



(51) МПК
C08G 63/16 (2006.01)
C08G 63/183 (2006.01)
C08G 18/68 (2006.01)
C08J 9/04 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014145022, 02.04.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 02.04.2013

Дата регистрации:
 05.09.2017

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 10.04.2012 US 61/622,293

(43) Дата публикации заявки: 10.06.2016 Бюл. № 16

(45) Опубликовано: 05.09.2017 Бюл. № 25

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
 национальной фазе: 10.11.2014

(86) Заявка РСТ:
 US 2013/035017 (02.04.2013)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2013/154874 (17.10.2013)

Адрес для переписки:
 129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
 ООО "Юридическая фирма Городиский и
 Партнеры"

(72) Автор(ы):
 ШИХ Дэвид Дж. (US)

(73) Патентообладатель(и):
 ХАНТСМЭН ИНТЕРНЭШНЛ ЭлЭлСи
 (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: WO 00/58383 A1, 05.10.2000. US
 2007/0225392 A1, 27.09.2007. WO 2004/009670
 A1, 29.01.2004. WO 2012/041709 A1, 05.04.2012.
 CN 101851328 A, 06.10.2010. RU 2236422 C1,
 20.09.2004.

RU 2 629 941 С2

(54) ВЫСОКОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СЛОЖНЫЕ ПОЛИЭФИРПОЛИОЛЫ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к ароматическим сложным полиэфирполиолам, подходящим для использования при получении пенополиуретана.

Описан высокофункциональный характеризующийся умеренной вязкостью ароматический сложный полиэфирполиол, по существу свободный от простого полиэфирполиола, подходящий для использования в качестве единственного полиола при получении пенополиуретанов, которые характеризуются категорией класса один в туннельном испытании на огнестойкость Е-84, при этом упомянутый ароматический сложный полиэфирполиол характеризуется функциональностью в диапазоне от 2,8 до 3,2 и

умеренной вязкостью в диапазоне 4000-10000 сПз при 25°С включительно, где упомянутый полиол получают в результате проведения переэтерификации или этерификации смеси, содержащей: 34-66% (мас./мас.) гликоля, 24-34% (мас./мас.) источника терефталата, 5,02-17% (мас./мас.) глицерина, 0-14% (мас./мас.) пентаэритрита, 0-5% (мас./мас.) метилглюкозида, 0-10% (мас./мас.) сорбита и 0-15% (мас./мас.) натурального растительного масла, модифицированного натурального растительного масла или жирнокислотных производных растительного масла. Описана композиция для получения пенополиуретана, включающая: компонент стороны А, содержащий полиизоцианат, и

RU 2 629 941 С2

компонент стороны В, содержащий катализатор, поверхностно-активное вещество, антипирен, пенообразователь и в основной части указанный выше полиольный компонент, по существу свободный от простого полиэфирполиола. Также описан пенополиуретан, содержащий продукт указанной выше композиции. Описан способ нанесения пено-полиуретана, включающий стадии: получения компонента стороны А, содержащего полиизоцианат, и компонента стороны В, содержащего катализатор, поверхностно-активное вещество, антипирен,

пенообразователь и в основной части указанный выше полиольный компонент, по существу свободный от простого полиэфирполиола, подготовки поверхности, на которую требуется наносить пеноматериал; проведения реакции между компонентами стороны А и стороны В и распыление реагирующих компонентов на поверхность. Технический результат – получение высокофункционального ароматического сложного полиэфирполиола, характеризующегося умеренной вязкостью. 4 н. и 8 з.п. ф-лы, 26 табл., 14 пр.

RU 2 6 2 9 9 4 1 C 2

RU 2 6 2 9 9 4 1 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08G 63/16 (2006.01)
C08G 63/183 (2006.01)
C08G 18/68 (2006.01)
C08J 9/04 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2014145022, 02.04.2013**(24) Effective date for property rights:
02.04.2013Registration date:
05.09.2017

Priority:

(30) Convention priority:
10.04.2012 US 61/622,293(43) Application published: **10.06.2016** Bull. № 16(45) Date of publication: **05.09.2017** Bull. № 25(85) Commencement of national phase: **10.11.2014**(86) PCT application:
US 2013/035017 (02.04.2013)(87) PCT publication:
WO 2013/154874 (17.10.2013)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, stroenie 3,
OOO "Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

SHIKH Devid Dzh. (US)

(73) Proprietor(s):

KHANTSMEN INTERNESHNL EIEISi (US)(54) **HIGHLY FUNCTIONAL POLYESTER POLYOLS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: highly functional, moderate viscosity, aromatic polyester polyol substantially free of polyether polyol, suitable for use as a single polyol in production of polyurethane foams, which are characterized by category one in the tunnel test for fire resistance E-84. The said aromatic polyester polyol has functionality in the range of 2.8 to 3.2 and moderate viscosity in the range of 4.000 to 10.000 cps at 25°C inclusive, wherein the said polyol is produced by transesterification or esterification of a mixture comprising: 34-66% (w/w) of glycol, 24-34% (w/w) of terephthalate source, 5.02-17% (w/w) of glycerol, 0-14% (w/w) of pentaerythritol, 0-5% (w/w) of methyl glucoside, 0-10% (w/w) of sorbitol, and 0-15% (w/w) of natural vegetable oil, modified natural vegetable oil or fatty acid derivatives of vegetable oil. A composition

for polyurethane foam production comprising: an A side component comprising a polyisocyanate and a B side component containing a catalyst, a surfactant, a flame retardant, a foaming agent and, in the main part, the above polyol component substantially free of a polyether polyol, is described. Also polyurethane foam containing the product of the above composition is described. A method for polyurethane foam application is described, comprising the steps of: provision of an A side component comprising a polyisocyanate and a B side component containing a catalyst, a surfactant, a flame retardant, a foaming agent and, in the main part, the above polyol component substantially free of a polyether polyol, preparation of the surface for foam application; reacting between the components of A side and B side and reacting components spraying onto the surface.

EFFECT: production of a highly functional aromatic polyester polyol with moderate viscosity.

12 cl, 26 tbl, 14 ex

R U 2 6 2 9 9 4 1 C 2

R U 2 6 2 9 9 4 1 C 2

Данная заявка заявляет преимущества приоритета предварительной заявки США № 61/622,293, поданной 10 апреля 2012 года, которая во всей своей полноте включена в настоящий документ посредством ссылки.

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

5 Настоящее изобретение относится к определенным ароматическим сложным полиэфирполиолам, подходящим для использования при получении пено-полиуретана, и к способам получения таких полиолов. В частности, изобретение относится к ароматическим сложным полиэфирполиолам, характеризующимся высокой функциональностью (большей, чем 2,8) и умеренной вязкостью (меньшей, чем 10 приближительно 10000 сПз). Настоящее изобретение дополнительно относится к пено-полиуретанам, полученным из таких композиций на основе высокофункциональных сложных полиэфирполиолов, и к способам получения таких пено-полиуретанов.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

15 Большинство ароматических сложных полиэфирполиолов, использующихся при получении пено-полиуретанов (PU), демонстрируют низкую функциональность в диапазоне 2-2,5. По мере увеличения функциональности до 2,5 увеличивается и вязкость. Обычная вязкость ароматического сложного полиэфирполиола, характеризующегося функциональностью, приближающейся к 2,5, превышает 10000 сПз, что чрезмерно высоко для использования в качестве единственного источника полиола вследствие 20 ограничений по вязкости для оборудования по получению пено-PU. Таким образом, для получения пено-PU, имеющих коммерческое значение, его объединяют с простыми полиэфирполиолами, характеризующимися высокой функциональностью/низкой вязкостью.

Ароматические сложные полиэфирполиолы в течение некоторого времени 25 использовали в пено-полиуретанах и -полиизоциануратах. В патентах США №№ 4,604,410 и 4,701,477 описывают способ получения жестких пено-полиуретанов и -полиизоциануратов, который включает прохождение реакции между избытком органического полиизоцианата и этерифицированным модифицированным ароматическим полиолом на основе простого эфира. Этерифицированный 30 модифицированный ароматический полиол на основе простого эфира получают в результате варки вторично используемых полиалкилентерефталатных (PET) полимеров совместно с низкомолекулярным полиолом, таким как диэтиленгликоль. После этого получающийся в результате продукт перемешивают с низкомолекулярным полиолом, таким как альфа-метилглюкозид. Промежуточный продукт подвергают 35 этерифицированию с образованием простого эфира при использовании пропиленоксида и/или этиленоксида.

В патенте США № 4,469,824 описывается способ получения жидких терефталевых сложных эфиров, которые являются подходящими для использования в качестве полиольных удлинителей цепей в жидких пено-полиуретанах и в качестве единственного 40 полиольного компонента в пено-полиизоциануратах. Терефталевые сложные эфиры получают сохраняющимися в жидкой форме в результате проведения реакции между вторично используемым полиэтилентерефталатом (PET) и диэтиленгликолем и одним или несколькими оксиалкиленгликолями. После этого этиленгликоль отпаривают из реакционной смеси для получения смеси сложного эфира, который свободен от твердого вещества при стоянии. Вследствие предела по растворимости для увеличения функциональности получающегося в результате продукта может быть добавленок максимум 5% альфа-метилглюкозида.

В патенте США № 4,644,019 описывается способ получения пено-изоцианурата,

который подобен способам, описанным выше, но данный способ включает проведение реакции между этоксилатом алкилфенола, предпочтительно нонилфенола, и полиэтилентерефталатом при одновременном проведении варки.

В патенте США № 5,360,900 описывается способ получения высокой функциональности и высокого уровня содержания ароматического соединения при обычной вязкости в результате объединения этоксилированного метилглюкозида или пропоксилированного метилглюкозида со сложным полиэфиром на полиэтилентерефталатной основе.

Ни один из описанных выше полиолов не может быть использован в качестве единственного полиола при получении пено-полиуретанов вследствие невозможности демонстрации ими достаточно высокой функциональности. Для устранения данной проблемы настоящее изобретение предлагает последовательность из высокофункциональных сложных полиэфирполиолов.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к новому и особенно подходящему для использования классу ароматических сложных полиэфирполиолов, подходящих для использования при получении пено-полиуретанов. Настоящее изобретение дополнительно относится к композициям на полиольной основе, полученным при использовании таких полиолов и пенообразователя. Настоящее изобретение дополнительно относится к пено-полиуретанам, полученным из таких композиций на полиольной основе, и к способам получения таких пено-полиуретанов.

Полиола по данному изобретению характеризуются умеренной вязкостью, очень высокой функциональностью и высоким уровнем содержания ароматических соединений. Данная уникальная комбинация свойств делает их подходящими для использования в качестве единственного полиола при получении пено-полиуретанов. В рецептуре отсутствуют какие-либо простые полиэфирполиолы. При минимальном количестве антипиренов пеноматериал на основе данного единственного ароматического сложного полиэфирполиола демонстрирует категорию свойств горючести класса один E-84. Ароматические сложные полиэфирполиолы данного изобретения характеризуются наличием функциональности в диапазоне от 2,8 до 3,2 при одновременной демонстрации умеренной вязкости в диапазоне 4000-10000 сПз при 25°C. Один типичный высокофункциональный сложный полиэфирполиол по настоящему изобретению характеризуется гидроксильным числом в диапазоне 320-400, вязкостью 4000-10000 сПз при 25°C. Обычно функциональность будет находиться в диапазоне от 2,8 до 3,2, а процентный уровень содержания фенила будет находиться в диапазоне от 14,75 до 19,58.

