



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

210990

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 21 12 79
(21) (PV 9198-79)

(51) Int. Cl.³
C 08 G 18/14

(40) Zverejnené 30 06 81

(45) Vydané 15 02 84

(75)

Autor vynálezu

STŘEŠINKA JOZEF ing. CSc., MALČOVSKÝ EUGEN ing., MOKRÝ JOZEF ing.,
PRIEVIDZA

(54) Spôsob výroby polyuretánových alebo polyuretánizokyanurátových pien

Vynález sa týka prípravy polyetérpolyo-
lov pre polyuretánové peny a/alebo elasto-
méry. Rieši neutralizáciu alkoxylačných
katalyzátorov, predovšetkým neutralizáciu
hydroxidu sodného a hydroxidu draselného,
ktoré majú nepriaznivý vplyv na prípravu
polyuretánových polymérov. Podstata vyná-
zu spočíva v neutralizácii alkoxylačných
katalyzátorov pomocou vnútorných cyklic-
kých anhydridov karboxylových kyselín.

Vynález rieši spôsob výroby polyuretánových alebo polyuretánizovaných pien, ktorý spočíva v znížení katalytickej aktivity alkalických kovov prítomných v použitom polyole.

Polyuretánové peny sa vyrábajú reakciou aromatických a/alebo alifatických a/alebo cykloalifatických izokyanátov s počtom funkčných skupín väčším ako 1 v molekule, so zlúčeninami obsahujúcimi viac ako jeden aktívny vodík v molekule, za prítomnosti katalyzátora, nadúvadla, stabilizátora, emulgátora a iných prísad.

Polyuretánizokyanurátové peny sa pripravujú reakciou zlúčenín, ktoré obsahujú aspoň jeden aktívny vodík s nadbytkom aromatických a/alebo cykloalifatických a/alebo alifatických izokyanátov s funkcionalitou väčšou ako 1, pričom účinkom vhodného trimerizačného katalyzátora z nadbytku izokyanátu vzniká izokyanurát. Reakcia prebieha za prítomnosti nadúvadla, stabilizátora penenia a iných požadovaných prísad v jednom stupni.

Iný spôsob prípravy spočíva v použití modifikovaného izokyanátu, kde kontrolovanou trimerizáciou časť izokyanátov zreaguje na izokyanuráty.

Je známa aj metóda prípravy predpolyméru, kde sa nechá zreagovať polyol s nadbytkom izokyanátu za vzniku izokyanátovými skupinami terminovaného predpolyméru, ktorý za prítomnosti penotvorných prísad a trimerizačného katalyzátora v ďalšom stupni vytvorí polyuretánizokyanurátovú penu. Na prípravu polyuretánových a/alebo polyuretánizokyanurátových pien sa používajú zlúčeniny, ktoré obsahujú viac ako jeden aktívny vodík v štruktúre. Aktívny vodík schopný reakcie s izokyanátmi musí vyhovovať Zerewitinoffovmu testu (J. Am. Chem. Soc. 49, 3 181 /1927/).

Túto požiadavku spĺňajú protóny viazané v primárnej, sekundárnej hydroxylovej skupine, $-NH_2$, $=NH$, $-COOH$, $-CONH_2$ a iné. Na tvorbu uretánových väzieb v polyuretánových alebo polyuretánizokyanurátových penách sa používajú rozmanité polyoly s molekulovou hmotnosťou 62 až 4 000, ale predovšetkým polyéterpolyoly a polyesterpolyoly.

Polyéterpolyoly pripravené alkoxyáciou nízkomolekulárnych diolov, triolov, alebo polyolov ako napr. propylénglykol, etylénglykol, trimetylolpropán, glycerín, pentaerytritol, sorbitol, glukóza, sacharóza a iné, obsahujú ako alkoxylačný katalyzátor alkalické hydroxidy v koncentrácii 0,01 až 1 %. Alkalické kovy sú známe ako veľmi účinné trimerizačné katalyzátory s vysokou aktivitou už v koncentráciách okolo 10 ppm. Okrem toho je známe, že alkalické hydroxidy za prítomnosti vody v značnej miere znižujú skladovateľnosť namiešanej polyolovej zložky. Z patentovej literatúry sú známe spôsoby čistenia a stabilizácie polyéterpolyolov.

