть названы: алкилендиизоцианаты с 4-12 атомами углерода в алкильном остатке, как 1,12-додекандиизоцианат, 2-этилтетраметилендиизоцианат-1,4,2-метилпента-метилендиизоцианат-1,5, тетраметилендиизоцианат-1,4, и предпочтительно гексаметилендиизоцианат-1,6; циклоалифатические диизоцианаты, как циклогексан-1,3- и 1,4-диизоцианат, а также любые смеси этих изомеров, 1-изоцианато-3,3,5-триметил-5-изоцианатометилциклогексан (IPDI), 2,4- и 2,6-гексагидротолуилендиизоцианат, а также соответствующие смеси изомеров, 4,4'-, 2,2'- и 2,4'-дициклогексилметандиизоцианат, а также соответствующие смеси изомеров, и предпочтительно ароматические ди- и полиизоцианатов, как например, 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианат и соответствующие смеси изомеров, 4,4'-, 2,4'- и 2,2'-дифенилметандиизоцианат и соответствующие смеси изомеров, смеси из 4,4'- и 2,2'-дифенилметандиизоцианата, полифенилполиметиленполиизоцианата, смеси из 2,4'-, 2,4'- и 2,2'-дифенилметандиизоцианата и полифенилполиметилен-полиизоцианатов (сырой-MDI) и смеси из сырого-MDI и толуилендиизоцианата. Органические ди- или полиизоцианаты можно применять отдельно или в виде их смеси.

Предпочтительными полиизоцианатами являются толуилендиизоцианат (TDI), дифенилметандиизоцианат (MDI) и в частности, смеси из дифенилметандиизоцианата и полифенилполиметиленполиизоцианатов (полимер-MDI или PMDI).

Также часто используют модифицированные многовалентные изоцианаты, т.е. продукты, которые получены с помощью химического превращения органических полиизоцианатов. Например, должны быть названы полиизоцианаты, содержащие уретановые, мочевиные, биуретные группы, аллофанатные, карбодиимидные, изоциануратные, уретдионовые группы, карбаматные и/или уретановые группы. Для получения жестких пенополиуретанов согласно изобретению весьма предпочтительно применяют полимер-MDI, например, Lupranat® M20 фирмы BASF SE.

Для получения жестких пенополиуретанов согласно изобретению превращают, при необходимости, модифицированные органические ди- и/или полиизоцианаты PI) и полиольный компонент P) согласно изобретению с дополнительно добавленным физическим вспенивающим агентом F) в таком количестве, что изоцианатный индекс составляет 70 - 300, предпочтительно 90 -200, особенно предпочтительно 100-150.

Жесткие пенополиуретаны предпочтительно получают с помощью однократного способа, например, с помощью технологий повышенного или пониженного давления в открытых или закрытых профильных инструментах, например, металлических профильных инструментах. Также привычным является непрерывное нанесение реакционной смеси на подходящие конвейерные линии для создания панелей.

Исходные вещества смешивают при температуре 10-30°C, предпочтительно 15-30°C и, в частности, 15-25°C, и помещают в открытый или, при необходимости, находящийся при повышенном давлении, закрытый профильный формовочный инструмент. Смешивание обычно осуществляют в смесительной головной части, находящейся под повышенным давлением. Температура профильных инструментов целесообразно составляет 30-70°C, предпочтительно 40-60°C.

Изобретение также касается жесткого пенополиуретана, полученного способом согласно изобретению.

Изобретение также касается применения полиольных компонентов Р) согласно изобретению для получения жестких пенополиуретанов.

Изобретение также касается применения полученных с помощью способа согласно изобретению жестких пенополиуретанов для изоляции и охлаждения, в частности, в холодильниках, промышленном охлаждающем оборудовании, холодильных шкафах, резервуарах горячей воды и бойлерах.

Предпочтительно все представленные выше формы выполнения и предпочтительные формы выполнения можно свободно комбинировать друг с другом, если заранее не указано другого.

Предпочтительно понятия "содержащий" и "содержит" также включают понятия "состоящий", "состоящий из" или "состоит из".

Изобретение более подробно разъясняется следующими примерами.

### Примеры

Методы измерения.

Измерение гидроксильного числа.

Гидроксильные числа определяют согласно DIN 53240 (1971-12).

Определение вязкости.