Полиола по изобретению получают в результате проведения переэтерификации или этерификации смеси, содержащей:

- 34-66% (масс./масс.) гликолей,
- 24-34% (масс./масс.) источника терефталата,
- 0-17% (масс./масс.) глицерина, очищенного глицерина, сырого глицерина,
- 0-14% (масс./масс.) пентаэритрита, дипентаэритрита, трипентаэритрита,
- 0-5% (масс./масс.) метилглюкозида,
- 0-10% (масс./масс.) сорбита,
- 0-15% (масс./масс.) натурального растительного масла, модифицированного натурального растительного масла, такого как эпоксицированное соевое масло или жирная кислота таллового масла.

Данное изобретение также предлагает композицию для получения пено-PU. Обычная

рецептура пено-PU, используемая при распылительных нанесениях, содержит два компонента: сторону А, содержащую полиизоцианат, и сторону В, содержащую смесь из нескольких ингредиентов, в том числе катализатора, поверхностно-активного вещества, антипирена, пенообразователя и в основной части полиольного компонента, состоящего по существу из характеризующегося высокой функциональностью и умеренной вязкостью ароматического сложного полиэфирполиола по данному изобретению. Обычно полиольный компонент будет составлять 65-80% (масс./масс.) компонента стороны В. Полиольный компонент не содержит какой-либо простой полиэфир.

Один дополнительный аспект изобретения предлагает способ нанесения пено-полиуретана, включающий стадии: получения компонента стороны А, содержащего полиизоцианат, и компонента стороны В, содержащего катализаторы, поверхностно-активное вещество, антипирены, пенообразователи и в основной части полиольный компонент, по существу состоящий из характеризующегося высокой функциональностью и умеренной вязкостью ароматического сложного полиэфирполиола изобретения, подготовки поверхности, на которую требуется наносить пеноматериал; проведения реакции между компонентами стороны А и стороны В; и нанесения реагирующих компонентов на поверхность. Способ получения пено-PU преимущественно реализуют при нанесении на поверхность кровли, несущей стены, изолированной полости, резервуара для хранения или технологической емкости.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Обычная рецептура предшествующего уровня техники для пено-PU, используемого при распылительных нанесениях, продемонстрирована в таблице 1. Данный тип нанесения требует двух компонентов: стороны А - полиизоцианата и стороны В - смеси из нескольких ингредиентов, в том числе ароматического сложного полиэфирполиола и простого полиэфирполиола.

Полиизоцианатный компонент стороны А рецептур настоящего изобретения предпочтительно включает те соединения, которые известны специалистам в данной области техники, и не предполагается ограничение компонента стороны А теми соединениями, которые конкретно проиллюстрированы в настоящем документе. Например, полиизоцианатный компонент стороны А рецептур по настоящему изобретению предпочтительно может быть выбран из органических полиизоцианатов, модифицированных полиизоцианатов, форполимеров на изоцианатной основе и их смесей. Они могут включать алифатические и циклоалифатические изоцианаты, но предпочтительными являются ароматические, а в особенности многофункциональные ароматические изоцианаты, и наиболее предпочтительными являются полифенилполиметилениполиизоцианаты (PMDI). Коммерчески доступные продукты PMDI, такие как те, которые являются предпочтительными, включают Mondur.RTM. MR Lite от компании Bayer Corporation, Rubinate.RTM. М от компании Huntsman Corporation и тому подобное. Наиболее предпочтительный полиизоцианат, предназначенный для использования в настоящем изобретении, представляет собой PMDI в любой из своих форм.

Требования для успешной стороны В представляют собой: (1) визуальную прозрачность; (2) стабильную реакционную способность в течение определенного периода времени; (3) подходящую для использования рабочую вязкость. После этого получают пено-полиуретан (PU) в результате проведения реакции для стороны В и стороны А при объемах, равных один к одному, при использовании распылительного оборудования высокого давления, обладающего возможностями по нагреванию и

пропорциональному дозированию. Распыляемый пено-ПУ должен быть: (1) стабильным по геометрическим размерам, (2) характеризоваться минимальным пределом прочности при сжатии и растяжении при номинальной плотности в два фунта (907 г); (3) демонстрировать категорию свойств горючести класса I E-84 для изолирующего использования внутри помещения. Категория класса I E-84 базируется на результатах по возгоранию пеноматериала при распространении пламени, меньшем или равном 25, и плотности дыма, меньшей или равной 450. Наибольшая проблема для составителей рецептуры заключается в демонстрации меньшей или равной 450 плотности дыма для их пено-ПУ.

Обычная сбалансированная рецептура стороны В предшествующего уровня техники в таблице 1 удовлетворяет всем вышеупомянутым требованиям. Говоря подробно, ароматический сложный полиэфирполиол представляет собой Terol 256 (который производит и продает компания Oxid LP); простые полиэфиры представляют собой комбинацию из JEFFOL R470X и Carpol GSP 280 при массовых процентах, соответственно, 15 и 8. Антипирен 1 представляет собой трис(1-хлор-2-пропил)фосфат (ТСПП), а антипирен 2 представляет собой РНТ4diol - бромированный фталевый ангидридрированный полиол. Поверхностно-активное вещество представляет собой регулятор размера ячеек на основе кремния. Совместные пенообразователи представляют собой воду и HFC 245FA (1,1,1,3,3-пентафторпропан) при массовых процентах, соответственно, 2,2 и 8.

			% (масс.)
Полиол 1	Сложный полиэфир	Terol 256	44,3
Полиол 2	Простой полиэфир	Jeffol R470X	15,0
Полиол 3	Простой полиэфир	Carpol GSP 280	8,0
Антипирен 1	РНТ4 Diol		6
Антипирен 2	ТСПП		11
Поверхностно-активное вещество			1
Совокупный катализатор			4,5
Пенообразователь 1	Вода		2,2
Пенообразователь 2	HFC245fa		8
Сторона В в совокупности			100

Другие пенообразователи, которые могут быть использованы, включают 365mfc/227 (смесь 1,1,1,3,3-пентафторбутана и 1,1,1,2,3,3,3-гептафторпропана от компании Solvay), Solstice™-1233zd(E) (транс-1-хлор-3,3,3-трифторпропан от компании Honeywell) и FEA-1100 (гексафтор-2-бутен от компании DuPont). Компонент стороны В включает по меньшей мере один аминовый катализатор. Коммерчески доступные аминовые катализаторы, подходящие для использования в настоящем изобретении, включают Polycat.RTM. 9, Polycat.RTM. 12 и Dabco.RTM. BL-19 от компании Air Products; Toyocat DM 70 от компании Tosoh Speciality Chemicals USA, Inc. В настоящем изобретении также могут быть использованы поверхностно-активные вещества, такие как коммерчески доступные под обозначением LK-443 и Dabco.RTM. DC-193 от компании Air Products и тому подобное. В дополнение к этому, в компоненте стороны В настоящего изобретения могут быть использованы антипирены, такие как Great Lakes РНТ-4 Diol, Akzo-Nobel Fyrol.RTM.PCF, ICL Industrial Fyrol 6 и тому подобное.

Предпочтительно объемное соотношение изоцианаты:В составляет 1:1. Хотя это и нежелательно, но допустимым является 10% отклонение для данного соотношения.

Словарь терминов/определения:

Функциональность полиола - среднее количество реакционно-способных групп в

расчете на один моль полиола. Ее определяют по среднечисленной молекулярной массе полиола (M_n), поделенной на эквивалентную массу полиола (E_{qwt}). Значение M_n может быть измерено методами гель-проникающей хроматографии (GPC) или осмометрии с использованием давления паров (VPO). Значение E_{qwt} может быть получено в результате деления 56100 на гидроксильное число полиола. Существует множество способов определения гидроксильного числа полиола. Наиболее популярным способом является титрование по влажному способу.

Ароматичность - терефталат обозначает одну фенильную группу, содержащую 4 присоединенных водорода и 2 карбонильных группы, молекулярная масса составляет 132. Фенил обозначает бензольное кольцо, содержащее четыре присоединенных водорода, молекулярная масса составляет 76.

Растворимость пенообразователя (ВА) - это результат измерения количества граммов ВА в 100 г полиола до достижения точки насыщения (раствор становится мутным), выраженный в частях в расчете на сто частей полиола (ч./сто ч. полиола).

Предел прочности при сжатии - он базируется на документе ASTM D 1621-73 - результат измерения способности пеноматериала выдерживать воздействие давящего усилия, направленного аксиально.

Стабильность геометрических размеров - она базируется на документе ASTM D2126-87 - результат измерения способности пеноматериала сохранять точную форму в различных средах по температуре и относительной влажности. Для пеноматериала, подвергнутого старению, представляют градацию по категориям. А является наилучшим вариантом, а D и менее являются неприемлемыми.

Прочность в невулканизованном состоянии - результат измерения способности пеноматериала выдерживать воздействие усилия до прохождения полного отверждения. Пеноматериал, характеризующийся во всех случаях большей функциональностью, будет демонстрировать меньшее вдавливание (проникновение) в сопоставлении с тем, что имеет место для пеноматериала, характеризующегося меньшей функциональностью при тех же самых плотности и реакционных способностях.

SDR - средняя плотность дыма для пеноматериала (три возгорания) из дымовой коробки.

Jeffol R470X, R425X - простой полиэфирполиол на основе основания Манниха, полученный в компании Huntsman.

Caprol GSP 280 - простой полиэфирполиол на основе сахарозы/глицерина, полученный в компании E. R. Carpenter.

DM 70 - Toyocat DM70 представляет собой аминовый полиуретановый катализатор от компании Tosoh USA.

DC 193 - регулятор размера ячеек на основе кремния от компании Air Products.

BL 17 - аминовый полиуретановый катализатор от компании Air Products.

PC 9 - аминовый полиуретановый катализатор от компании Air Products.

Сырой глицерин - собираемый в биодизельном способе, обычно содержит воду, глицерин, свободную жирную кислоту, метиловый сложный эфир жирной кислоты, мыло, золу и катализатор переэтерификации, такой как гидроксид калия.

Процент твердого вещества для полиола - его определяют при использовании устройства Universal Centrifuge (3000 об/мин в течение 15 минут) для отбора пробы в 50% растворителя и 50% полиола.

Таблица 2 обобщенно представляет преимущества и недостатки для каждого ингредиента в рецептуре стороны В предшествующего уровня техники. Terol 256 представляет собой ароматический сложный полиэфир, характеризующийся

гидроксильным числом 265, вязкостью 11000 сПз при 25°С и функциональностью 2,3. Jeffol-470X представляет собой ароматический амин, характеризующийся гидроксильным числом 470, вязкостью 10000 сПз при 25°С и функциональностью 3,10. GSP 280 представляет собой простой полиэфирполиол на основе пропиленоксида, инициированный при использовании сахарозы/глицерина, характеризующийся гидроксильным числом 280, вязкостью 3000 сПз при 25°С и функциональностью 7,0. ТСРР представляет собой трис(1-хлор-2-пропил)фосфат, характеризующийся вязкостью 65 сПз при 25°С. Он содержит 9,5% фосфата и 32% хлора. РНТ4diol представляет собой бромированный сложный полиэфирполиол (сложный эфир тетрабромфталевой кислоты), характеризующийся гидроксильным числом 215 и вязкостью 100000 сПз при 25°С. Он содержит 46% брома. НФС 245 представляет собой 1,1,1,3,3-пентафторпропан.