Alkalické kovy sa neutralizujú anorganickými alebo organickými kyselinami, ako napr. H_2SO_4 (V. Brit. patent 958 380, jap. patent 20 743/63), kyselinou olejovou a/alebo alkylbenzinsulfonovou alebo alkyltoluénsulfonovou /NSR patent 2 737 473/, hexafluorokremitou alebo fluoroboritou kyselinou /V. Brit. patent 892 557, NSR patent 2 204 515/, kyselinou vinnou /V. Brit. patent 1 377 486/, kyselinou mravčou /franc. patent 1 411 380, NSR patent 2 554 228/, kyselinou fosforečnou /jap. patent 24 287/64, ZSSR patent 546 627, poľský patent 93 055/.

Vzniknutá soľ kyseliny sa z polyéterpolyolov odstraňuje extrakciou vodou /USA patent 3 715 402, franc. patent 2 174 670/, prípadne vo vode rozpustné polyétery sa čistia adsorpciou solí na silikagel /USA patent 4 129 718, V. Brit. patent 1 377 486/, je možné použiť aj Al silikáty alebo Mg silikáty /jap. patent 78 96 098, USA patent 4 029 879, ZSSR patent 546 627/. Adsorpcia na tuhých sorbentoch sa uskutočňuje za prítomnosti 2 až 25 % vody.

Ďalšia možnosť odstránenia alkalických solí z polyéterpolyolov spočíva v ich vyzrážaní a to buď odstránením vody z neutralizovaných polyéterov a nasledovnou filtráciou vyzrážaných solí /V. Brit. patent 892 557, 958 390, jap. patent 20 742/63, NSR patent 2 204 515/.

Vyzrážané soli je možné ďalej odstrániť aj centrifugáciou /NSR patent 2 554 228/.

Zrážanie iónov alkalických kovov nerozpustných zlúčenín v polyéterpolyole je možné aj prídavkom hydrosiričitanu sodného alebo amónneho vo forme vodného roztoku. Po refluxovaní a odparení vody sa zrazenina siričitanu sodného odfiltruje /V. Brit. patent 958 390/, podobný postup je opísaný /poľský patent 94 408/, kde sa použije vodný roztok hydrosiričitanu draselného a v /NDR patent 71 622/ zase vodný roztok hydrosíranu draselného.

Alkalické kovy je ďalej možno zrážať pomocou chloridu fosforitého za prítomnosti metoxidu sodného, draselného alebo hlinitého /holand. patent 73 17 479/, prípadne kyslíčnikom uhličitým za prítomnosti hydrouhličitanu horečnatého /NSR patent 2 208 614/. Ďalší spôsob neutralizácie nežiadúceho vplyvu alkálií v polyéterpolyoloch je ich väzba do reaktívnych zlúčenín. Takovýto spôsob je opísaný v /NSR patent 2 318 107/, kde alkálie viažu pomocou kopolymeru styrenmaleinanhydrid alebo polyakrylovej kyseliny.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby polyuretánových alebo polyuretánizokyanurátových pien z polyolu a polyizokyanátu za prítomnosti aditív uskutočňuje tak, že sa na polyéterpolyol a/alebo polyolový komponent pôsobí pred reakciou s polyizokyanátom, ftalanhydridom a/alebo maleinanhydridom v koncentrácii 10^{-3} až 10 % hmot., a výhodou 0,1 až 5 % hmot. na použitý polyol.

Výhodou tohto spôsobu výroby polyéterpolyolového komponentu je deaktivácia alkálií bez následného odstraňovania chemicky viazaných alkálií, pričom množstvo a druh použitého anhydridu predstavuje len nepatrnú nákladovú položku na výrobu polyolu.

Ďalšia výhoda spočíva v možnosti regulácie polyuretánovej reakcie medzi diizokyanátom a polyolom, ktorá je do určitej miery retardovaná účinkom karboxylových kyselín, čo je obzvlášť vítané pri použití polyolov s primárnymi hydroxylovými skupinami s nízkou molekulovou hmotnosťou. V takovýchto prípadoch je možné použiť aj nadbytok anhydridu dikarboxylovej kyseliny, v závislosti na požadovanom priebehu polyuretánovej reakcie.

Pri výrobe polyuretánizokyanurátových pien je zase výhodné neutralizovať alkálie do takej koncentrácie, aby sa využil trimerizačný účinok alkálií podľa požiadaviek na priebeh reakcie.

Pri aktivovaní polyuretánovej reakcie sa obyčajne využíva synergický účinok zmesi terciárneho amínu s organickou cínatou zlúčeninou. Z dusíkatých látok sa používajú N,N-dimetylcyklohexylamín, trietylamin, N,N'-diazabicyklooktán, N-metylmorfolín, N,N-dietyletanolamín; cínatými zlúčeninami sú dibutylcindilaurát, dibutylcindioleát.