Вязкость многоатомных спиртов определяют, если не указано другого, при 25°C согласно DIN EN ISO 3219 (1994) с помощью вискозиметра Нааке 550 с измерительной геометрией типа конус-пластина (PK100) при использовании конуса PK 11° (диаметр: 28 мм; угол при вершине конуса: 1°) при скорости сдвига 40 л/с.

Определение растворимости пентана.

Хорошая растворимость пентана полиольных компонентов при широком температурном диапазоне, начинающаяся при максимально низких температурах (> 5°C), имеет большое значение для перерабатывающей промышленности: благодаря этому можно обеспечить хорошую стабильность при хранении полиольных компонентов в различных климатических условиях. Для оценки растворимости пентана (как стабильность полиольных компонентов РК с вспенивающим агентом) полиольный компонент Р) смешивают с указанным в примерах количеством физического вспенивающего агента F) (смеситель Vollrath, 1500 вращений/мин, 2 мин время перемешивания), помещают в стеклянную банку с навинчивающейся крышкой и закрывают. После полного улетучивания пузырьков газа проверяют прозрачность образца сначала при комнатной температуре. Если образец прозрачный, то затем его охлаждают в течение нескольких этапов на водяной бане до 1°C и через 30 мин после установки необходимой температуры проверяют на прозрачность.

Определение параметров извлечения изделия из пресс-формы: Хорошие параметры извлечения изделия из пресс-формы представляют большой интерес для перерабатывающей промышленности, так как таким образом уменьшается время переработки в отношении используемого вспененного слоя. Таким образом возрастает продуктивность и уменьшаются затраты. Хорошие параметры извлечения изделия из пресс-формы точно определяют с помощью последующего расширения отвержденного жесткого ППУ. Минимальное последующее расширение в течение максимально короткого времени отверждения используемых компонентов внутри формы является желательным, так как это способствует быстрому извлечению из пресс-формы. Параметры извлечения изделия из пресс-формы определяют с помощью измерения дополнительного подъема пористых элементов, которые получены с опочной формой размером 700×400×90 мм при температуре пресс-формы 45±2°C в зависимости от времени извлечения из формы и переполнения (OP = слишком большая загрузка, соответствующая соотношению общей объемной плотности/минимальной плотности наполнения, и описывает в процентном отношении используемое количество исходных веществ, которые были бы необходимы для заполнения формы жестким ППУ). Дополнительный подъем пористых элементов определяют с помощью измерения высоты вспененного прямоугольного блока через 24 ч.

Минимальная плотность наполнения для строительного элемента / свободно вспененная плотность.

Для определения минимальной плотности наполнения в форму размером 2000×200×50 мм при температуре пресс-формы 45±2°C помещают такое количество полиуретановой реакционной смеси, чтобы пена заполнила форму, не касаясь ее краев. Определяют длину пути растекания и рассчитывают минимальную плотность наполнения по  $MFD = (m \cdot L / (V \cdot s))$ , причем m=масса, L=длина формы, s=путь растекания, и V=объем формы. Определяют плотность свободного вспенивания с помощью пенообразования в полиуретановой реакционной смеси в пластиковом мешке при комнатной температуре. Плотность определяют на кубике, который извлекли из середины пластикового мешка с пеной.

Определение текучести.

Текучесть указывают в виде фактора текучести = (минимальная плотность наполнения/свободно вспененная плотность).

Теплопроводность.

Теплопроводность определяют с помощью прибора Taurus TCA300 DTX при средней температуре 10°C. Для изготовления формованных изделий полиуретановую реакционную смесь помещают в форму размером 2000×200×50 мм (15% переполнения) и извлекают из формы через 5 мин. После хранения в течение 24 ч при нормальных климатических условиях из середины вырезали несколько вспененных прямоугольных блоков (позиции 10, 900 и 1700 мм относительно начала трубки) размером 200×200×50 мм. Затем удалили верхнюю и нижнюю сторону, таким образом получили формованные изделия размером 200×200×30 мм.

Предел прочности при сжатии.

Предел прочности при сжатии определяют согласно DIN ISO 844 EN DE (2014-11).

Получение полиэфирполиола А). Полиэфирполиол А (согласно изобретению).

Исходные вещества.