Таблица 2

Ингредиент	% фенила	Функциональность	% Р	% Cl	% Br	Преимущества	Недостатки
Terol 256	21,59	2,3				Ароматичность	Недостаток функциональности
Jeffol-470X	8,1	3,1				Ароматичность и функциональность	Незначительное увеличение количества дыма
GSP 280		7				Функциональность	Увеличение количества дыма
ТСРР		0	9,45	32		Низкая вязкость и тепловая изоляция	Увеличение количества дыма и действие в качестве пластификатора
РНТ4 Diol	10,36	2			46	Ароматичность и бром	Высокая вязкость и материальные затраты
Сторона В в совокупности	11,4	2,16	1,04	3,52	2,76		

Terol 256 представляет собой основные ароматичность/фенил для подавления плотности дыма и улучшения обугливания пено-PU, но он характеризуется недостаточной функциональностью, поскольку, таким образом, больше уже нельзя использовать сложный полиэфирполиол, потому что получающийся в результате пено-PU не будет соответствовать стандарту по стабильности геометрических размеров и пределу прочности при сжатии. Простые полиэфирполиолы придают пеноматериалу функциональность, но они также увеличивают плотность дыма вследствие своего уровня содержания пропиленоксида.

Что касается свойств горючести пеноматериала, то ТСРР прекращает распространение пламени по пеноматериалу в результате создания теплозащитного обугливания. Хлор в ТСРР и бром в РНТ4 diol подвергаются термическому разложению и высвобождают радикалы хлорида и бромиды, которые уменьшают газофазное распространение пламени и выделение дыма. Еще одно преимущество ТСРР заключается в уменьшении вязкости стороны В. Однако, он также исполняет роль и пластификатора, и в действительности оказывает негативное воздействие на стабильность геометрических размеров, а также на механические свойства пеноматериала. Для удовлетворения категории класса один Е84 пеноматериалы предшествующего уровня техники требуют присутствия в рецептуре как ТСРР, так и РНТ4diol (правое соотношение).

Структура стоимости каждого ингредиента в порядке уменьшения представляет собой РНТ4diol, ТСРР, простые полиэфирполиолы и ароматические сложные полиэфирполиолы. Составители рецептуры предпочли бы использование большего количества ароматического сложного полиэфира, меньшего количества антипиренов и неиспользование полиэфирполиолов на основе простых эфиров. Таким образом, пено-PU будут обладать лучшими свойствами горючести и иметь меньшую стоимость, но, если только ароматический сложный полиэфирполиол не демонстрировал высокую

функциональность, этого невозможно было добиться вплоть до разработки полиолов по данному изобретению.

При использовании новой композиции HF-сложного полиэфирполиола по данному изобретению может быть составлена рецептура новой стороны В, как это следует из

5 таблицы 3:

			% (масс.)
	Полиол 1	Сложный полиэфир	64,3- 79,2
	Полиол 2	Простой полиэфир	0-10
10	Антипирен	ТСРР	7-10
	Поверхностно-активное вещество		1
	Совокупные катализаторы		4,5-6
	Пенообразователь 1	Вода	2,0-2,3
	Пенообразователь 2	HFC245fa	7,9-9
	Смесь В в совокупности		100
15	Внешний вид смеси В		Прозрачный
	Вязкость смеси В при 25С		400-1700
	% фенила в В		10,74-14,13
	% терефталата в В		18,65-24,55
	% Р в В		0,756
20	% С1 в В		2,56

После этого пено-полиуретан, полученный из стороны В в соответствии с таблицей 3 и полиизоцианата, может удовлетворить текущие требования к распыляемому пено-PU.

Для устранения данной проблемы компания Oxid разработала последовательность из высокофункциональных полиэфирполиолов на основе сложных эфиров. Один

25 типичный высокофункциональный (HF) сложный полиэфирполиол характеризуется гидроксильным числом в диапазоне 320-400, вязкостью 4000-10000 сПз при 25°С, функциональностью, большей, чем 2,8, и процентным уровнем содержания фенила, большим, чем 14,75, (обычно уровень содержания терефталата (TERE) составляет более

30 чем 25,62). Таблица 4 демонстрирует типичную рецептуру переэтерификации или прямой этерификации с образованием сложных эфиров в целях получения HF-сложного полиэфирполиола изобретения.

	Обычно	В широком диапазоне	
35	Гликоли	50	34-66
	TERE	30	24-34
	Глицерин	10	0-17
	Пентаэритрит	5	0-10
	Метилглюкозид	3	0-5
40	Сорбит	4	0-10
	Натуральное и модифицированное масло/ жирная кислота	5	0-15
	В совокупности	100	100

В широком смысле гликоли включают этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, тетраэтиленгликоль, полиэтиленгликоль, пропиленгликоль,

45 дипропиленгликоль, трипропиленгликоль, тетрапропиленгликоль и полипропиленгликоль.

Глицерин включает источник из вторично используемого биодизеля марки сырого и очищенного продукта на основе нефтяного происхождения, на основе растительного

происхождения, на основе животного происхождения.

Пентаэритрит (PE) включает источник из моно-продукта, технического продукта, дипентаэритрита, трипентаэритрита и побочного продукта изготовления PE.

Метилглюкозид включает альфа/бета-метилглюкозид.

5 TERE представляет собой терефталат, и он поступает из полиэтилентерефталата (PET), промышленного вторично используемого PET, PET после использования продукции, терефталевой кислоты (ТА), промышленной вторично используемой ТА (побочный продукт ароматической карбоновой кислоты), фталевого ангидрида, изофталевой кислоты и метафталевой кислоты.

10 Натуральное масло/жирная кислота включают касторовое масло, пальмовое масло, хлопковое масло, соевое масло, кукурузное масло, льняное масло, тунговое масло, жирную кислоту, димерную кислоту и тримерную кислоту таллового масла. Модифицированное масло включает эпоксицированное натуральное масло.

15 Также известно, что для замены глицерина или PE в данной области применения могут быть использованы триметилпропан (TMP) и сорбит.

Следующие далее примеры иллюстрируют настоящее изобретение и никоим образом не предполагают ограничения объема изобретения.

ПРИМЕР 1

20 Сначала добавляли 113 г диэтиленгликоля, 1359 г триэтиленгликоля, 566 г тетраэтиленгликоля, 426 г глицерина, 1917 г полиэтилентерефталата и 4 г Tuzor TE (триэтаноламинтитанатный хелат) в 4-горлый 5-литровый стеклянный реактор, который снабжали дефлегматором, разделительной колонкой, приемником верхнего продукта и термопарой.

25 После этого реактор нагревали до 450°F (232°C) и выдерживали температуру реактора при 450°F (232°C) в течение 2 часов. После этого реактору давали возможность охладиться до 250°F (131°C).

30 При достижении температуры 250°F (131°C) добавляли 154 г моно-PE и 412 г касторового масла. Реактор нагревали вплоть до 460°F (238°C) при вакуумметрическом давлении 150 мм ртутного столба. Соотношение между возвратом и приемом задавали равным три к одному. Продолжали проводить процесс реакционной дистилляции вплоть до отгонки из реакционной смеси теоретического количества в 599 г этиленгликоля.

Полиол, полученный в соответствии с вышеупомянутым способом переэтерификации с образованием сложных эфиров, обладает следующими далее свойствами:

35	Гидроксильное число	313
	Кислотное число	0,50
	Вязкость при 77°F (25°C)	9400 сПз

Гидроксильное число увеличивают до 333 в результате добавления некоторого количества диэтиленгликоля. Конечные свойства представляют собой нижеследующее:

40	Гидроксильное число	333
	Кислотное число	0,50
	Вязкость при 77°F (25°C)	7800 сПз
	Внешний вид полиола	Прозрачная янтарная жидкость
	Функциональность полиола в виде результата вычисления	3,0
45	% фенила в полиоле	17,45

	Растворимость HFC 245fa в ч./сто ч. полиола	30
	Растворимость Solstice™-1233zd(E) в ч./сто ч. полиола	32,9
	Растворимость FEA-1100 в ч./сто ч. полиола	13,3

Полиол маркируют в виде DS-16059-1.

ПРИМЕР 2

Сначала добавляли 218 г диэтиленгликоля, 1376 г триэтиленгликоля, 571 г тетраэтиленгликоля, 223 г глицерина, 1827 г полиэтилентерефталата и 4 г Tuzor TE (триэтаноламинтитанатный хелат) в 4-горлый 5-литровый стеклянный реактор, который снабжали дефлегматором, разделительной колонкой, приемником верхнего продукта и термопарой.

После этого реактор нагревали до 450°F (232°C) и выдерживали температуру реактора при 450°F (232°C) в течение 2 часов. После этого давали возможность реактору охладиться до 250°F (131°C).

При достижении температуры 250°F (131°C) добавляли 259 г моно-PE и 403 г касторового масла. Реактор нагревали вплоть до 460°F (238°C) при вакуумметрическом давлении 150 мм ртутного столба. Соотношение между возвратом и приемом задают равным три к одному. Продолжали проводить процесс реакционной дистилляции вплоть до отгонки из реакционной смеси теоретического количества в 571 г этиленгликоля.

Полиол, полученный в соответствии с вышеупомянутым способом переэтерификации с образованием сложных эфиров, обладает следующими далее свойствами:

Гидроксильное число	333
Кислотное число	0,40
Вязкость при 77°F (25°C)	4600 сПз
Внешний вид полиола	Прозрачная янтарная жидкость
Функциональность полиола в виде результата вычисления	2,9
% фенила в полиоле	16,79
Растворимость HFC 245fa в ч./сто ч. полиола	31
Растворимость Solstice™-1233zd(E) в ч./сто ч. полиола	34
Растворимость FEA-1100 в ч./сто ч. полиола	14

Полиол маркируют в виде DS-16060-1.

ПРИМЕР 3

Сначала добавляли 49 г диэтиленгликоля, 884 г триэтиленгликоля, 1153 г тетраэтиленгликоля, 358 г глицерина, 1707 г полиэтилентерефталата и 4 г Tuzor TE (триэтаноламинтитанатный хелат) в 4-горлый 5-литровый стеклянный реактор, который снабжали дефлегматором, разделительной колонкой, приемником верхнего продукта и термопарой.

После этого реактор нагревали до 450°F (232°C) и выдерживали температуру реактора при 450°F (232°C) в течение 2 часов. После этого давали возможность реактору охладиться до 250°F (131°C).

При достижении температуры 250°F (131°C) добавляли 132 г моно-PE. Реактор нагревали вплоть до 460°F (238°C) при вакуумметрическом давлении 150 мм ртутного столба. Соотношение между возвратом и приемом задавали равным три к одному. Продолжали проводить процесс реакционной дистилляции вплоть до отгонки из реакционной смеси теоретического количества в 534 г этиленгликоля.

