

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

302 362

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C08J 11/24 (2006.01)
C08J 11/10 (2006.01)
C08J 3/28 (2006.01)
C08J 11/18 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/36 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2009-620**
(22) Přihlášeno: **22.09.2009**
(40) Zveřejněno: **06.04.2011**
(Věstník č. 14/2011)
(47) Uděleno: **23.02.2011**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **06.04.2011**
(Věstník č. 14/2011)

(56) Relevantní dokumenty:

WO 2008/063594 A1; WO 2007/066446 A1; CZ 301686 B6; WO 2008/063613 A1; US 4546120; WO 2006/116456 A1.

(73) Majitel patentu:

Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i., Praha 6,
CZ

(72) Původce:

Viček Tomáš Ing. Ph.D., Uherské Hradiště, CZ
Beneš Hynek Ing. Ph.D., Praha 9, CZ
Kruliš Zdeněk Ing. CSc., Praha 5, CZ

(74) Zástupce:

Středisko společných činností AV ČR, v.v.i.; Patentové a
licenční služby, Národní 1009/3, Praha 1, 11000

(54) Název vynálezu:

**Surovina pro výrobu polyurethanů a způsob
její výroby z odpadního polyurethanu**

(57) Anotace:

Recyklace polyurethanů za použití bioreagentu s funkčními hydroxylovými skupinami, kdy jsou získávány kapalné produkty, které mají výrazně nízké hydroxylové číslo, což umožňuje jejich využití jako suroviny pro výrobu lehčených i kompaktních polyurethanů. Vhodnou volbou bioreagentu lze modifikovat výslednou funkčnost recyklátu, jeho hydroxylové číslo a reaktivitu v závislosti na obsahu primárních a sekundárních hydroxylových funkčních skupin a aminových funkčních skupin, a získat tak surovinu pro výrobu polyurethanů s optimálními parametry dle požadované aplikace.

CZ 302362 B6

Surovina pro výrobu polyurethanů a způsob její výroby z odpadního polyurethanuOblast techniky

5

Vynález se týká suroviny pro výrobu polyurethanů a způsobu její výroby z odpadního polyurethanu za použití bioreagentu získaného z přírodních zdrojů.

10 Dosavadní stav techniky

Polyurethany tvoří cca 5 % celkové produkce plastů. Díky své univerzálnosti – nacházejí uplatnění v řadě průmyslových odvětví, především ve formě lehčených hmot, a měkká polyurethanová pěna tvoří více než 50 % hmotn. z celkové produkce polyurethanů. V posledních letech je značná
15 pozornost věnována možnostem efektivního zhodnocení polyurethanového odpadu, který je výsledkem značné produkce tohoto materiálu. Fyzikální (materiálová) recyklace spočívá v rozdrčení či rozkrájení odpadního polyurethanu, který je po slisování (patenty DE 100 019 800; DE 40 402 04; DE 41 31 172) či přidání pojiva (patenty DE 43 06 626; DE 43 06 447; DE 41 04 196; GB 2 245 570) využit v nenáročných aplikacích jako akusticko–izolační či obalový
20 materiál. Druhý způsob fyzikální recyklace zahrnuje rozdrčení odpadního polyurethanu na jemný prášek, který se pak smíchává s panenským polyolem a ve formě suspenze je inkorporován do nového polyurethanového výrobku (patent CN 101 096 426). Obsah drti v polyolu je však omezen na max. 10 až 15 % hmotn..

25 Energetické a surovinové využití polyurethanového odpadu (spalování, pyrolýza či zplyňování) je vhodným řešením zejména pro silně kontaminované polyurethanové odpadní materiály, ale je komplikováno vysokými investičními náklady recyklační linky.