В частности, при твердых стартовых соединениях, как например, сахароза, в начале процесса возможно лишь низкая частота дозирования, так как алкиленоксид плохо растворяется в реакционной смеси и приводит к низкой скорости реакции. К тому же высокая вязкость, которая возникает при использовании твердых стартеров в их смеси, способствует плохой теплоотдаче. Это может привести к локальному перегреву, что отрицательно влияет на качество продукта. К тому же высокая вязкость ускоряет изнашивание насосов и теплообменника. С помощью добавления одного полиэфирполиола к смеси стартеров можно уменьшить негативные эффекты. Это написано, например, в EP 2542612. Поэтому в некоторых описанных опытах смеси стартовых соединений смешивают с полиэстерами для уменьшения вязкости и улучшения производственного процесса. Применяют два полиэстера: полиол Н означает катализуемый имидазолом, пропоксилат, имеющий сахарозу/глицерин в качестве стартера, с мол. массой 488 г/мол, и функциональностью 4,3. Полиол I является катализуемым имидазолом, имеет сахарозу/глицерин в качестве стартера с мол. массой 639 г/мол, и функциональностью 5,1.

При использовании толуолдиамин (TDA) можно применять все изомеры отдельно или в любой смеси друг с другом. В частности, можно применять 2,4-TDA, 2,6-TDA, смеси из 2,4-TDA и 2,6-TDA, 2,3-TDA, 3,4 TDA, смеси из 3,4-TDA и 2,3-TDA, а также смеси из всех названных изомеров. 2,3-TDA и 3,4-TDA также часто называют орто-TDA или вицинальный TDA. TDA может означать только вицинальный TDA. В особенно предпочтительной форме выполнения способа согласно изобретению TDA состоит на > 85%, предпочтительно > 90%, особенно предпочтительно > 95% и, в частности, по меньшей мере на 99 мас.% соответственно из расчета на массу TDA, из вицинального TDA.

Полиэтерол I, состав в мас. %:

сахароза 25%,

глицерин 7,6%,

пропиленоксид 67,4%

Полиэтерол Н, состав в мас. %:

сахароза 20,3%,

глицерин 13,3%,

пропиленоксид 66,4%.

Получение полиэфирполиола А). Полиэфирполиол А (согласно изобретению).

900 л реактор, находящийся под давлением, с мешалкой, обогревом паровой рубашкой и охлаждением, дозаторами для твердых и жидких веществ и алкиленоксидов, а также приспособлениями для создания атмосферы инертного газа азотом и вакуумной системой заполнили 12,3 кг глицерина, 90,70 кг сахарозы, 0,34 кг твердого имидазола и 29,00 кг многоатомного спирта Н. Затем несколько раз инертизировали (при помешивании) и повысили температуру до 120°C. Смесь при температуре 120°C подвергли взаимодействию с 256,3 кг пропиленоксида. Вторичную реакцию осуществляли в течение 2 ч при 120°C. Затем образцы поместили в поток азота. Получили 372 кг продукта со следующими параметрами: гидроксильное число 429 мг КОН/г, вязкость (25°C) 34600 мПас.

Расчет функциональности стартера.

Глицерин (функциональность 3):  $12300 \text{ г} / 92,09 \text{ г/мол.} = 132,4 \text{ мол.}$  Сахароза (функциональность 8):  $90700 \text{ г} / 342,3 \text{ г/мол.} = 246,97 \text{ мол.}$  Имидазол (функциональность 1):  $340 \text{ г} / 68,08 \text{ г/мол.} = 5,0 \text{ мол.}$  Полиол Н (функциональность 4,3):  $29000 \text{ г} / 488 \text{ г/мол.} = 59,4 \text{ мол.}$  Функциональность стартера:  $(132,4 \text{ мол.} * 3 + 246,97 \text{ мол.} * 8 + 5,0 \text{ мол.} * 1 + 59,4 \text{ мол.} * 4,3) / (132,4 \text{ мол.} + 246,97 \text{ мол.} + 5,0 \text{ мол.} + 59,40 \text{ мол.}) = 6,0$ .

Состав (в мас. %): сахароза 23,3%, глицерин 3,2%, полиол Н 7,5%, пропиленоксид 66,0%.

Полиэфирполиол А1 (согласно изобретению).

Реактор, описанный в отношении полиэфирполиола А, заполнили 6,31 кг глицерина, 5,91 кг дипропиленгликоля, 34,6 кг полиола Н и 104,0 кг сахарозы и 0,340 кг твердого имидазола и несколько раз инертизировали. Смесь при температуре 120°C подвергли взаимодействию с 248,5 кг пропиленоксида.