Полиол, полученный в соответствии с вышеупомянутым способом переэтерификации с образованием сложных эфиров, обладает следующими далее свойствами:

Гидроксильное число	333
Кислотное число	0,40
Вязкость при 77°F (25°C)	5211 сПз
Внешний вид полиола	Прозрачная янтарная жидкость
Функциональность полиола в виде результата вычисления	2,8

% фенила в полиоле	18,02
Растворимость HFC 245fa в ч./сто ч. полиола	23
Растворимость Solstice™-1233zd(E) в ч./сто ч. полиола	24
Растворимость FEA-1100 в ч./сто ч. полиола	11

5 Полиол маркируют в виде DS-16063-1.

ПРИМЕР 4

Сначала добавляли 225 г диэтиленгликоля, 1227 г триэтиленгликоля, 500 г тетраэтиленгликоля, 201 г глицерина, 1629 г полиэтилентерефталата и 4 г Tuzor TE (триэтаноламинтитанатный хелат) в 4-горлый 5-литровый стеклянный реактор, который
10 снабжали дефлегматором, разделительной колонкой, приемником верхнего продукта и термопарой.

После этого реактор нагревали до 450°F (232°C) и выдерживали температуру реактора при 450°F (232°C) в течение 2 часов. После этого давали возможность реактору
охладиться до 250°F (131°C).

15 При достижении температуры 250°F (131°C) добавляли 256 г tech-PE, что представляет собой смесь из приблизительно 90% монопентаэритрита и 10% дипентаэритрита, и 472 г касторового масла. Реактор нагревали вплоть до 460°F (238°C) при вакуумметрическом давлении 150 мм ртутного столба. Соотношение между возвратом и приемом задавали равным три к одному. Продолжали проводить процесс реакционной дистилляции вплоть
20 до отгонки из реакционной смеси теоретического количества в 509 г этиленгликоля.

Полиол, полученный в соответствии с вышеупомянутым способом переэтерификации с образованием сложных эфиров, обладает следующими далее свойствами:

25 Гидроксильное число	333
Кислотное число	0,40
Вязкость при 77°F (25°C)	4272 сПз
Внешний вид полиола	Прозрачная янтарная жидкость

30 Функциональность полиола в виде результата вычисления	2,8
% фенила в полиоле	16,12
Растворимость HFC 245fa в ч./сто ч. полиола	33
Растворимость Solstice™-1233zd(E) в ч./сто ч. полиола	35,8
Растворимость FEA-1100 в ч./сто ч. полиола	11,8

Полиол маркируют в виде DS-16067-1.

ПРИМЕР 5

35 Сначала добавляли 576 г диэтиленгликоля, 760 г триэтиленгликоля, 757 г C236 (C236 - представляет собой продукт для 2 молей пропиленоксида, присоединенного к 1 молю смесей из этиленгликоля и диэтиленгликоля при массовом соотношении, составляющем приблизительно 80 к 20) и 1397 г полиэтилентерефталата и 4 г Tuzor TE (триэтаноламинтитанатный хелат) в 4-горлый 5-литровый стеклянный реактор, который
40 снабжали дефлегматором, разделительной колонкой, приемником верхнего продукта и термопарой.

После этого реактор нагревали до 450°F (232°C) и выдерживали температуру реактора при 450°F (232°C) в течение 2 часов. После этого давали возможность реактору
охладиться до 250°F (131°C).

45 При достижении температуры 250°F (131°C) добавляли 334 г tech-PE и 363 г касторового масла. Реактор нагревали вплоть до 460°F (238°C) при вакуумметрическом давлении 150 мм ртутного столба. Соотношение между возвратом и приемом задавали равным три к одному. Продолжали проводить процесс реакционной дистилляции вплоть до отгонки из реакционной смеси теоретического количества в 437 г этиленгликоля.

Полиол, полученный в соответствии с вышеупомянутым способом переэтерификации с образованием сложных эфиров, обладает следующими далее свойствами:

Гидроксильное число	341
Кислотное число	0,30

Вязкость при 77°F (25°C)	4285 сПз
Внешний вид полиола	Прозрачная янтарная жидкость
Функциональность полиола в виде результата вычисления	2,8
% фенила в полиоле	14,75
Растворимость HFC 245fa в ч./сто ч. полиола	38,4
Растворимость FEA-1100 в ч./сто ч. полиола	23,5
Растворимость воды в ч./сто ч. полиола	21,2

Полиол маркируют в виде DS-16017.

ПРИМЕР 6

Сначала добавляли 740 г диэтиленгликоля, 1304 г трипропиленгликоля, 353 г глицерина и 1573 г полиэтилентерефталата и 4 г Tuzor TE (триэтаноламинтитанатный хелат) в 4-горлый 5-литровый стеклянный реактор, который снабжали дефлегматором, разделительной колонкой, приемником верхнего продукта и термопарой.

После этого реактор нагревали до 450°F (232°C) и выдерживали температуру реактора при 450°F (232°C) в течение 2 часов. После этого давали возможность реактору охладиться до 250°F (131°C).

При достижении температуры 250°F (131°C) добавляли 175 г tech-PE и 346 г касторового масла. Реактор нагревали вплоть до 460°F (238°C) при вакуумметрическом давлении 150 мм ртутного столба. Соотношение между возвратом и приемом задавали равным три к одному. Продолжали проводить процесс реакционной дистилляции вплоть до отгонки из реакционной смеси теоретического количества в 437 г этиленгликоля.

Полиол, полученный в соответствии с вышеупомянутым способом, обладает следующими далее свойствами:

Гидроксильное число	400
Кислотное число	0,50
Вязкость при 77°F (25°C)	5976 сПз

Внешний вид полиола	Прозрачная янтарная жидкость
Функциональность полиола в виде результата вычисления	2,9
% фенила в полиоле	15,57
Растворимость HFC 245fa в ч./сто ч. полиола	34
Растворимость FEA-1100 в ч./сто ч. полиола	29,2

Полиол маркируют в виде DS-16073-400-1.

ПРИМЕР 7

Сначала добавляли 282 г диэтиленгликоля, 424 г триэтиленгликоля, 1406 г TPG, 387 г глицерина, 1646 г полиэтилентерефталата и 4 г Tuzor TE (триэтаноламинтитанатный хелат) в 4-горлый 5-литровый стеклянный реактор, который снабжали дефлегматором, разделительной колонкой, приемником полиольного верхнего продукта и термопарой.

После этого реактор нагревали до 450°F (232°C) и выдерживали температуру реактора при 450°F (232°C) в течение 2 часов. После этого давали возможность реактору охладиться до 250°F (131°C).

При достижении температуры 250°F (131°C) добавляли 119 г tech-PE. Реактор нагревали вплоть до 460°F (238°C) при вакуумметрическом давлении 150 мм ртутного столба. Соотношение между возвратом и приемом задавали равным три к одному.

Продолжали проводить процесс реакционной дистилляции вплоть до отгонки из реакционной смеси теоретического количества в 514 г этиленгликоля.

Полиол, полученный в соответствии с вышеупомянутым способом переэтерификации с образованием сложных эфиров, обладает следующими далее свойствами:

5

Гидроксильное число	363
Кислотное число	0,50
Вязкость при 77°F (25°C)	6190 сПз
Внешний вид полиола	Прозрачная янтарная жидкость

10

Функциональность полиола в виде результата вычисления	2,8
% фенила в полиоле	17,37
Растворимость HFC 245fa в ч./сто ч. полиола	33
Растворимость Solstice™-1233zd(E) в ч./сто ч. полиола	35
Растворимость FEA-1100 в ч./сто ч. полиола	28

15

Полиол маркируют в виде DS-16078.

ПРИМЕР 8

Загружали 6197 г сырого глицерина в 10-литровый реактор, который снабжали дефлегматором, разделительной колонкой, приемником верхнего продукта и термопарой. Сырой глицерин содержит 23% воды, как это предлагает поставщик.

20

Реактор нагревали до 350°F (177°C) при вакууме в 10 мм ртутного столба для удаления воды и легкой фракции. Продукт конденсации собирали при температуре реактора 188°F (87°C) и температуре верхнего продукта на вершине колонки 123°F (51°C).

Совокупный собранный верхний продукт составляет 173 г.

25

Нагревали реактор до 430°F (221°C) при вакууме в 10 мм ртутного столба. Равновесия достигали при 380°F (193°C) при вакууме в 10 мм ртутного столба. Температура верхнего продукта составляет 181°C, в совокупности собирали 5700 г очищенного прозрачного глицерина, характеризующегося гидроксильным числом 1694,6 и процентным уровнем содержания воды 0,7. Данный глицерин называют очищенным глицерином.

30

Сначала добавляли 238 г диэтиленгликоля, 966 г триэтиленгликоля, 698 г тетраэтиленгликоля, 383 г очищенного глицерина, полученного из эксперимента 8, 1687 г полиэтилентерефталата и 4 г Tuzor TE (триэтаноламинтитанатный хелат) в 4-горлый 5-литровый стеклянный реактор, который снабжали дефлегматором, разделительной колонкой, приемником верхнего продукта и термопарой.

35

После этого реактор нагревали до 450°F (232°C) и выдерживали температуру реактора при 450°F (232°C) в течение 2 часов. После этого давали возможность реактору охладиться до 250°F (131°C).

40

При достижении температуры 250°F (131°C) добавляли 162 г tech-PE и 190 г соевого масла. Реактор нагревали вплоть до 460°F (238°C) при вакуумметрическом давлении 150 мм ртутного столба. Соотношение между возвратом и приемом задавали равным три к одному. Продолжали проводить процесс реакционной дистилляции вплоть до отгонки из реакционной смеси теоретического количества в 527 г этиленгликоля.

Полиол, полученный в соответствии с вышеупомянутым способом переэтерификации с образованием сложных эфиров, обладает следующими далее свойствами:

45

Гидроксильное число	350
Кислотное число	0,50
Вязкость при 77°F (25°C)	8494 сПз
Внешний вид	Прозрачная янтарная жидкость
Функциональность полиола в виде результата вычисления	2,8
% фенила в полиоле	17,59

Растворимость HFC 245fa в ч./сто ч. полиола	25
Растворимость Solstice™-1233zd(E) в ч./сто ч. полиола	27

Полиола маркируют в виде DS-16105-1.

ПРИМЕР 9

5 Сначала добавляли 250 г диэтиленгликоля, 721 г триэтиленгликоля, 1077 г тетраэтиленгликоля, 655 г глицерина, 1748 г полиэтилентерефталата и 4 г Tyzor TE (триэтаноламинтитанатный хелат) в 4-горлый 5-литровый стеклянный реактор, который снабжали дефлегматором, разделительной колонкой, приемником верхнего продукта и термопарой.

10 После этого реактор нагревали до 450°F (232°C) и выдерживали температуру реактора при 450°F (232°C) в течение 2 часов. После этого давали возможность реактору охладиться до 250°F (131°C).

15 При достижении температуры 250°F (131°C) добавляли 206 г соевого масла. Реактор нагревали вплоть до 460°F (238°C) при вакуумметрическом давлении 150 мм ртутного столба. Соотношение между возвратом и приемом задавали равным три к одному. Продолжали проводить процесс реакционной дистилляции вплоть до отгонки из реакционной смеси теоретического количества в 547 г этиленгликоля.