Chemická recyklace polyurethanů zahrnuje rozklad polymerního řetězce na oligomery či monomery působením vhodného chemického činidla (Scheirs, J.: Polymer recycling, John Wiley & Sons, New York, 1998). Takto získané produkty lze opětovně využít pro přípravu nových polyurethanových výrobků v různých aplikačních oblastech. Patentové postupy zmiňují rozklady polyurethanů založené na hydrolýze (patenty US 4 025 559; US 4 339 236), aminolýze (patent EP 1 149 862; Kanaya, K., Takahashi, S., J. Appl. Polym. Sci., 51, 675, 1994) či glykolýze
30 (patenty US 3 983 087; US 4 044 046; US 4 159 972; US 5 300 530; US 5 357 006; US 5 410 008; US 5 556 889; US 5 635 542; US 5 684 054; US 5 691 389; US 5 763 692; US 6 020 386; US 6 069 182; US 6 683 119; US 6 750 260; PV CZ 2007–576). Jako technologicky nej-
35 schůdnější se v současnosti jeví recyklační postupy založené na glykolýze. Nicméně hlavní nevýhoda glykolýzních postupů je omezená aplikovatelnost získaného produktu, recyklovaného polyolu, který je díky svému vysokému hydroxylovému číslu ($> 300 \text{ mg KOH.g}^{-1}$) a relativně nízké funkčnosti (zpravidla kolem dvou) vhodný pouze jako minoritní složka receptory tvrdých polyurethanových pěn. Snahy o větší čistotu produktu a jeho nižší hydroxylové číslo vedly k provádění glykolýzy za rozštěpení fází (split–phase glycolysis“) (US 3 632 530; US 5 691 389).
40 Nicméně z literatury je známé, že pro výrobu nových polyurethanů lze v případě „split–phase“ glykolýzy využít pouze nepolární horní kapalnou fázi, která obvykle tvoří pouze na 40 % hmotn. celkového produktu. Celý recyklační proces je tedy značně neekonomický (Hicks D. A., Hemel C. B., Kirk A. C., Stapelton R. J., Thompson A. R., Proc. SPI Tech. Market. Conf., Chicago, 26. Sept. 1995 pp 279 až 286).

50 V současné době má, vedle důrazu na maximální využití recyklovaných surovin, vzrůstající význam využití přírodních obnovitelných surovin pro průmyslové účely, tedy také v polyurethanové chemii. Rostlinné a živočišné oleje se, v souladu s kontinuálně rostoucími cenami ropy a zvyšujícími se environmentálními požadavky výrob, staly během posledního desetiletí významným surovinovým zdrojem přírodního původu pro řadu průmyslových aplikací. Největšího významu
55 nabývají v současné době modifikace přírodních olejů na polyoly, které lze označit za nově nas-

tupující generaci obnovitelných a ekologicky příznivějších surovin postupně nahrazujících petrochemické polyoly, a to především při přípravě polyurethanů jejich reakcí s isokyanáty. Polyoly odvozené z rostlinných (popř. živočišných) olejů se nazývají přírodními, oleochemickými či olejovými polyoly (Ionescu, M.: Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, Rapra, Shawbury, 2005).

Prakticky nejlevnějším a nejsnadnějším způsobem přípravy olejového polyolu z rostlinného nebo živočišného oleje je hydrolytické štěpení olejů vodou nebo štěpení nízkomolekulárními alkoholy, polyoly případně aminoalkoholy (Ionescu, M.: Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, Rapra, Shawbury, 2005).

Další možnost přípravy olejových polyolů spočívá v dvojstupňové syntéze, kdy v prvním kroku probíhá epoxidace dvojných vazeb nenasycených mastných kyselin a následně se v přítomnosti silně kyselého katalyzátoru provede reakce epoxidové skupiny s vodou, monohydroxyfunkčním alkoholem (např. methanolem) nebo polyolem, např. glycerolem. Při této reakci dochází k otevření epoxidové skupiny (oxiránového cyklu) následovanému tvorbou hydroxylových skupin. Tento mechanismus se nazývá „ring-opening“ a lze jej uskutečnit i reakcí epoxidové skupiny s kyselinou nebo aminem (patenty US 5 380 886; US 6 433 121; US 6 548 609; US 6 573 354; US 6 686 435; WO 2006012344; WO 03029182).

Polyurethany na bázi olejových polyolů vynikají především zlepšenou odolností proti vlhkosti, zvýšenou hydrolytickou stabilitou, odolností proti chemikáliím a UV záření a dále odolností proti povětrnostním podmínkám. Nejperspektivnější oblastí průmyslového využití olejových polyolů se ukazuje příprava polyurethanových pěn (WO 2006116456) zaujímající největší segment trhu polyurethanové chemie, dále lze olejové polyoly aplikovat i při výrobě polyurethanových nátěrových hmot, adheziv, tmelů, lepidel, elastomerů, licích pryskyřic apod. (US 4 546 120; US 6 573 354; US 6 686 435).