Вторичную реакцию осуществляли в течение 3 ч при 120°C. Затем образцы поместили в поток азота. Получили 369 кг продукта со следующими параметрами: гидроксильное число 442 мг КОН/г, вязкость 40900 мПас.

Расчет функциональности.

Глицерин (функциональность 3):  $6310 \text{ г} / 92,09 \text{ г/мол.} = 67,9 \text{ мол.}$  Сахароза (функциональность 8):  $104000 \text{ г} / 342,3 \text{ г/мол.} = 303,8 \text{ мол.}$  Имидазол (функциональность 1):  $340 \text{ г} / 68,08 \text{ г/мол.} = 5,0 \text{ мол.}$  Полиол Н (функциональность 4,3):  $34600 \text{ г} / 488 \text{ г/мол.} = 70,9 \text{ мол.}$  Дипропиленгликоль (функциональность 2):  $5910 \text{ г} / 134,2 \text{ г/мол.} = 44,1 \text{ мол.}$  Функциональность:  $(67,9 \text{ мол.} * 3 + 303,8 \text{ мол.} * 8 + 5,0 \text{ мол.} * 1 + 70,9 \text{ мол.} * 4,3 + 44,1 \text{ мол.} * 2) / (67,9 \text{ мол.} + 303,8 \text{ мол.} + 5,0 \text{ мол.} + 70,9 \text{ мол.} + 44,1 \text{ мол.}) = 6,17.$

Состав (в массовых процентах): сахароза 26,0%, глицерин 1,6%, полиол Н 8,7%, Дипропиленгликоль 1,5%, пропиленоксид 62,2%.

Полиэфирполиол А2 (согласно изобретению).

Реактор, описанный в отношении полиэфирполиола А, заполнили 10,50 кг глицерина, 32,09 кг полиола I и 100,26 кг сахарозы и 0,503 кг твердого имидазола и несколько раз инерттизировали. Смесь при 120°C подвергли взаимодействию с 259,31 кг пропиленоксида. Вторичную реакцию осуществляли в течение 3 ч при 120°C. Затем образец поместили в поток азота. Получили 379 кг продукта со следующими параметрами: гидроксильное число 413 мг КОН/г, вязкость 28800 мПас.

Расчет функциональности.

Глицерин (функциональность 3):  $10500 \text{ г} / 92,09 \text{ г/мол.} = 113,0 \text{ мол.}$  Сахароза (функциональность 8):  $100260 \text{ г} / 342,3 \text{ г/мол.} = 292,9 \text{ мол.}$  Имидазол (функциональность 1):  $503 \text{ г} / 68,08 \text{ г/мол.} = 7,4 \text{ мол.}$  Полиол I (функциональность 5,1):  $32090 \text{ г} / 639 \text{ г/мол.} = 50,2 \text{ мол.}$  Функциональность:  $(113,0 \text{ мол.} * 3 + 292,9 \text{ мол.} * 8 + 7,4 \text{ мол.} * 1 + 50,2 \text{ мол.} * 5,1) / (113,0 \text{ мол.} + 292,9 \text{ мол.} + 7,4 \text{ мол.} + 50,2 \text{ мол.}) = 6,36.$

Состав (мас.%): сахароза 24,9%, полиол I 8,0%, глицерин 2,6%, пропиленоксид 64,5%.

Полиэфирполиол AV1 (не согласно изобретению).

Реактор, описанный в отношении полиэфирполиола А, заполнили 58,2 кг глицерина, 6,0 кг диметилэтанолламин, 191,6 кг сахарозы и несколько раз инерттизировали. Смесь при 100°C подвергли взаимодействию с 195,0 кг пропиленоксида. Затем температуру повысили до 120°C, и продукт подвергли взаимодействию с дополнительными 352,7 кг пропиленоксида. Вторичную реакцию осуществляли в течение 3 часов при 120°C. Все еще присутствующий пропиленоксид отогнали в потоке азота. Получили 770 кг продукта со следующими параметрами: гидроксильное число 455 мг КОН/г, вязкость 14861 мПас.

Расчет функциональности.