Trimerizácia izokyanátov pri príprave izokyanurátových pien je aktivovaná trimerizačnými katalyzátormi a to predovšetkým alkalickými hydroxidmi: vodnými roztoky hydroxidu sodného, draselného, lítneho, prípadne alkalickými soľami slabých kyselín, ako je hydrouhličitan sodný, draselný, octan sodný, octan draselný, oktoát sodný, draselný. Výraznú trimerizačnú aktivitu majú aj terciárne amíny typu Mannichových zásad ako napríklad 2,4,6-tris(dimetylamínometyl)fenol alebo 2,6-di-(dimetylamínopropyl)-4-nonylfenol, ďalej deriváty triazínov, napríklad 1,3,5-tris(dimetylamínopropyl)-sym-hexahydrotriazín, a ďalšie jeho deriváty.

Je známy aj synergický účinok zmesi terciárneho amínu s epoxidom, kde ako terciárny amín môžu slúžiť trietylamin, N,N-dimetylcyklohexylamin, N-metylmorfolín, N,N'-diazabicyklooktán a iné, ako epoxidová zložka, propylénoxid, epichlórhydrín, fenylglycidyléter bisfenolu A a iné.

Ako nadúvadlá pri príprave polyuretánových alebo polyuretánizokyanurátových pien sa používajú v prevažnej väčšine rôzne typy fluórchloralkánov, ako sú freón 11, freón 12, freón 111, freón 112. Je však možné použiť aj iné látky s nízkym bodom varu ako sú acetón, etyl-

acetát, dietyléter, chloroform, dichlórmetán, vinylchlorid, vinylidénchlorid, trichlóretylén. Môžu sa použiť aj látky, ktoré pri zvýšenej teplote odštiepujú dusík ako napríklad azo-bis-izobutyronitril alebo formaldehyd. Na nadúvanie reakčnej zmesi je možné čiastočne alebo úplne využiť aj reakcie izokyanátov s vodou na odštiepenia kyslíčnika uhličitého.

Prítomnosť stabilizátorov v reakčnej zmesi zabezpečuje rovnomernosť tvorby buniek peny a ich veľkosť. Najčastejšie sú používané organické zlúčeniny kremika typu polysiloxánpolyalkylénov.

Význam emulgátora spočíva v zlepšení vzájomnej miešateľnosti nadúvadla s polyolom a celého polyolového komponentu s polyizokyanátom.

Druhou hlavnou zložkou pre prípravu polyuretánov a polyuretánizokyanurátov sú polyizokyanáty. Pre prípravu najmä tvrdých pien sa zvlášť výhodne používa surový 4,4'-diizokyanatodifenylmetán, ale je možné použiť aj hexametyléndiizokyanát, 2,4-toluéndiizokyanát, 2,6-toluéndiizokyanát, prípadne zmes 80:20 alebo 65:35 zmes izomérov 2,4-/2,6-toluéndiizokyanát, ďalej etyléndiizokyanát, butyléndiizokyanát, 3,3'-dichlóro-4,4'-diizokyanatodifenylén, 1,5-naftyléndiizokyanát a ďalšie ich deriváty a zmesi.

Ďalšie výhody podľa tohto vynálezu sú zrejmé z príkladov prevedenia.

P r í k l a d 1

Do 50 g destilačných zvyškov z destilácie reakčného produktu hydrolýzy etylénoxidu zloženého z asi 95 % trietylenglykolu a 5 % tetra-, pentaetylenglykolu a ďalších vyšších adičných produktov s obsahom 1 500 ppm sodíka a 60 ppm draslíka o hydroxylovom čísle 773 mg KOH/g a obsahu vody 0,1 % hmot. sa pridá 0,5 g silikónového stabilizátora Tegostab B 1903, 0,5 g emulgátora Slovasol SF, 32 g freonového nadúvadla Ledon 11. Po dokonalom zmiešaní sa pridá 100,4 g surového 4,4'-difenylnmetándiizokyanátu pod komerčným označením Desmodur 44V a pomocou turbínkového miešadla sa za krátky čas zamieša. Temer okamžite po zmiešaní započne reakcia s prudkým vývojom tepla, čo má za následok vnútorné spálenie peny, ktorá má aj veľmi zlú štruktúru.