Z dosaženého stavu techniky vyplývá, že v současnosti není známa surovina pro výrobu polyurethanů, která by kombinovala výhodné vlastnosti přírodních olejů či olejových polyolů a recyklovaných polyolů připravených z odpadního polyurethanu. Předkládaný vynález kombinuje využití recyklovaných a přírodních obnovitelných surovin, což umožňuje připravit polyoly s nastavitelnými parametry jako je viskozita, funkčnost a hydroxylové číslo. Tyto polyoly jsou pak vhodnou surovinou pro výrobu polyurethanů s širším aplikačním využitím než je tomu u recyklovaných polyolů připravených známými chemolýzními postupy.

Podstata vynálezu

Experimentálně bylo zjištěno, že k rozkladu polyurethanového řetězce lze s výhodou použít bioreagentů z obnovitelných zdrojů, především pak rostlinných a živočišných olejů a jejich derivátů, pokud mají ve své molekule funkční hydroxylové skupiny, které jsou schopny reagovat s urethanovými a močovinovými strukturami přítomnými v polyurethanech. Tyto bioreagenty umožňují chemickou depolymeraci polyurethanů za vzniku produktu, který lze dále použít jako součást surovin pro výrobu nového, lehčeného či kompaktního polyurethanu.

Experimenty překvapivě ukázaly, že zahříváním odpadní polyurethanové pěny s bioreagentem dochází k rychlému rozpouštění pěny a chemické depolymeraci polyurethanového řetězce. Hydroxylové skupiny bioreagentu i přes sterické bránění alifatických řetězců mastných kyselin a sníženou reaktivitu danou přítomností sekundárních hydroxylových funkčních skupin, reagují s urethanovými a močovinovými strukturami v polyurethanu za vzniku produktu, který je tvořený směsí původních (alifatických) polyolů, karbamátových polyolů obsahujících ve svém řetězci triglyceridické, diglyceridické a monoglyceridické strukturní jednotky přírodních olejů a tuků a esteticky vázané mastné kyseliny, a strukturní jednotky jsou vázané urethanovou vazbou na karbamátový derivát isokyanátu původního polyurethanu, nejčastěji polymerního bis(4-isokyanato-

fenyl)metanu (PMDI) či směsi 2,4- a 2,6-diisokyanatotoluenu (TDI), aromatických aminů (v případě, že polyurethan v řetězci obsahuje i disubstituované močovinné struktury) a nezreagovaného bioreagentu.

- 5 Takto získaný produkt je vhodnou surovinou pro výrobu nového polyurethanu. Surovina, připravená s využitím bioreagentů pro rozklad odpadních polyurethanů, má oproti polyolu získanému tradiční glykolýzou výhodu v možnosti jejího širšího aplikačního uplatnění v důsledku nižšího hydroxylového čísla a vyšší funkčnosti. Modifikace finálních vlastností u produktů získaných tradičními chemolyzními postupy, nejčastěji glykolýzou polyurethanů, je obtížná a možná pouze
10 úpravou hydroxylového čísla odstraněním přebytečného reakčního činidla vakuovou destilací, což představuje technologicky a energeticky náročný proces.

- Surovinu získanou podle vynálezu, kterou tvoří výhradně přírodní obnovitelné a recyklované složky, lze k reakci s isokyanáty pro výrobu nového polyurethanového materiálu použít samostatně či ve směsi s panenskými polyoly.
15