Глицерин (функциональность 3):  $58200 \text{ г} / 92,09 \text{ г/мол.} = 626,48 \text{ мол.}$  Сахароза (функциональность 8):  $191600 \text{ г} / 342,3 \text{ г/мол.} = 559,74 \text{ мол.}$  Диметилэтанолламин (функциональность 1):  $6000 \text{ г} / 89,14 \text{ г/мол.} = 67,31 \text{ мол.}$  Функциональность:  $(626,48 \text{ мол.} * 3 + 559,74 \text{ мол.} * 8 + 67,31 \text{ мол.} * 1) / (626,48 \text{ мол.} + 559,74 \text{ мол.} + 67,31 \text{ мол.}) = 5,12.$

Полиэфирполиол AV2 (не согласно изобретению):

Реактор, описанный в отношении полиэфирполиола А, заполнили 8,60 кг глицерина, 17,25 кг полиола Н, 113,15 кг сахарозы и 0,434 кг чистого имидазола и несколько раз инерттизировали. Смесь при 120°C подвергли взаимодействию с 261,43 кг пропиленоксида. Вторичную реакцию осуществляли в течение 3 часов при 120°C. Затем образец поместили в поток азота. Получили 372 кг продукта со следующими параметрами: гидроксильное число 457 мг КОН/г, вязкость 106000 мПас.

Расчет функциональности.

Глицерин (функциональность 3):  $8600 \text{ г} / 92,09 \text{ г/мол.} = 92,6 \text{ мол.}$  Сахароза (функциональность 8):  $113150 \text{ г} / 342,3 \text{ г/мол.} = 330,6 \text{ мол.}$  Имидазол (функциональность 1):  $434 \text{ г} / 68,08 \text{ г/мол.} = 6,4 \text{ мол.}$  Полиол Н (функциональность 4,3):  $17250 \text{ г} / 488 \text{ г/мол.} = 35,3 \text{ мол.}$  Функциональность:  $(92,6 \text{ мол.} * 3 + 330,6 \text{ мол.} * 8 + 6,4 \text{ мол.} * 1 + 35,3 \text{ мол.} * 4,3) / (92,6 \text{ мол.} + 330,6 \text{ мол.} + 6,4 \text{ мол.} + 35,3 \text{ мол.}) = 6,63.$

Полиэфирполиол AV3 (не согласно изобретению).

Реактор, описанный в отношении полиэфирполиола А, заполнили 4,933 кг глицерина, 11,633 кг полиола Н и 118,5 кг сахарозы и 0,433 кг твердого имидазола и несколько раз инерттизировали. Смесь при 120°C подвергли взаимодействию с 264,05 кг пропиленоксида. Вторичную реакцию осуществляли в течение 3 часов при 120°C. Затем образец поместили в поток азота. Получили 375 кг продукта со следующими параметрами: гидроксильное число 455 мг КОН/г, вязкость 115000 мПас.

Расчет функциональности.

Глицерин (функциональность 3):  $4933 \text{ г} / 92,09 \text{ г/мол.} = 53,10 \text{ мол.}$  Сахароза (функциональность 8):  $118500 \text{ г} / 342,3 \text{ г/мол.} = 346,19 \text{ мол.}$  Имидазол (функциональность 1):  $433 \text{ г} / 68,08 \text{ г/мол.} = 6,4 \text{ мол.}$

Полиол Н (функциональность 4,3):  $11633 \text{ г} / 488 \text{ г/мол.} = 23,84 \text{ мол.}$  Функциональность:  $(53,10 \text{ мол.} * 3 + 346,19 \text{ мол.} * 8 + 6,4 \text{ мол.} * 1 + 23,84 \text{ мол.} * 4,3) / (53,10 \text{ мол.} + 346,19 \text{ мол.} + 6,4 \text{ мол.} + 23,84 \text{ мол.}) = 7,07.$

Получение полиэфирполиолов В) и С) Полиэфирполиол В.

900 л реактор, находящийся под давлением, с мешалкой, обогревом паровой рубашкой и охлаждением, вакуумной системой для твердых и жидких веществ и алкиленоксида, а также приспособлениями

для создания атмосферы инертного газа азотом и вакуумной системой нагрели до 80°C и несколько раз инерттизировали. 120,2 кг *vis*-толуолдиамин поместили в реактор и запустили мешалку. Затем в реакторе еще раз инерттизировали и повысили температуру до 130°C и добавили 160,06 кг пропиленоксида. После дополнительной реакции в течение 2 ч уменьшили температуру до 100°C и добавили 4,29 кг диметилэтанолamina. Промежуточный продукт превратили с помощью дополнительных 233,97 кг пропиленоксида. Вторичную реакцию осуществляли в течение 2 часов при 130°C. Затем образцы поместили в поток азота. Получили 508,6 кг продукта со следующими параметрами: гидроксильное число 399 мг КОН/г, вязкость 17016 мПас.