P r í k l a d 2

1 000 g destilačných zvyškov, ktorých špecifikácia je v príklade 1, sa zmieša s 6,1 g ftalanhydridu a zohreje sa za stáleho miešania na 100 °C počas 30 minút. Reakčná zmes sa nechá vychladnúť na laboratórnu teplotu. Polyuretánová pena pripravená z 50 g takto upraveného polyolu, 0,5 g stabilizátora Tegostab B 1903, 0,5 g emulgátora Slovasol SF, 32 g nadúvadla Ledon 11 a 100,4 g polyizokyanátu Desmodur 44V má štartovací čas 12 sekúnd, dobu rastu 22 sekúnd a stratu lepivosti 26 sekúnd, objemovú hmotnosť 27,4 g/cm³, dobrú dimenznú stabilitu pri -30 °C a jemnú rovnomernú štruktúru.

P r í k l a d 3

Polyuretánizokyanurátová pena, pripravená z upraveného polyolu podľa príkladu 2, je zložená z 30 g upraveného polyolu, 1,8 g stabilizátora B 1903, 1,8 g emulgátora Slovasol SF, 45 g nadúvadla Ledon 11, 0,2 g 50 % roztoku octanu draselného v etylenglykole a 231,5 g polyizokyanátu Desmodur 44V má štartovací čas 20 sekúnd, dobu rastu 60 sekúnd a stratu lepivosti 75 sekúnd. Pri izokyanátovom indexe 400 má veľmi malú drobivosť, objemovú hmotnosť 34,5 g/cm³ a podľa normy ASTM D 1692 je samozhášavá.

P r í k l a d 4

Destilačné zvyšky špecifikované v príklade 1 a upravované spôsobom opísaným v príklade 2, pričom sa použije 9,2 g ftalanhydridu na 1 kg zvyškov, sa použije na prípravu polyuretánovej

peny o zložení 50 g upravených zbytkov 0,5 g emulgátora Slovasol SF, 0,5 g stabilizátora Tegostab B 1903, 32 g Ledonu 11 sa zmieša spolu so 100,4 g polyizokyanátu Desmoduru 44V. Pena má štartovací čas 20 sekúnd, dobu rastu 35 sekúnd a stratu lepivosti 40 sekúnd, objemovú hmotnosť 28,7 g/cm³.

P r í k l a d 5

Zbytky z destilácie špecifikované v príklade 1 s upraveným hydroxylovým číslom na hodnotu 470 mg KOH/g, ďalšou etoxyláciou majú úhrnnú alkalitu 10 mg KOH/g. 500 g takto upravených zvyškov sa neutralizuje pomocou 8,8 g maleinanhydridu spôsobom popísaným v príklade 2.

Polyuretánová pena pripravená z 50 g takto neutralizovaného polyolu, 0,5 g stabilizátora Tegostab B 1903, 0,5 g emulgátora Slovasol SF, 22 g nadúvadla Ledon 11 a 61 g polyizokyanátu Desmodur 44V má štartovací čas 13 sekúnd, dobu rastu 35 sekúnd a stratu lepivosti 39 sekúnd. Pena s jemnou vyrovnanou štruktúrou má objemovú hmotnosť 27,2 g/cm³.

P r í k l a d 6

Zbytky z destilácie špecifikované v príklade 1 upravené ďalšou propoxyláciou na hydroxylové číslo 455 mg KOH/g majú celkovú alkalitu 9,7 mg KOH/g, 500 g propoxylovaných zvyškov sa neutralizuje spôsobom popísaným v príklade 2 pomocou 17,6 g maleinanhydridu.

Polyuretánizokyanurátová pena pripravená z takto upraveného polyolu, za prítomnosti 30 g polyolu, 1,8 g stabilizátora B 1903, 26,4 g nadúvadla F 11 a 0,2 g trimerizačného katalyzátora pozostávajúceho z 50 % roztoku octanu draselného v etylénglykole a 2,4,6-bis(dimetylamínometyl)fenolu v hmotnostnom pomere 1:1 a pri izokyanátovom indexe 400 so 152,3 g polyizokyanátu Desmodur 44V má pena štartovací čas 40 sekúnd, dobu rastu 120 sekúnd a stratu lepivosti 200 sekúnd, objemovú hmotnosť 35,4 g/cm³ a podľa normy ASTM D 1692 je samozhášavá.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby polyuretánových alebo polyuretánizokyanurátových pien z polyolu a polyizokyanátu za prítomnosti aditív, vyznačujúci sa tým, že sa na polyéterpolyol a/alebo polyolový komponent pôsobí pred reakciou s polyizokyanátom, ftalanhydridom a/alebo maleinanhydridom v koncentrácii 10⁻³ až 10 % hmot., s výhodou 0,1 až 5 % hmot. na použitý polyol.