- Bioreagenty jsou přírodní oleje či tuky (triglyceridy vyšších mastných kyselin) nebo směsi přírodních olejů či tuků, či jejich deriváty nebo směs derivátů, které obsahují funkční hydroxylové skupiny, a které lze získat z obnovitelných zdrojů fyzikálně-chemickými procesy. Do skupiny
20 bioreagentů patří především rostlinné oleje s funkčními hydroxylovými skupinami (ricinový olej), a dále tzv. olejové polyoly, deriváty rostlinných a živočišných olejů, získané modifikací (chemickou úpravou) rostlinných a živočišných olejů za účelem vytvoření či zvýšení množství hydroxylových skupin v molekule. Termín modifikace přírodních olejů a tuků zahrnuje všechny procesy vedoucí k tvorbě hydroxylovaných esterů přírodních mastných kyselin, především pak
25 procesy epoxidace nenasycených vazeb mastných kyselin (olejů) a následnou hydrolyzu, alkoholýzu, aminolýzu či acidolýzu oxiránového cyklu za vzniku hydroxylových skupin, a dále reesterifikaci olejů – triglyceridů mastných kyselin – vícesytnými alkoholy, především glykoly. Pojem přírodní oleje a tuky zahrnuje rostlinné oleje především řepkový olej, slunečnicový olej, sójový olej, palmový olej, olivový olej, ricinový olej, bodlákový olej, lněný olej, podzemnicový
30 olej, kokosový olej, kořenové oleje, dřevné oleje a další rostlinné oleje, a dále živočišné tuky a oleje především vepřový, hovězí a kostní tuk a oleje z rybího tuku. Rostlinné a živočišné oleje a olejové polyoly jsou dnes již běžně komerčně dostupné.

- Z chemického hlediska je bioreagentem triglycerid, diglycerid, nebo monoglycerid nebo jejich
35 vzájemná směs, kde glycerol tvoří s mastnými kyselinami tři, dvě nebo jednu esterovou vazbu, a kde funkční hydroxylová skupina je i) hydroxylová skupina na glycerolové jednotce, ii) hydroxylová skupina umístěná na hlavním řetězci mastné kyseliny (sekundární hydroxylová skupina), nebo iii) hydroxylová skupina umístěná na postranním řetězci mastné kyseliny (primární nebo sekundární hydroxylová skupina).

- Bioreagentem s funkčními hydroxylovými skupinami je taktéž produkt reesterifikace přírodního oleje nebo tuku a vícesytného alkoholu. Bioreagent pak kromě výše uvedených glyceridických
40 struktur obsahuje i estery mastných kyselin a vícesytného alkoholu a funkční hydroxylové skupiny jsou umístěny i) v řetězci vícesytného alkoholu (primární nebo sekundární hydroxylová skupina), ii) na hlavním řetězci mastné kyseliny (sekundární hydroxylová skupina), nebo iii) na postranním řetězci mastné kyseliny (primární nebo sekundární hydroxylová skupina).
45

- Bioreagent obsahující hydroxylové funkční skupiny je rostlinný nebo živočišný olej, nebo tuk, nebo derivát rostlinného nebo živočišného oleje nebo tuku, nebo jejich vzájemná směs obsahující
50 funkční hydroxylové skupiny. Podle předloženého vynálezu je výhodné, když se jako bioreagentu použije ricinového oleje či olejových polyolů připravených z ricinového oleje, nebo z řepkového oleje, nebo ze sójového oleje, nebo z rybího oleje nebo z jejich vzájemné směsi. Jako bioreagentů lze použít olejové polyoly připravené známými postupy, např. transesterifikací příslušných olejů či otvíráním oxiránového kruhu epoxidovaných olejů vícesytnými alkoholy (s výhodou glykoly).
55

Způsob přípravy suroviny pro výrobu polyurethanů z odpadních polyurethanů je založený na reakci odpadního polyurethanu s bioreagentem obsahujícím funkční hydroxylové skupiny, kterým je rostlinný nebo živočišný olej, nebo tuk, nebo derivát rostlinného nebo živočišného oleje nebo tuku, nebo jejich vzájemná směs obsahující funkční hydroxylové skupiny, přičemž odpadní polyurethan a bioreagent je smíchán v hmotnostním poměru nejméně 10/1 a nejvíce 1/10 a rozklad polyurethanu probíhá při teplotě 150 až 300 °C a za tlaku nejméně 100 kPa a nejvýše 1000 kPa.