Полиола, полученный в соответствии с вышеупомянутым способом, обладает следующими далее свойствами:

20

Гидроксильное число	380
Кислотное число	0,50
Вязкость при 77°F (25°C)	5561 сПз
Внешний вид	Прозрачная янтарная жидкость
Функциональность полиола в виде результата вычисления	2,85
25 % фенила в полиоле	17,31
Растворимость HFC 245fa в ч./сто ч. полиола	24

Полиола маркируют в виде DS-16115-1.

ПРИМЕР 10

30 Сначала добавляли 276 г диэтиленгликоля, 935 г триэтиленгликоля, 676 г тетраэтиленгликоля, 370 г очищенного глицерина, полученного из эксперимента 8, и 1633 г полиэтилентерефталата и 4 г Tyzor TE (триэтаноламинтитанатный хелат) в 4-горлый 5-литровый стеклянный реактор, который снабжали дефлегматором, разделительной колонкой, приемником верхнего продукта и термопарой.

35 После этого реактор нагревали до 450°F (232°C) и выдерживали температуру реактора при 450°F (232°C) в течение 2 часов. После этого давали возможность реактору охладиться до 250°F (131°C).

40 При достижении температуры 250°F (131°C) добавляли 185 г метилглюкозида и 185 г соевого масла. Реактор нагревали вплоть до 460°F (238°C) при вакуумметрическом давлении 150 мм ртутного столба. Соотношение между возвратом и приемом задавали равным три к одному. Продолжали проводить процесс реакционной дистилляции вплоть до отгонки из реакционной смеси теоретического количества в 517 граммов этиленгликоля.

Полиола, полученный в соответствии с вышеупомянутым способом переэтерификации с образованием сложных эфиров, обладает следующими далее свойствами:

45

Гидроксильное число	350
Кислотное число	0,4
Вязкость при 77°F (25°C)	11800 сПз
Внешний вид	Прозрачная янтарная жидкость

Гидроксильное число полиола увеличивают до 375,5 в результате последующего добавления диэтиленгликоля.

Гидроксильное число	375,50
Кислотное число	0,38
Вязкость при 77°F (25°C)	6950 сПз
Функциональность полиола в виде результата вычисления	2,8
% фенила в полиоле	16,62
Растворимость HFC 245fa в ч./сто ч. полиола	29
Растворимость Solstice™1233zd(E) в ч./сто ч. полиола	30

10 Полиол маркируют в виде DS-16116-3.

ПРИМЕР 11

Сначала добавляли 1396 г триэтиленгликоля, 701 г тетраэтиленгликоля, 384 г глицерина и 1695 г полиэтилентерефталата и 4 г Tuzor TE (триэтаноламинтитанатный хелат) в 4-горлый 5-литровый стеклянный реактор, который снабжали дефлегматором, разделительной колонкой, приемником верхнего продукта и термопарой.

15 После этого реактор нагревали до 450°F (232°C) и выдерживали температуру реактора при 450°F (232°C) в течение 2 часов. После этого давали возможность реактору охладиться до 250°F (131°C). При достижении температуры 250°F (131°C) добавляли 163 г tech PE и 191 г эпоксицированного соевого масла. Реактор нагревали вплоть до 20 460°F (238°C) при вакуумметрическом давлении 150 мм ртутного столба. Соотношение между возвратом и приемом задавали равным три к одному. Продолжали проводить процесс реакционной дистилляции вплоть до отгонки из реакционной смеси теоретического количества в 530 г этиленгликоля.

Полиол, полученный в соответствии с вышеупомянутым способом переэтерификации с образованием сложных эфиров, обладает следующими далее свойствами:

Гидроксильное число	350
Кислотное число	0,5
Вязкость при 77°F (25°C)	8677 сПз
Внешний вид	Прозрачная янтарная жидкость
Функциональность полиола в виде результата вычисления	2,95
% фенила в полиоле	16,77
Растворимость HFC 245fa в ч./сто ч. полиола	27

30 Полиол маркируют в виде DS-16117-1.

ПРИМЕР 12

35 Сначала добавляли 251 г диэтиленгликоля, 1018 г триэтиленгликоля, 735 г тетраэтиленгликоля, 403 г глицерина, 1537 г терефталевой кислоты и 4 г Tuzor TE (триэтаноламинтитанатный хелат) в 4-горлый 5-литровый стеклянный реактор, который снабжали дефлегматором, разделительной колонкой, приемником верхнего продукта и термопарой. После этого реактор нагревали до 450°F (232°C) и выдерживали 40 температуру реактора при 450°F (232°C) в течение 2 часов. После этого давали возможность реактору охладиться до 250°F (131°C). При достижении температуры 250°F (131°C) добавляли 171 г tech-PE и 201 г соевого масла. Реактор нагревали вплоть до 460°F (238°C) при вакуумметрическом давлении 150 мм ртутного столба. Соотношение между возвратом и приемом задавали равным три к одному. Продолжали 45 проводить процесс реакционной дистилляции вплоть до отгонки из реакционной смеси теоретического количества в 315 г воды.

Полиол, полученный в соответствии с вышеупомянутым способом прямой этерификации с образованием сложных эфиров, обладает следующими далее свойствами:

Гидроксильное число	350
Кислотное число	0,5
Вязкость при 77°F (25°C)	9409 сПз
Внешний вид	Прозрачная янтарная жидкость
Функциональность полиола в виде результата вычисления	2,9
% фенила в полиоле	17,59
Растворимость HFC 245fa в ч./сто ч. полиола	25

Полиоол маркируют в виде DS-16118-1.

ПРИМЕР 13

Сначала добавляли 254 г диэтиленгликоля, 1032 г триэтиленгликоля, 745 г тетраэтиленгликоля, 407 г очищенного глицерина, полученного из эксперимента 8, 1728 г полиэтилентерефталата и 4 г Tuzor TE (триэтаноламинтитанатный хелат) в 4-горлый 5-литровый стеклянный реактор, который снабжали дефлегматором, разделительной колонкой, приемником верхнего продукта и термопарой.

После этого реактор нагревали до 450°F (232°C) и выдерживали температуру реактора при 450°F (232°C) в течение 2 часов. После этого давали возможность реактору охладиться до 250°F (131°C).

При достижении температуры 250°F (131°C) добавляли 174 г tech-PE и 200 г соевого масла. Реактор нагревали вплоть до 460°F (238°C) при вакуумметрическом давлении 150 мм ртутного столба. Соотношение между возвратом и приемом задавали равным три к одному. Продолжали проводить процесс реакционной дистилляции вплоть до отгонки из реакционной смеси теоретического количества в 504 г этиленгликоля.

Полиоол, полученный в соответствии с вышеупомянутым способом переэтерификации с образованием сложных эфиров, обладает следующими далее свойствами:

Гидроксильное число	365
Кислотное число	0,50
Вязкость при 77°F (25°C)	7323 сПз
Внешний вид	Прозрачная янтарная жидкость
Функциональность полиола в виде результата вычисления	2,85
% фенила в полиоле	17,1
Растворимость HFC 245fa в ч./сто ч. полиола	25
Растворимость Solstice™1233zd(E) в ч./сто ч. полиола	27

Полиоол маркируют в виде DS-16126-1.

Пример 14

Сначала добавляли 293 г диэтиленгликоля, 994 г триэтиленгликоля, 689 г тетраэтиленгликоля, 1716 г полиэтилентерефталата и 4 г Tuzor TE (триэтаноламинтитанатный хелат) в 4-горлый 5-литровый стеклянный реактор, который снабжали дефлегматором, разделительной колонкой, приемником верхнего продукта и термопарой.

После этого реактор нагревали до 450°F (232°C) и выдерживали температуру реактора при 450°F (232°C) в течение 2 часов. После этого давали возможность реактору охладиться до 250°F (131°C).

При достижении температуры 250°F (131°C) добавляли 175 г tech-PE, 222 г соевого масла и 558 г сырого глицерина, содержащего 15,5% воды согласно определению при использовании устройства Karl Fisher Titrator. Реактор нагревали вплоть до 460°F (238°C) при вакуумметрическом давлении 150 мм ртутного столба. Соотношение между возвратом и приемом задавали равным три к одному. Продолжали проводить процесс реакционной дистилляции вплоть до отгонки из реакционной смеси теоретического количества в 536 г этиленгликоля и 86,49 г воды. Полиоол охлаждали до температуры

в диапазоне приблизительно от 160 до 170°F (от 71 до 77°C) и отфильтровывали через 25-микронный мешочный фильтр (Filter Specialists, Inc. - BPONG25P2pWE).

Полиол, полученный в соответствии с вышеупомянутым способом переэтерификации с образованием сложных эфиров, обладает следующими далее свойствами:

Гидроксильное число	388,4
Кислотное число	0,40
Вязкость при 77°F (25°C)	4880 сПз
Процент твердого вещества	менее 0,01
Внешний вид	Прозрачная янтарная жидкость

Полиол маркируют в виде DS-16180-C.

Пример	Моно-PE	tech PE	MG	Чистый глицерин	Очищенный глицерин	Сырой глицерин	Касторовое масло	Соевое масло	ESBC
№ 1	3,54			9,80			9,48		
№ 2	6,01			5,18			9,37		
№ 3	3,53			9,56					
№ 4		6,4		5,02			11,80		
№ 5		8,90					9,69		
№ 6		4,38		8,83			8,66		
№ 7		3,17		10,31					
№ 8		4,28			10,08			5,01	
№ 9				16,37				5,14	
№ 10			4,76	9,52				4,76	
№ 11		4,08		9,61					4,76
№ 12		4,28		10,08				5,01	
№ 13		4,34			10,18			5	
№ 14		4,37				11,16		5,55	

Примечание:
 (1) в примерах 3 и 7 не используют какого-либо масла;
 (2) пример 5 содержит только PE 90 (технический продукт) и касторовое масло;
 (3) пример 9 содержит только глицерин и SBO;
 (4) пример 10 содержит MG (заменяющий PE), глицерин и SBO;
 (5) в примере 11 используют эпоксирированное соевое масло (заменяющее касторовое и соевое масло);
 (6) в примере 12 непосредственно используют сырой глицерин.

Основные усовершенствования функциональности представляют собой глицерин и PE. Как демонстрируют примеры, высокофункциональный полиол может быть получен при использовании исключительно PE или глицерина (как в примерах 5 и 9). Однако, при использовании PE и глицерина полиол представляется более надежным. Для уменьшения вязкости полиола используют касторовое и эпоксирированное масло. Они, действительно, характеризуются определенной функциональностью, но обеспечивают очень малое улучшение растворимости пенообразователя. Соевое масло главным образом используют для уменьшения вязкости и для улучшения растворимости пенообразователя. К сожалению, соевое масло не характеризуется какой-либо функциональностью. Примеры 3 и 7 не содержат какого-либо масла любого типа. Авторы изобретения получали желательную вязкость в результате использования высокой загрузки высокомолекулярных гликолей.