Полиэфирполиол BV1.

600 л реактор, находящийся под давлением, с мешалкой, обогревом паровой рубашкой и охлаждением, вакуумной системой для твердых и жидких веществ и алкиленоксида, а также приспособлениями для создания атмосферы инертного газа азотом и вакуумной системой нагрели до 80°C и несколько раз инерттизировали. 112,4 кг *vis*-толуолдиамин поместили в реактор и запустили мешалку. Затем в реакторе еще раз инерттизировали и повысили температуру до 130°C и добавили смесь 65,0 кг пропиленоксида и 74,1 кг этиленоксида. После дополнительной реакции в течение 1,5 ч уменьшили температуру до 100°C и добавили 3,7 кг диметилэтанолamina. Промежуточный продукт превратили с помощью другими 262,7 кг пропиленоксида. Вторичную реакцию осуществляли в течение 2,5 ч при 100°C. Получили 506,1 кг продукта со следующими параметрами: гидроксильное число 405 мг КОН/г, вязкость 11940 мПас.

Полиэфирполиол С.

В реактор, описанный в связи с полиэфирполиолом А, добавили 32,24 кг вицинального толуолдиамин и несколько раз инерттизировали в реакторе. Повысили температуру до 130°C и смешали смесь при этой температуре с 32,36 кг смеси из этиленоксида и пропиленоксида (1,97 кг EO, 30,39 кг PO). После дополнительной реакции в течение 2 ч добавили 0,652 кг 50%-ного водного раствора КОН (в массовых процентах). Последовала фаза вакуума в течение 1 ч и затем при 130°C добавили 344,75 кг смеси этиленоксида и пропиленоксида (20,99 кг этиленоксида, 323,76 кг пропиленоксида). После дополнительной реакции в течение 3 ч образец поместили в поток азота. Получили 380 кг продукта со следующими параметрами: гидроксильное число 160 мг КОН/г, вязкость 650 мПас.

Полиэфирполиол С1.

Реактор, описанный в отношении полиэфирполиола А, заполнили 36,80 кг глицерина и 3925 г 50%-ного водного раствора КОН (в массовых процентах). Затем температуру повысили до 130°C и в течение 2 ч осуществляли высушивание стартера при 10 мбар. Затем подмешали 361,90 кг пропиленоксида при 130°C. После дополнительной реакции в течение 3 ч образец поместили в поток азота. Получили 378 кг продукта со следующими параметрами: гидроксильное число 172 мг КОН/г, вязкость 270 мПас.

Смесь катализатора D).

Смесь катализатора D), состоящая из:

- |                  |   |
|------------------|---|
| Катализатор D1): | диметилциклогексиламин                                    |
| Катализатор D2): | пентаметилдиэтилентриамин или бис(2-диметиламиноэтил)эфир |
| Катализатор D3): | трис(диметиламинопропил)гексагидро-1,3,5-триазин          |
| Катализатор D4): | диметилбензиламин   |

Стабилизатор E):

силиконосодержащий стабилизатор пены, Tegostab® B8474 и/или

Tegostab® B8491 фирмы Evonik

Изоцианат.

Полимер-MDI с содержанием NCO 31,5 мас.% (Lupranat® M20).

Из названного выше сырья получили полиольный компонент (все данные указаны в мас.%), в который перед вспениванием добавили физический вспенивающий агент. С помощью оборудования под высоким давлением Puromaten® PU 30/80 IQ (Elastogran GmbH) с порцией выгружаемого материала 250 г/сек смешали перемешанный с физическим вспенивающим агентом полиольный компонент с необходимым количеством указанного изоцианата, таким образом получили изоцианатный индекс (если не указано другого) 119.

Реакционную смесь распылили в нагретый до 40°C профильный инструмент размером 2000 мм × 200 мм × 50 мм или 400 мм × 700 мм × 90 мм и оставили там для вспенивания. Переполнение составило 17,5%, т.е., использовали на 17,5% больше реакционной смеси, чем было необходимо для полного наполнения пеной формы.

Таблица 1 показывает результаты измерений для соответствующего состава полиольного компонента P) (= РК; данные указаны в мас.%) и результаты измерений полученной пены. Количество физиче-

ского вспенивающего агента (циклопентана) указано в мас. частях, которые добавляют к 100 мас. частям полиольного компонента.