Odpadní polyurethany použitelné pro přípravu suroviny jsou technologický nebo reálný polyurethanový odpad či jejich směs, přičemž polyurethanem se rozumí produkt reakce polyisokyanátů a polyesterového, nebo polyéterového, nebo polydienového polyolu. Polyurethany pak mohou obsahovat kromě urethanových skupin i struktury močovinové, allofanátové či biuretové, mohou být lehčené či kompaktní a obsahovat další pomocné složky či aditiva, např. anorganická a organická plniva. Vhodným odpadním polyurethanem jsou především odpadní měkké, polotvrdé a tvrdé pěny na bázi aromatických polyisokyanátů, nejčastěji polymerního bis(4-isokyanatofenyl)metanu (PMDI) či směsi 2,4- a 2,6-diisokyanatotoluenu (TDI).

Příprava suroviny může být s výhodou prováděna tak, že rozklad odpadního polyurethanu je katalyzován přidávkou monoethanolaminu, nebo diethanolaminu, nebo triethanolaminu, nebo hydroxidu sodného, nebo hydroxidu draselného, nebo ethanolátu sodného, nebo ethanolátu draselného, nebo butoxidu titaničitého, nebo isopropoxidu titaničitého, nebo n-propoxidu titaničitého, nebo jejich směsí v libovolném poměru, přičemž katalyzátor je v hmotnostním poměru k polyurethanu 1/500 až 1/10.

Silně bazické katalyzátory způsobují bazickou hydrolyzu bioreagentu, takže dochází k vzájemné rekombinaci jednotlivých molekul bioreagentu, což vede zpravidla k vyšší molekulové hmotnosti a viskozitě produktu.

Celkového snížení energetických nákladů lze dosáhnout vystavením reakční směsi odpadního polyurethanu a bioreagentu účinku elektromagnetického záření o frekvenci v oblasti 1 MHz až 10 GHz při teplotě 150 °C až 300 °C a za tlaku nejméně 100 kPa a nejvýše 1000 kPa.

Z odpadních polyurethanů tak vzniká surovina pro přípravu nových polyurethanů, která se sestává z produktů reakce odpadního polyurethanu s bioreagentem, kterým je rostlinný nebo živočišný olej, nebo tuk, nebo derivát rostlinného nebo živočišného oleje nebo tuku s funkčními hydroxylovými skupinami, nebo jejich vzájemná směs, přičemž produkt reakce odpadního polyurethanu s bioreagentem obsahuje nejméně 80 % hmotn. polyolové složky sestávající se z nejméně 25 % hmotn. alifatických polyolů (i) o molární hmotnosti nejméně 400 a nejvýše 10 000 g/mol a nejvýše 75 % hmotn. karbamátových polyolů (ii) o molární hmotnosti nejméně 300 a nejvýše 5000 g/mol přičemž karbamátové polyoly (ii) ve svém řetězci obsahují triglyceridické (a) nebo diglyceridické (b) nebo monoglyceridické (c) strukturní jednotky přírodních olejů a tuků nebo jejich vzájemnou směs obsahující estericky vázané mastné kyseliny o nejméně 10 a nejvíce 22 uhlících, přičemž jsou strukturní jednotky (a), (b) a (c) vázané urethanovou vazbou na karbamátový derivát isokyanátu původního polyurethanu.

Z výsledků analýz produktů vyplývá, že dané experimentální podmínky a hlavně použití bioreagentu s funkčními hydroxylovými skupinami recyklaci polyurethanů umožňují, a získané kapalné produkty mají výrazně nižší hydroxylové číslo než při použití dipropylenglykolu, což umožňuje jejich využití jako suroviny pro výrobu lehčených i kompaktních polyurethanů. Z porovnání dále vyplývá, že mikrovlnný ohřev reakční směsi s bioreagentem vede k podstatně rychlejšímu rozkladu polyurethanu, což značně snižuje energetickou náročnost celého postupu. Kromě tvrdých polyurethanových pěn lze tak surovinu aplikovat pro přípravu polotvrdých a měkkých pěn, elektroisolačních licích pryskyřic, samorozlivových podlahových systémů, nátěrových hmot či adheziv. Navíc vhodnou volbou bioreagentu lze modifikovat výslednou funkčnost suroviny, její hyd-

roxylové číslo a reaktivitu v závislosti na obsahu primárních a sekundárních hydroxylových funkčních skupin a aminových funkčních skupin, a získat tak surovinu s optimálními parametry dle požadované aplikace.