Компания Oxid недавно приобрела дымовую коробку - прибор для детектирования плотности дыма для пеноматериала. Хотя размер пробы пеноматериала составляет только один кубический дюйм (25,4 мм), результаты (SDR) по возгоранию из коробки могут быть коррелированы с плотностью дыма в реальном туннельном испытании E-84. Например, компания Oxid может получить пробы пеноматериалов, которые

подвергали испытанию в туннеле Е-84. Первый вариант представляет собой фенольный пеноматериал, характеризующийся плотностью дыма, меньшей, чем 50, (что определяют согласно методу Е-84); второй вариант представляет собой полиизоциануратный караваеобразный смесевой пеноматериал с индексом 300, характеризующийся средней плотностью дыма 190 для двух признанных устройств для туннельного испытания Е-84; третий вариант представляет собой современный коммерческий двухфунтовый (907 г) распыляемый пеноматериал, использующийся для пустотелой стены, согласно описанию в таблице 1; и четвертый вариант представляет собой кровельный пеноматериал, характеризующийся плотностью дыма 600. Данные пеноматериалы тщательно разрезают на множество кусков пеноматериалов в один кубический дюйм. Для данных пеноматериалов осуществляют повторное возгорание в дымовой коробке. Следующая далее таблица 6 демонстрирует результаты.

Образец	Средняя плотность дыма Е84	SDR в дымовой коробке
Фенольный пеноматериал	<50	0,34
Караваеобразный пеноматериал	170-200	24,25
Коммерческий распыляемый пеноматериал	350-450	35,25
Кровельный пеноматериал эксперимента	650	53,25

Перечисленные данные из таблицы 6 ясно демонстрируют значение SD в диапазоне от 200 до 650 для Е84, в то время как значение SDR дымовой коробки демонстрирует почти что линейную корреляцию.

Таблица 7 демонстрирует композицию полиола эксперимента из примера 2:

Композиция из примера 2		% (масс.)
DEG		5,07
TEG		31,95
TTEG		13,25
TERE		29,17
Глицерин		5,18
Моно-PE		6,01
Касторовое масло		9,37
Гидроксильное число		333
Вязкость при 25°C в сПз		4650
Кислотное число		0,5
Рассчитанная функциональность		2,9

На основании рецептуры из следующей далее таблицы 8 в лаборатории получают пять пено-полиуретанов и контрольный образец.

	Наименование	EQ WT	Контрольный образец	PBW1	PBW2	PBW3	PBW4	PBW5
Сложный полиэфир 1	Terol256	211,7	46,2					
Сложный полиэфир 2	Пример 2	168,5		86,2	78,2	78,2	73,2	68,2
Простой полиэфир 1	GSP 280	200,4	8				5	10
Простой полиэфир 2	Jeffol 470X*	119,4	15					
Антипирен 1	PHT4diol	260,9	6		4			
Антипирен 2	TCPP		11		4	8	8	8
Поверхностно-ак-	DC193		1	1	1	1	1	1

	тивное вещество							
	Катализатор 1	DM70	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
	Катализатор 2	ZR70	133	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
	Вода		2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
5	HFC245fa		8	8	8	8	8	8
	В в совокупности		100	100	100	100	100	100
	Индекс		1,19	1,03	1,07	1,09	1,1	1,11
	Изо, в совокупности		105	105	105	105	105	105
	Температура реакции, °C		15,4	15,4	15,4	15,4	15,4	15,4
10	Время гелеобразования		24	23	23	23	23	23
	Внешний вид для В		Прозрачный	Прозрачный	Прозрачный	Прозрачный	Прозрачный	Прозрачный
	Вязкость для В при 25°C в сПз		1001	1160	1048	823	785	770
15	Плотность при самопроизвольном вспенивании, фунт/куб. фут (кг/м ³)		2,25 (36,0)	2,32 (37,2)	2,33 (37,3)	2,31 (37,0)	2,36 (37,8)	2,47 (39,6)
	Стабильность геометрических размеров, 24 часа при 70°C и 100% относительной влажности		B+	B+	B+	B	B+	B-
	SDR в коробке SM		36,25	20,46	27,68	33,87	40,69	38,21
20	% P в В		1,04	0	0,378	0,756	0,756	0,756
	% CI в В		3,52	0	1,28	2,56	2,56	2,56
	% Vg в В		2,76	0	1,84	0	0	0
	% фенила в В		11,72	14,48	13,54	13,13	12,29	11,45
	* Jeffol 470X содержит 8,1% фенила в полиоле.							

25 Как упоминалось выше, контрольный пеноматериал удовлетворяет всем требованиям коммерческой области применения. Значение SDR для контрольного пеноматериала составляет 36,25. На основании корреляции из таблицы 6 это соответствует

30 приблизительно 400-450 для туннельного испытания E-84. (Обратите внимание: значение SDR из дымовой коробки представляет собой лабораторное испытание для свойства плотности дыма при пеноматериале в один кубический дюйм (25,4 мм). Корреляция

35 предназначена просто для целей отсеивания свойства плотности дыма в испытании E84. Не предсказывали реальную величину плотности дыма при возгорании E-84 для фактического крупномасштабного распыляемого пеноматериала вследствие включения множества других факторов). Пеноматериал PBW1, включающий 100% сложного

40 полиэфирполиола и 0% антипиренов, соответствует 20,46, что является почти что эквивалентным плотности дыма 190 из E84. При добавлении в смесь В четырех процентов, соответственно, PHT4diol и TCPP значение SDR для пеноматериала PBW2 увеличивается до 27,68, как это и ожидалось. При замене четырех процентов PHT4diol на TCPP значение SDR для пеноматериала PBW3 увеличивается до 33,87. TCPP

45 генерирует больше дыма в сопоставлении с PHT4diol. В случае добавления в смесь В 5 процентов Carpol GSP 280 значение SDR для PBW4 дополнительно увеличивается до 40,69. В случае добавления к смеси десяти процентов Carpol GSP 280 значение SDR для пеноматериала PBW5 немного уменьшается (может быть, вследствие большей плотности сшивания). Тем не менее, простой полиэфир, действительно, генерирует дым. На основании вышеизложенных результатов представляется, что уровень содержания (ароматичности) фенила смеси В представляет собой наиболее важный параметр для плотности дыма для пеноматериала.

Другими словами, наилучшему способу подавления плотности дыма для пенополиуретана соответствуют 100 процентов сложного полиэфира в качестве

единственного полиола в смеси В в отсутствие каких-либо простого полиэфира и антипирена. К сожалению, пено-полиуретан представляет собой органический материал, который, действительно, требует присутствия определенного количества антипиренов, в особенности фосфора, для предотвращения распространения пламени при возгорании.

5 Поэтому в отношении приблизительно того же самого распространения пламени для пеноматериала и оптимальной технологической вязкости рекомендуется обязательное включение в рецептуру PBW3 из таблицы 8 семи или десяти процентов TCPP. Очевидно, PBW3 не содержит PHT4diol, и его пеноматериал характеризуется меньшей плотностью дыма (SDR=33,87) в сопоставлении с контрольным пеноматериалом (SDR=36,25).

10 Далее следует еще один пример.

Таблица 9 демонстрирует композицию полиола эксперимента из примера 1:

Композиция из примера 1	% (масс.)
DEG	2,59
TEG	31,26
TTEG	13,02
TERE	30,30
Глицерин	9,8
Моно-PE	3,54
Касторовое масло	9,48
Гидроксильное число	333
Вязкость при 25°C в сПз	7800
Кислотное число	0,5
Функциональность	3,0

	Наименование	EQ WT	PBW1	PBW2	PBW3	PBW4	PBW5
Сложный полиэфир	Пример 1	168,5	85,8	78,2	78,2	73,2	68,2
Антипирен 1	PHT4diol	260,9		2,1	5	6,4	8,5
Антипирен 2	TCPP			2,1	5	6,4	8,5
Поверхностно-активное вещество	DC193		1	1	1	1	1
Катализатор 1	DM70		0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Катализатор 2	ZR70		2	2	2	2	2
Катализатор 3	BL 17		0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Вода			2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
HFC245fa			8	8	8	8	8
В в совокупности			100	100	100	100	100
Индекс			1,03	1,06	1,11	1,14	1,18
Изо, в совокупности			105	105	105	105	105
Температура реакции, °C			15,4	15,4	15,4	15,4	15,4
Время гелеобразования			23	23	23	23	23
Внешний вид для В			Прозрачный	Прозрачный	Прозрачный	Прозрачный	Прозрачный
Плотность при самопроизвольном вспенивании, фунт/куб. фут (кг/м ³)			2,26 (36,2)	2,18 (34,9)	2,21 (35,4)	2,15 (34,4)	2,31 (37,0)
Стабильность геометрических размеров, 24 часа при 70°C и 100% относительной влажности			B+	B+	B	B+	B-
SDR в коробке SM			24,81	30,78	33,75	44,34	42,12
% P в В			0	0,198	0,47	0,6	0,8
% Cl в В			0	0,672	1,6	2,048	2,72
% Br в В			0	0,009	0,02	0,027	0,036

% фенила в В			14,97	13,86	14,16	13,44	12,78
--------------	--	--	-------	-------	-------	-------	-------

Снова, 100% сложного полиэфирполиола в виде PBW1 из таблицы 10 генерируют наименьшее количество дыма в числе пяти рецептов. При большем количестве ТСРР и PHT4diol в рецептуре величина SDR для пеноматериала увеличивается.

5

10

15

20

25

	Наименование	EQ WT	PBW1	PBW2
	Сложный полиэфир	Пример 1	168,5	76,1
	Сложный полиэфир	Пример 2	168,5	86,4
	Антипирен	ТСРР	8	
	Поверхностно-активное вещество	DC193	1	1
	Катализатор 1	DM70	0,8	0,8
	Катализатор 2	ZR70	1,8	1,8
	Вода		1,7	2
	Solstice™-1233zd(E)		10,6	8
	В в совокупности		100	100
	Индекс		1,2	1,05
	Изо для А, в совокупности		105	105
	Температура реакции, °С		15,4	15,4
	Время гелеобразования		24	21
	Внешний вид для В		Прозрачный	Прозрачный
	Плотность при самопроизвольном вспенивании, фунт/куб. фут (кг/м ³)		2,33 (37,3)	2,54 (40,7)
	Вязкость для В при 25°С в сПз		379	1320
	Стабильность геометрических размеров, 24 часа при 70°С и 100% относительной влажности		В+	В-
	SDR в коробке SM		36,56	23,81

При замене HFC 245FA на Solstice™-1233zd(E) значения SDR для пено-полиуретанов на основе данных двух полиолов, по-видимому, являются близкими. В случае полиола из примера 1 при 8 процентах ТСРР PBW3 из таблицы 10 соответствует 33,75, а PBW1 из таблицы 11 соответствует 36,56. В случае полиола из примера 2 при 0 процентов антипиренов PBW2 из таблицы 9 соответствует 20,46, а PBW2 из таблицы 11 соответствует 23,81.

30

35

Пример 3 содержит PE и глицерин, но не касторовое масло. Его свойство дыма для пеноматериала соответствует тому, что имеет место для полиола из примера 1 и примера 2.