Многоатомный спирт согласно изобретению дает лучшее (т.е. меньшее) последующее расширение и лучший предел прочности при сжатии. Многоатомные спирты AV2, AV3 и BV1 можно не использовать, если совместимость с пентаном  $>20^{\circ}\text{C}$  и вязкость  $\gg 11000$  мПас. Достаточная промышленная переработка дает возможность хорошей совместимости с пентаном при, по меньшей мере  $10^{\circ}\text{C}$  и для кабинетных композиций принимают макс. 11000 мПас при  $20^{\circ}\text{C}$  как технический лимит. Пример 3 и сравнительный пример 4 показывают композиции специально для запенивания дверей. Сравнительный пример 5 показывает применение многоатомного спирта BV1 с *vis*-толуолдиамином в качестве стартера, который имеет как единицы этиленоксида, так и пропиленоксида.

Наконец, из табл.1 видно, что многоатомный спирт согласно изобретению (полиольный компонент Р) имеет лучшее последующее расширение (в качестве незначительного дополнительного подъема пористых элементов затвердевших жестких ППУ через 24 ч) и приводит к лучшему пределу прочности при сжатии. К тому же, из сравнительного примера 5 также видно, что применение определенной области функциональности многоатомного спирта А в комбинации с многоатомным спиртом В приводит к желательным свойствам. Если именно многоатомный спирт А комбинировать с аналогичным многоатомным спиртом BV1, который имеет как единицы этиленоксида, так и пропиленоксида, то не наступит улучшения характеристик извлечения из пресс-формы.

Таблица 1

	Пример 1	Пример 2	Сравнит. пример 1	Сравнит. пример 2	Сравнит. пример 3	Пример 3	Сравнит. пример 4	Сравнит. пример 5
Полиол А	56	0	0	0	0	0	0	56
Полиол А1	0	56	0	0	0	0	0	0
Полиол А2	0	0	0	0	0	40,9	0	0
Полиол AV1	0	0	56	0	0	0	40,9	0
Полиол AV2	0	0	0	56	0	0	0	0
Полиол AV3	0	0	0	0	56	0	0	0
Полиол В	24	24	24	24	24	47,5	47,5	0
Полиол BV1	0	0	0	0	0	0	0	24
Полиол С	12	12	12	12	12	0	0	12
Полиол С1	0	0	0	0	0	4,7	4,7	0
DPG	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0	0	0,9
Стабилизатор	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,8	2,8	2,5
H2O	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,0	2,0	2,5
Смесь катализатора	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
Сумма	100	100	100	100	100	100	100	100
Циклопентан 95	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	15,8	15,8	13,5
NCO-индекс	119	119	119	119	119	117	117	119
Лабораторные данные								
Время схватывания [сек]	57	57	58	56	56	54	54	58
плотность свободного вспенивания [г/л]	27,5	27,3	27,1	26,8	26,9	28,5	28,6	27,0
РК-стабильность с циклопентаном [ $^{\circ}\text{C}$ ]	< 5	< 5	< 5	> 20	> 20	< 5	< 5	> 20
Вязкость при $20^{\circ}\text{C}$ [мПас]	10500	9900	8700	15000	16700	16700	15200	8500
Параметры машины								
Время схватывания [сек]	41	44	42	н.о.	н.о.	35	35	43
плотность свободного вспенивания [г/л]	22,9	22,6	22,6	н.о.	н.о.	22,9	23,2	22,5
Последующее расширение [мм] при 17,5% переполнении								
3,5 мин*	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	3,9	5,2	н.о.
3 мин	3,6	4,1	4,1	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	4,6
4 мин	2,1	2,4	2,5	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	2,8
предел прочности при сжатии [N/мм <sup>2</sup> ] при 34 г/л	0,157	0,156	0,155	н.о.	н.о.	0,120	0,124	0,150