5

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

10

Ve vsádkovém reaktoru opatřeném hřídelovým míchadlem, teploměrem a přívodem dusíku byla drť měkké polyurethanové pěny na bázi polymerního bis(4-isokyanatofenyl)metanu (PMDI) a polyetherpolyolu o objemové hmotnosti 55 kg/m^3 v množství 20 g smíšená s ricinovým olejem (Sigma-Aldrich) v hmotnostním poměru 1:5 a následně ohřívána v solné lázni za atmosférického tlaku a při 250°C po dobu 2 h. V průběhu této doby byl polyurethan depolymerován na kapalný produkt o hustotě 970 kg/m^3 , hydroxylovém čísle 129 mg KOH/g, čísle kyselosti 2,0 mg KOH/g, jodovém čísle 76 g $\text{I}_2/100 \text{ g}$ a obsahu vody 0,3 % hmotn.. Viskozita produktu při 25°C činila 1250 mPa.s a obsah nezreagovaného pevného zbytku byl 0,1 % hmotn..

Získaný kapalný produkt je surovina pro výrobu polyurethanů, obsahující 99 % hmotn. polyolové složky, která obsahuje alifatický polyetherpolyol o molární hmotnosti 5000 g/mol a karbamátové polyoly o průměrné molární hmotnosti 2100 g/mol obsahující převážně triglyceridové strukturní jednotky ricinového oleje s estericky vázanou kyselinou ricinovou obsahující 18 uhlíků v řetězci, přičemž strukturní jednotky jsou vázány urethanovou vazbou na derivát bis(4-isokyanatofenyl)metanu z původní polyurethanové pěny.

25

Příklad 2

Ve vsádkovém reaktoru opatřeném hřídelovým míchadlem, teploměrem a přívodem dusíku byla drť měkké polyurethanové pěny na bázi polymerního bis(4-isokyanatofenyl)metanu (PMDI) a polyetherpolyolu o objemové hmotnosti 55 kg/m^3 v množství 20 g smíšená s olejovým polyolem na bázi rybiho oleje (Icepil) v hmotnostním poměru 1:1,3 a následně ohřívána v solné lázni za atmosférického tlaku a při 200°C po dobu 2 h. V průběhu této doby byl polyurethan depolymerován na kapalný produkt o hustotě 960 kg/m^3 , hydroxylovém čísle 170 mg KOH/g, čísle kyselosti 1,5 mg KOH/g, jodovém čísle 84 g $\text{I}_2/100 \text{ g}$ a obsahu vody 0,3 % hmotn.. Viskozita produktu při 25°C činila 1550 mPa.s a obsah nezreagovaného pevného zbytku byl 0,3 % hmotn..

35

Získaný kapalný produkt je surovina pro výrobu polyurethanů, obsahující 89 % hmotn. polyolové složky, která obsahuje alifatický polyetherpolyol o molární hmotnosti 5000 g/mol a karbamátové polyoly o průměrné molární hmotnosti 1200 g/mol obsahující převážně diglyceridové a monoglyceridické strukturní jednotky rybiho oleje s estericky vázanými kyselinami obsahující 14 až 22 uhlíků v řetězci, přičemž strukturní jednotky jsou vázány urethanovou vazbou na derivát bis(4-isokyanatofenyl)metanu z původní polyurethanové pěny.

45

Příklad 3

Ve vsádkovém reaktoru opatřeném hřídelovým míchadlem, teploměrem a přívodem dusíku byla drť měkké polyurethanové pěny na bázi polymerního bis(4-isokyanatofenyl)metanu (PMDI) a polyetherpolyolu o objemové hmotnosti 55 kg/m^3 v množství 20 g smíšená s reesterifikovaným olejovým polyolem na bázi řepkového oleje (NOP 330™, Sinpol) v hmotnostním poměru 1:1 a katalyzátorem monoethanolaminem v hmotnostním poměru k PUR pěně 1/100 a následně ohřívána účinkem mikrovlnného záření (MW) o příkonu zdroje 1 kW a frekvenci 915 MHz po dobu 20 min při 220°C a za atmosférického tlaku. V průběhu této doby byl polyurethan kompletně

55

depolymerován na kapalný produkt o hustotě 970 kg/m^3 , hydroxylovém čísle 128 mg KOH/g , čísle kyselosti $1,3 \text{ mg KOH/g}$, jodovém čísle $37 \text{ g I}_2/100 \text{ g}$ a obsahu vody $0,2 \%$ hmotn.. Viskozita produktu při 25°C činila 1720 mPa.s .