40

45

Композиция из примера 3	% (масс.)
DEG	1,29
TEG	23,57
TTEG	30,74
TERE	28
Глицерин	9,56
Моно-PE	3,53
Гидроксильное число	333
Вязкость при 25°С в сПз	5211

	Наименование	EQ WT	PBW1	PBW2	PBW3
	Сложный полиэфир	Пример 3	168,5	86,2	82,2
	Антипирен	ТСРР		4	8

Поверхностно-активное вещество	DC193		1	1	1
Катализатор 1	DM70		0,8	0,8	0,8
Катализатор 2	ZR70	133	2	2	2
Вода			2	2	2
Solstice™-1233zd(E)			8	8	8
В в совокупности			100	100	100
Индекс			1,05	1,09	1,13
Изо, в совокупности			105	105	105
Температура реакции, °C			15,4	15,4	15,4
Время гелеобразования			20	20	21
Внешний вид для В			Прозрачный	Прозрачный	Прозрачный
Плотность при самопроизвольном вспенивании, фунт/куб. фут (кг/м ³)			2,25 (36,0)	2,3 (36,8)	2,29 (36,7)
Вязкость для В при 25°C в сПз				1,349	993
Стабильность геометрических размеров, 24 часа при 70°C и 100% относительной влажности			В+	В-	В-
SDR в коробке SM			21,18	32,37	35,52

При 8 процентах TCPP PBW3 из таблицы 13 характеризуется вязкостью 993 сПз при 25°C и значением SDR 35,52.

Полиол из примера 4 имеет композицию в соответствии с таблицей 14.

Таблица 14		
Композиция из примера 3		% (масс.)
DEG		5,62
TEG		30,67
TTEG		12,49
TERE		28
Глицерин		5,02
Моно-PE		6,4
Касторовое масло		11,8
Гидроксильное число		333
Вязкость при 25°C в сПз		4272
Кислотное число		0,5
Функциональность		2,8

Таблица 15							
Рецептура для распылительного нанесения при пустотелой стене на основе HFC245fa/воды, базирующаяся на полиоле из примера 4							
	Наименование	EQ WT	PBW1	PBW2	PBW3	PBW4	PBW5
Сложный полиэфир	Пример 4	168,5	86,4	80,4	78,2	73,2	68,2
Простой полиэфир	Jeffol 425*	132				5	10
Антипирен 1	PHT4diol	260,9		3			
Антипирен 2	TCPP			3	6	6	6
Поверхностно-активное вещество	DC193		1	1	1	1	1
Катализатор 1	DM70		0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Катализатор 2	ZR70	133	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Вода			2,0	2,2	2,2	2,2	2,2
HFC245fa			8	8	8	8	8
В в совокупности			100	100	100	100	100
Индекс			1,05	1,09	1,11	1,09	1,08
Изо, в совокупности			105	105	105	105	105
Температура реакции, °C			15,4	15,4	15,4	15,4	15,4
Время гелеобразования			22	22	22	22	22
Внешний вид для В			Прозрачный	Прозрачный	Прозрачный	Прозрачный	Прозрачный
Вязкость для В при 25°C в			1126	969	854	890	854

	сПз						
	Плотность при самопроизвольном вспенивании, фунт/куб. фут (кг/м ³)		2,19 (35,1)	2,21 (35,4)	2,28 (36,5)	2,19 (35,1)	2,18 (34,9)
5	Стабильность геометрических размеров, 24 часа при 70°C и 100% относительной влажности		B+	B+	B	B+	B-
	SDR в коробке SM		27,84	30,75	29,93	38,43	37,53
	% P в B		0	0,28	0,56	0,56	0,56
	% CI в B		0	0,96	1,92	1,92	1,92
	% Vg в B		0	1,38	0	0	0
10	% фенила в B		13,93	13,27	12,61	12,19	11,77
* Jeffol 425 - простой полиэфирполиол на основе основания Манниха от компании Huntsman - содержит 7,73% фенила в полиоле.							

Снова, видно преобладающее воздействие (ароматичности) фенила в смеси B на плотность дыма для пеноматериала. Очевидно то, что большее количество касторового масла, действительно, увеличивает количество дыма. В сопоставлении с GSP 280 Jeffol 425X создавал меньше дыма.

В примерах 5, 6 и 7 добавляли C236, а также трипропиленгликоль для увеличения полиольной растворимости FEA 1100. Полиол в качестве примера 6 характеризуется растворимостью FEA1100 29 ч./сто ч. полиола, а полиол в качестве примера 7 характеризуется растворимостью FEA1100 28 ч./сто ч. полиола. Ч./сто ч. полиола обозначает части в расчете на сто частей полиола.

Пример пеноматериала из примера 7 полиола отображается в таблице 16.

	Пример 5	Пример 6	Пример 7
	% (масс.)	% (масс.)	% (масс.)
DEG	15,35	18,5	7,52
TEG	20,27		11,32
C236	20,18		
TPG		32,6	37,51
Глицерин		8,83	10,31
TERE	25,61	27,04	30,17
tech PE	8,9	4,38	3,17
Касторовое масло	9,69	8,66	
Гидроксильное число	341	400	363
Вязкость при 25°C в сПз	4285	5967	6190

	Наименование	EQ WT	PBW1
	Сложный полиэфир	154,6	74,67
	Антипирен	ТСРР	8
	Поверхностно-активное вещество	DC193	1
40	Катализатор 1	DM70	0,76
	Катализатор 2	PC9	0,6
	Катализатор 3	BL 17	0,5
	Вода		1,71
	FEA-1100		12,73
45	В в совокупности		100
	Индекс		1,17
	Изо, в совокупности		105
	Температура реакции, °C		15,4
	Время гелеобразования		30
	Внешний вид для B		Прозрачный

5	Плотность при самопроизвольном вспенивании, фунт/куб. фут (кг/м ³)		2,24 (35,9)
	Вязкость для В при 25°C в сПз		724
	Стабильность геометрических размеров, 24 часа при 70°C и 100% относительной влажности		A
	SDR в коробке SM		37,5

PW1 из таблицы 17 характеризуется превосходной стабильностью геометрических размеров. Плотность дыма на основании значения SDR является высокой, но корректируемой. TPG в полиоле обеспечивает основную долю растворимости FEA 1100 для смеси В.

10

	Пример 5	Пример 9	Пример 10
	% (масс.)	% (масс.)	% (масс.)
DEG	6,27	3,48	7,35
TEG	25,44	26,1	24,94
15 TTEG	18,37	18,85	18,01
Глицерин, очищенный из приме- ра	10,08		9,88
Глицерин		16,37	
TERE	30,54	30,06	29,94
tech PE	4,28		
20 Метилглюкозид			4,93
Соевое масло	5,01	5,4	4,94
Гидроксильное число	350	380	375
Вязкость при 25°C в сПз	8494	5561	6950

25

	Наименование	EQ WT	PBW1
	Пример 8	160,3	79,25
	Сложный полиэфир		
	Антипирен	ТСРР	8
	Поверхностно-активное вещество	DC193	1
30	Катализатор 1	DM70	0,75
	Катализатор 2	РС 9	0,3
	Катализатор 3	BL 17	0,5
	Вода		2,2
	НFC245fa		8
	В в совокупности		100
35	Индекс		1,07
	Изо, в совокупности		105
	Температура реакции, °C		15,4
	Время гелеобразования		27
	Внешний вид для В		Прозрачный
40	Плотность при самопроизвольном вспенивании, фунт/куб. фут (кг/м ³)		2,29 (36,7)
	Вязкость для В при 25°C в сПз		1643
	Стабильность геометрических размеров, 24 часа при 70°C и 100% относительной влажности		B
	SDR в коробке SM		34

45

Хотя полиол из примеров 8 и 10 содержит очищенный глицерин; он ведет себя точно так же, как если бы он содержал чистый глицерин. Как представляется, натуральное масло увеличивает плотность дыма для пеноматериала. Однако, значение SDR для PBW1 из таблицы 19, по-видимому, демонстрирует преимущество пяти процентов

соевого масла в полиоле. Опять-таки, очевидно то, что при отсутствии PHT4diol пеноматериал PBW1 характеризуется меньшим значением SDR в сопоставлении с контрольным пеноматериалом.

5

	Наименование	EQ WT	PBW1
	Сложный полиэфир	Пример 9	147,63
	Антипирен	ТСРР	79,4
	Поверхностно-активное вещество	DC193	8
10	Катализатор 1	DM70	1
	Катализатор 2	PC 9	0,5
	Катализатор 3	BL 17	0,6
	Вода		0,25
	Solstice™-1233zd(E)		2,2
	В в совокупности		8
15	Индекс		100
	Изо, в совокупности		1,01
	Температура реакции, °C		105
	Время гелеобразования		15,4
	Внешний вид для В		30
	Плотность при самопроизвольном вспенивании, фунт/куб. фут (кг/м ³)		Прозрачный
20	Вязкость для В при 25°C в сПз		2,23 (35,7)
	Стабильность геометрических размеров, 24 часа при 70°C и 100% относительной влажности		1149
	SDR в коробке SM		В-
			37

25

Полиол 9 из примера содержит 16,34 процента глицерина и не содержит РЕ. Стабильность геометрических размеров для PBW1 из таблицы 20 не является настолько же хорошей, как и в других случаях, но является приемлемой. Значение дыма будет находиться на грани. Полиол 10 из примера, содержащий приблизительно 5% МГ, по-видимому, является предпочтительным при гидроксильном числе 375 и вязкости 6950 сПз при 77°F (25°C).

30

Полиол из примера 12, полученный по способу прямой этерификации с образованием сложных эфиров, демонстрирует те же самые результаты, что и пример 8, который получают по способу переэтерификации с образованием сложных эфиров, в отношении гидроксильного числа, кислотного числа, вязкости и растворимости HFC245FA.

35

Сравнительный пример 1

Terol 925 (что поставляет компания Oxid LP) представляет собой сложный полиэфирполиол, характеризующийся высоким уровнем содержания ароматических соединений и высокой функциональностью. Terol 925, как было признано, является подходящим для использования в распыляемых рецептурах, требующих категории класса I E-84 и использующих 245fa. Типичные свойства Terol 925 представляют собой нижеследующее:

40

	Гидроксильное число	305
	Вязкость при 25°C	11500 сПз
	Кислотное число	1,0
45	Уровень содержания фенила	приблизительно 21,9
	Номинальная функциональность	2,45

Таблица 21 демонстрирует рецептуру пеноматериала PUR и физические свойства пеноматериалов на основе Terol 925 (сравнительный пример 1) и полиола 13 из примера.