\* Отклоняясь от вышеуказанного способа определения извлечения из пресс-формы определили это значение при превышении толщины декеля 25 % и.о.: не определено.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Полиольный компонент Р), содержащий
- a) по меньшей мере один полиэфирполиол А) с гидроксильным числом в диапазоне 300-500 мг КОН/г, содержащий единицы на основе смесей с функциональностью в диапазоне 5,7-6,4 из мономеров ai), aii) и aiii), соответственно выбранных из групп, состоящих из
    - ai) сахарозы,
    - aii) монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, глицерина или их смесей,
    - aiii) исключительно пропиленоксида в качестве алкиленоксида,
  - b) по меньшей мере один полиэфирполиол В) с гидроксильным числом в диапазоне 300-500 мг КОН/г, содержащий единицы на основе смесей с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 из мономеров bi) и bii), соответственно выбранных из групп, состоящих из
    - bi) 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамин или их смесей,
    - bii) исключительно пропиленоксида в качестве алкиленоксида,
  - c) по меньшей мере один полиэфирполиол С) с гидроксильным числом в диапазоне 100-290 мг КОН/г, содержащий единицы на основе смесей с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 или 2,8-3,0 из мономеров ci) и cii), соответственно выбранных из групп, состоящих из
    - ci) аминов, содержащих этилендиамин, 1,3-пропилендиамин, 1,3-, 1,4-бутилендиамин, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-гексаметилендиамин, фенилендиамин, 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамин и 4,4'-, 2,4'-, 2,2'-диаминодифенилметан или их смеси, полиолов, содержащих глицерин, триметилпропан, монопропиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, дипропиленгликоль (2,2'-оксиди-1-пропанол, 1,1'-оксиди-2-пропанол, 2-(2-гидроксипропокси)-1-пропанол) или их смесей,
    - cii) этиленоксида, пропиленоксида, бутиленоксида или их смесей в качестве алкиленоксидов.
2. Полиольный компонент Р) по п.1, содержащий:
- a) по меньшей мере один полиэфирполиол А) с гидроксильным числом в диапазоне 300-500 мг КОН/г, содержащий единицы на основе смесей с функциональностью в диапазоне 5,7-6,1 из мономеров ai), aii) и aiii), соответственно выбранных из групп, состоящих из
    - ai) сахарозы,
    - aii) монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, глицерина или их смесей,
    - aiii) исключительно пропиленоксида в качестве алкиленоксида,
  - b) по меньшей мере один полиэфирполиол В) с гидроксильным числом в диапазоне 300-500 мг КОН/г, содержащий единицы на основе смесей с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 из мономеров bi) и bii), соответственно выбранных из групп, состоящих из
    - bi) 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамин или их смесей,
    - bii) исключительно пропиленоксида в качестве алкиленоксида, или смесей из bi) и bii),
  - c) по меньшей мере один полиэфирполиол С) с гидроксильным числом в диапазоне 100-290 мг КОН/г, содержащий единицы на основе смесей с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 или 2,8-3,0 мономеров ci) и cii), соответственно выбранных из групп, состоящих из
    - ci) 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамин или их смесей, монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, глицерина или их смесей,
    - cii) этиленоксида и/или пропиленоксида в качестве алкиленоксида.
3. Полиольный компонент Р) по п.1 или 2, содержащий:
- a) по меньшей мере один полиэфирполиол А) с гидроксильным числом в диапазоне 300-500 мг КОН/г, состоящий из единиц на основе смесей с функциональностью в диапазоне 5,7-6,1 из мономеров ai), aii) и aiii), соответственно выбранных из групп, состоящих из
    - ai) сахарозы,
    - aii) монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, глицерина или их смесей,
    - aiii) исключительно пропиленоксида в качестве алкиленоксида.
  - b) по меньшей мере один полиэфирполиол В) с гидроксильным числом в диапазоне 300-500 мг КОН/г, содержащий единицы на основе смесей с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 из мономеров bi) и bii), соответственно, выбранных из групп, состоящих из
    - bi) 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамин или их смесей,
    - bii) исключительно пропиленоксида в качестве алкиленоксида, или смесей из bi) и bii),
  - c) по меньшей мере один полиэфирполиол С) с гидроксильным числом в диапазоне 100-290 мг КОН/г, содержащий единицы на основе смесей с функциональностью в диапазоне 3,0-5,0 или 2,8-3,0 из мономеров ci) и cii), соответственно выбранных из групп, состоящих из
    - ci) 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5-, 2,6-толуилендиамин или их смесей, монопропиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля, глицерина или их смесей,
    - cii) этиленоксида и/или пропиленоксида в качестве алкиленоксида.

4. Способ получения жёстких пенополиуретанов путем превращения I) органических или модифицированных органических ди- или полиизоцианатов РI) или их смеси с II) полиольным компонентом Р) по одному из пп.1-3, к которому предварительно добавляют вспенивающий агент F).

5. Жёсткий пенополиуретан, полученный способом по п.4.