- 5 Získaný kapalný produkt je surovina pro výrobu polyurethanů, obsahující 91% hmotn. polyolové složky, která obsahuje alifatický polyetherpolyol o molární hmotnosti 5000 g/mol a karbamátové polyoly o průměrné molární hmotnosti 900 g/mol obsahující převážně monoglyceridické strukturní jednotky řepkového oleje s estericky vázanými mastnými kyselinami obsahující 16 až 18 uhlíků v řetězci, přičemž strukturní jednotky jsou vázané urethanovou vazbou na derivát
- 10 bis(4-isokyanatofenyl)metanu z původní polyurethanové pěny.

Srovnávací příklad I

- 15 Pro porovnání byl proveden rozklad stejné polyurethanové pěny standardní glykolýzou za použití dipropylenglykolu (směs isomerů). Drť stejné polyurethanové pěny na bázi polymerního bis(4-isokyanatofenyl)metanu (PMDI) a polyetherpolyolu o objemové hmotnosti 55 kg/m^3 v množství 20 g smíšená s dipropylenglykolem v hmotnostním poměru $1:1$ a katalyzátorem diethanolaminem v hmotnostním poměru k PUR pění $1/100$ a následně ohřívána v solné lázni za atmosférického
- 20 tlaku a při teplotě 210°C po dobu $2,5 \text{ h}$. V průběhu této doby byl polyurethan zcela glykolyzován na kapalný produkt o hustotě 1060 kg/m^3 , viskozitě 2100 mPa.s (25°C), hydroxylovém čísle 341 mg KOH/g , čísle kyselosti $0,1 \text{ mg.KOH/g}$ a obsahu vody $0,1 \%$ hmotn..

- 25 Získaný kapalný produkt je směs polyolů, kterou lze vzhledem k vysokému hydroxylovému číslu použít jako surovinu pouze pro výrobu tvrdých lehčených polyurethanů.

Dále následuje:

Tabulka porovnávací experimentální podmínky a výsledky analýzy produktů

30

Tabulka

	Příklad 1	Příklad 2	Příklad 3	Srovnávací příklad 1
Reakční činidlo	Ricinový olej	Olejový polyol z rybího oleje (Icepil)	Olejový polyol z řepkového oleje (NOP 330™, Sinpol)	Dipropylen- glykol
Reakční čas	2 h	2 h	20 min	2,5 h
Reakční teplota, °C	250	200	220	210
Hmotnost. poměr PUR pěna/reagent	1/5	1/1,3	1/1	1/1
Způsob ohřevu	kondukcí	kondukcí	mikrovlnným ohřevem	kondukcí
Obsah nezreagované pěny, % hm.	0,1	0,3	0	0
Hustota produktu 25 °C, kg.m ⁻³	970	960	970	1060
Viskozita produktu 25 °C, mPa.s	1 250	1 550	1 720	2 100
Hydroxylové číslo produktu, mg KOH/g	129	170	128	341
Číslo kyselosti produktu, mg KOH/g	2,0	1,5	1,3	0,1
Jodové číslo produktu, g I ₂ /100 g	76	84	37	-*
Obsah vody v produktu, % hm.	0,3	0,3	0,2	0,1

* nestanovováno

5 V příkladech provedení vynálezu byly použity následující analytické metody: Hustota produktu byla stanovena pyknometricky dle ASTM D 4669–93.

Viskozita produktu byla stanovena na rotačním reometru Bohlin Gemini HRnano (Malvern Instruments), geometrie kužel – deska (průměr 40mm).

Hydroxylové číslo produktu bylo stanoveno acetylační metodou dle ISO 2554–1974.

Číslo kyselosti produktu bylo stanoveno dle ASTM D 4662–93.

10 Jodové číslo produktu bylo stanoveno Hanušovou metodou, kdy nejprve dochází k adici bromidu jodného na dvojné vazby mastných kyselin, následně je nezreagovaný bromid jodný reakcí s jodidem draselným převeden na jód, který je stanoven titračně thiosíranem sodným.