Таблица 21

Идентификатор	Наименование	EQ WT	PBW1	PBW2
Сложный полиэфир 1	Terol 925	187	79,4	
Сложный полиэфир 2	Пример 13	153,7		79,4
Антипирен	TCPP		8	8
Поверхностно-активное вещество	DC193		1	1
Катализатор 1	DM70		0,5	0,5
Катализатор 2	PC 9		0,6	0,6
Катализатор 3	BL 17		0,25	0,25
Вода			2,2	2,2
Solstice™-1233zd(E)			8	8
В в совокупности			100	100
Индекс			1,18	1,04
Изо, в совокупности			105	105
Температура реакции, °C			15,4	15,4
Время гелеобразования			31	29
Внешний вид для В			Прозрачный	Прозрачный
Плотность при самопроизвольном вспенивании, фунт/куб. фут (кг/м ³)			2,25 (36,0)	2,24 (35,9)
Вязкость для В при 25°C в сПз			1744	1327
Предел прочности при сжатии, в фунт/дюйм ² (кПа), параллельно направлению самопроизвольного вспенивания			22,9 (157,9)	24,2 (166,9)
Прочность в невулканизованном состоянии, вдавливание в мм			8,68	2,72
Стабильность геометрических размеров, 24 часа при 70°C и 100% относительной влажности			D-	B
SDR в коробке SM			32,75	33,96

Как это продемонстрировано, загрузки полиольного сложного эфира для PBW1 и PBW2 из таблицы 21 являются идентичными. Вязкость стороны В для PBW1 составляет 1744 сПз, что является намного большим в сопоставлении с обычной желательной технологической вязкостью. Сравнительный полиол характеризуется большим индексом реакции в сопоставлении с тем, что имеет место для примера 13. Однако, с точки зрения свойств пеноматериала в отношении предела прочности при сжатии, прочности в невулканизованном состоянии и стабильности геометрических размеров пример 9 намного превосходит сравнительный полиол - Terol 925. В отсутствие простого полиэфирполиола T925 будет создавать трудности при получении большинства требуемых физических свойств пеноматериала. Пример 13 и другие HF-полиолы в качестве единственного полиола в смеси В обеспечивают получение физических свойств для распыляемого пено-полиуретана. Вследствие более высокой ароматичности Terol 925 характеризуется меньшей плотностью дыма в сопоставлении с полиолом из примера 13.

Сравнительный пример 2

Таблица 22

Идентификатор	Наименование	EQ WT	PBW1
Простой полиэфир 1	Jeffol R470X	119,4	44,95
Простой полиэфир 2	GSP 280	200,4	33,71
Антипирен	TCPP		8
Поверхностно-активное вещество	DC193		1
Катализатор 1	DM70		0,8
Катализатор 2	PC 9		0,6
Катализатор 3	BL 17		0,7
Вода			2,2

	Solstice™-1233zd(E)		8
	В в совокупности		100
	Индекс		1,00
	Изо, в совокупности		105
5	Температура реакции, °C		15,4
	Время гелеобразования		29
	Внешний вид для В		Прозрачный
	Плотность при самопроизвольном вспенивании, фунт/куб. фут (кг/м ³)		2,13 (34,1)
	Вязкость для В при 25°C в сПз		1062
10	Предел прочности при сжатии, в фунт/дюйм ² (кПа), параллельно направлению самопроизвольного вспенивания		22,9 (157,9)
	Прочность в невулканизованном состоянии, вдавливание в мм		0,68
	Стабильность геометрических размеров, 24 часа при 70°C и 100% относительной влажности		A
15	SDR в коробке SM		66

Пеноматериал при 100% простого полиэфира (Jeffol 470X и GSP 280) получают на основе рецептуры PBW1 из таблицы 22. Как и ожидалось, пеноматериал обладает превосходными физическими свойствами, включая стабильность геометрических размеров категории А, минимальное вдавливание для прочности в невулканизованном состоянии. Однако, плотность дыма является достаточно высокой, почти в два раза превышая то, что имеет место для пеноматериалов на основе нового сложного полиэфира по изобретению.

На основе полиольной рецептуры за исключением вышеупомянутых примеров 5, 6 и 7 в опытно-промышленной установке получали 3000 фунтов (1361 кг) полиола, что маркируют как ХО 12009. Типичные свойства полиола представлены в таблице 23.

Признак	Свойство
Гидроксильное число (мг КОН/г)	383
Вязкость при 25°C (сПз)	6136
Кислотное число	0,7
Вода (%)	0,1
Растворимость HFC-365mfc/227 (ч./сто ч. полиола)	17
Растворимость HFC-245fa (ч./сто ч. полиола)	26
Растворимость Solstice™ 1233zd(E) (ч./сто ч. полиола)	28

Распыляли несколько коммерческих стеновых и кровельных пено-полиуретанов в Канаде при использовании ароматического сложного полиэфирполиола ХО 12009. В компании Ехова в Торонто, Канада, проводили туннельные испытания Е-84.

Рецептура, используемая для получения оцениваемых образцов пеноматериалов, продемонстрирована ниже:

Рецептура стороны В	Стена	Кровля 1	Кровля 2
Компонент	Продукт	% (масс.)	% (масс.)
Сложный полиэфирполиол	ХО12009	70,45	76,12
Антипирен 1	ТСРР	9	9
Антипирен 2	РНТ4ДИОЛ		4
Поверхностно-активное вещество	Silstab 2100	1	1
Катализатор 1	Jeffcat ZF 20	0,8	0,7
Катализатор 2	Toyocat DM 70	2,5	2,5
Катализатор 3	Jeffcat Z 80	0,6	0,6

Пенообразователь 1	HFC 245fa		0,62	0,57
Пенообразователь 2	HFC 365mfc/227	14,0	7,6	8,1
Пенообразователь 3	Вода	1,65	1,86	1,8
В совокупности		100	100	100
Внешний вид смеси стороны В		Прозрачный	Прозрачный	Прозрачный
Вязкость смеси стороны В при 25С (сПз)		621		

Технологические условия представлены ниже в таблице 25.

Таблица 25			
Технологические условия	Стена	Кровля 1	Кровля 2
Установка для распыления	Gusmer E30	Gusmer E30	Gusmer E30
Пистолет для распыления	Air Purge Fusion	Air Purge Fusion	Air Purge Fusion
Давление магистрали, фунт/дюйм ² (кПа)	1450 (9997)	1450 (9997)	1450 (9997)
Температура магистрали, °F (°C)	125 (52)	125 (52)	125 (52)
Объемное соотношение (изо:В)	1:1	1:1	1:1
Время самопроизвольного вспенивания (сек)	3,8	3,8	3,8
Распыление пеноматериала	Один проход, 4 дюйма (101,6 мм)	Два прохода, один дюйм (25,4 мм)	Два прохода, один дюйм (25,4 мм)

Физические свойства пеноматериалов на основе ХО 12009 представлены в таблице 26:

Таблица 26			
Физические свойства пеноматериала	Стена	Кровля 1	Кровля 2
Плотность при укладке «по месту» (фунт/куб. фут (кг/м ³))	2,1 (33,6)	2,73 (43,7)	2,73 (43,7)
Предел прочности при сжатии, (фунт/дюйм ² (кПа)), параллельно направлению самопроизвольного вспенивания	25,29 (174,4)		
Начальный К-фактор (британская единица теплоты/час-фут ² -F) (Вт/(м ² ·К))	0,149 (0,846)		
Начальное R-значение при 1" (25,4 мм)	6,71		
Стабильность геометрических размеров (% объемного изменения по истечении 14-дневного старения) при 158 F (70,0°C)/95% относительной влажности	6,22		
Эксплуатационные характеристики в испытании на огнестойкость ^a (ASTM E-84)			
Распространение пламени	20	20	20
Развиваемая плотность дыма	450	400	350

Характеристики огнестойкости пеноматериалов на основе полиола ХО 12009 являются превосходными, как это и было предсказано. Данные пеноматериалы на основе HFC365mfc/227 и продуваемой воды (при соприкосновении/без соприкосновения с HFC 245fa) способны легко приобретать категорию класса один E-84.

(57) Формула изобретения

1. Высокофункциональный характеризующийся умеренной вязкостью ароматический сложный полиэфирполиол, по существу свободный от простого полиэфирполиола, подходящий для использования в качестве единственного полиола при получении пенополиуретанов, которые характеризуются категорией класса один в туннельном испытании на огнестойкость E-84, при этом упомянутый ароматический сложный полиэфирполиол характеризуется функциональностью в диапазоне от 2,8 до 3,2 и умеренной вязкостью в диапазоне 4000-10000 сПз при 25°C включительно, где упомянутый полиол получают в результате проведения переэтерификации или этерификации смеси, содержащей:

- 34-66% (мас./мас.) гликоля,
- 24-34% (мас./мас.) источника терефталата,

5,02-17% (мас./мас.) глицерина,
0-14% (мас./мас.) пентаэритрита,
0-5% (мас./мас.) метилглюкозида,
0-10% (мас./мас.) сорбита и
5 0-15% (мас./мас.) натурального растительного масла, модифицированного
натурального растительного масла или жирнокислотных производных растительного
масла.

2. Ароматический сложный полиэфирполиол по п. 1, где гликоль представляет собой
этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, тетраэтиленгликоль,
10 полиэтиленгликоль, пропиленгликоль, дипропиленгликоль, трипропиленгликоль,
тетрапропиленгликоль или полипропиленгликоль.

3. Ароматический сложный полиэфирполиол по п. 1, где источник терефталата
представляет собой полиэтилентерефталат (PET), промышленный вторично
используемый PET, PET после использования продукции, терефталевую кислоту (ТА),
15 промышленную вторично используемую ТА (ВАСА), фталевый ангидрид, изофталевую
кислоту или метафталевую кислоту.

4. Ароматический сложный полиэфирполиол по п. 1, где натуральное растительное
масло представляет собой касторовое масло, пальмовое масло, хлопковое масло, соевое
масло, эпоксирированное соевое масло, кукурузное масло, талловое масло, льняное
20 масло, эпоксирированное льняное масло, тунговое масло или жирную кислоту таллового
масла или производные жирной кислоты касторового масла, пальмового масла,
хлопкового масла, соевого масла, кукурузного масла, таллового масла, льняного масла,
тунгового масла или жирной кислоты таллового масла.

5. Ароматический сложный полиэфирполиол по п. 1, дополнительно
25 характеризующийся гидроксильным числом в диапазоне 320-400 включительно и
процентным уровнем содержания фенила (мас./мас.) в диапазоне от 14,75 до 19,58.

6. Композиция для получения пенополиуретана, включающая: компонент стороны
А, содержащий полиизоцианат, и компонент стороны В, содержащий катализатор,
поверхностно-активное вещество, антипирен, пенообразователь и в основной части
30 полиольный компонент, состоящий по существу из характеризующегося высокой
функциональностью и умеренной вязкостью ароматического сложного
полиэфирполиола по п. 1, по существу свободного от простого полиэфирполиола.

7. Композиция по п. 6, где полиольный компонент составляет 65-80% (мас./мас.)
компонента от стороны В.

8. Композиция по п. 6, где объемное соотношение между компонентом стороны А
и компонентом стороны В составляет 1:1.

9. Композиция по п. 6, где пенообразователь представляет собой воду,
пентафторпропан, пентафторбутан, гептафторпропан, хлортрифторпропан, гексафтор-
2-бутен, пентаны или их комбинации.

10. Пенополиуретан, содержащий продукт реакции композиции по п. 6.

11. Способ нанесения пенополиуретана, включающий стадии:
получения компонента стороны А, содержащего полиизоцианат, и компонента
стороны В, содержащего катализатор, поверхностно-активное вещество, антипирен,
пенообразователь и в основной части полиольный компонент, по существу состоящий
45 из характеризующегося высокой функциональностью и умеренной вязкостью
ароматического сложного полиэфирполиола по п. 1, по существу свободного от
простого полиэфирполиола;

подготовки поверхности, на которую требуется наносить пеноматериал;

проведения реакции между компонентами стороны А и стороны В и распыления реагирующих компонентов на поверхность.

12. Способ по п. 11, где указанная поверхность включает кровлю, несущую стену, изолированную полость, резервуар для хранения или технологическую емкость.

5

10

15

20

25

30

35

40

45