Obsah vody v produktu byl určen titrační metodou dle Karl–Fischera.

15 Molární hmotnost složek produktu byla stanovena rozměrově vylučovací chromatografií (SEC) s RI (RIDK 102, ECOM), a UV–vis fotometrickým (LCD 2084, ECOM) detektorem, mobilní fáze: THF (1ml.min⁻¹), kolona: 300 mm x 8 mm PL 1000 Å (Polymer Laboratories), kalibrace: polystyrenové standardy.

Průmyslová využitelnost

20 Surovinu připravenou uvedeným způsobem z odpadních polyurethanů s využitím bioreagentů z obnovitelných zdrojů lze využít samostatně nebo ve směsi s panenskými polyoly pro reakci s polyisokyanátem k výrobě lehčených a kompaktních polyurethanových materiálů v chemickém průmyslu.

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Surovina pro výrobu polyurethanů z odpadních polyurethanů, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se sestává z produktu reakce odpadního polyurethanu s bioreagentem, kterým je rostlinný nebo živočišný olej, nebo tuk, nebo derivát rostlinného nebo živočišného oleje nebo tuku s funkčními hydroxylovými skupinami, nebo jejich vzájemná směs, přičemž produkt reakce odpadního polyurethanu s bioreagentem obsahuje nejméně 80 % hmotn. polyolové složky sestávající z nejméně
10 25 % hmotn. alifatických polyolů (i) o molární hmotnosti nejméně 400 a nejvýše 10 000 g/mol a nejvýše 75 % hmotn. karbamátových polyolů (ii) o molární hmotnosti nejméně 300 a nejvýše 5000 g/mol, přičemž karbamátové polyoly (ii) ve svém řetězci obsahují triglyceridické (a) nebo diglyceridické (b) nebo monoglyceridické (c) strukturní jednotky přírodních olejů a tuků nebo jejich vzájemnou směs obsahující estericky vázané mastné kyseliny o nejméně 10 a nejvíce 22
15 uhlících, přičemž jsou strukturní jednotky (a), (b) a (c) vázané urethanovou vazbou na karbamátový derivát isokyanátu původního polyurethanu.
2. Způsob výroby suroviny pro výrobu polyurethanů z odpadních polyurethanů podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že odpadní polyurethan je smíchán s bioreagentem v hmotnostním
20 poměru nejméně 10/1 a nejvíce 1/10 a rozklad polyurethanu probíhá při teplotě 150 až 300 °C a za tlaku nejméně 100 kPa a nejvýše 1000 kPa.
3. Způsob výroby suroviny pro výrobu polyurethanů z odpadních polyurethanů podle nároku 2, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že odpadní polyurethan je produkt reakce aromatických polyisokyanátů a polyesterového, nebo polyéterového, nebo polydienového polyolu.
- 25 4. Způsob výroby suroviny pro výrobu polyurethanů z odpadních polyurethanů podle nároku 2 nebo 3, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že bioreagentem je ricinový olej nebo olejové polyoly připravené z ricinového oleje nebo z řepkového oleje nebo ze sójového oleje nebo z rybího oleje
30 nebo z jejich vzájemné směsi.
5. Způsob výroby suroviny pro výrobu polyurethanů z odpadních polyurethanů podle nároku 2 nebo 3 nebo 4, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že rozklad polyurethanu je katalyzován přidávkou monoethanolaminu nebo diethanolaminu nebo triethanolaminu nebo hydroxidu sodného nebo
35 hydroxidu draselného nebo ethanolátu sodného nebo ethanolátu draselného nebo butoxidu titaničitého nebo isopropoxidu titaničitého nebo n-propoxidu titaničitého nebo jejich směsí v libovolném poměru, přičemž katalyzátor je v hmotnostním poměru k polyurethanu 1/500 až 1/10.
6. Způsob výroby suroviny pro výrobu polyurethanů z odpadních polyurethanů podle nároku 2 nebo 3 nebo 4 nebo 5, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že teplota 150 až 300 °C je zajišťována pomocí elektromagnetického záření o frekvenci v oblasti 1 MHz až 10 GHz.
- 40

Konec dokumentu
