



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

212668

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 28 01 80
(21) (PV 559-80)

(40) Zverejnené 31 08 81

(45) Vydané 15 10 84

(51) Int. Cl.³

C 08 G 18/12
C 08 G 18/14

(75)
Autor vynálezu

KOPÁL PAVEL ing. CSc., TURČÁNY JOZEF ing., PARTIZÁNSKE,
STREŠINKA JOZEF ing. CSc., MOKRÝ JOZEF ing., MALČOVSKÝ EUGEN ing.,
PRIEVIDZA

(54) Spôsob výroby polyuretánov

Prihláška vynálezu o názve "Spôsob výroby polyuretánov" sa týka výroby polyuretánov, najmä pružných integrálnych pien z diizokyanátov a/alebo polyizokyanátov a polyolové komponenty a prímеси potrebných pre tvorbu polyuretánov, ktorá sa uskutočňuje tak, že polyolovou komponentou je polyester-polyol vyrobený z kyseliny adipovej, dvoj- a viacmocných alkoholov a polyuretánového odpadu v množstve 2,5 až 30 % hmot. na východiskové suroviny, pričom polyesterifikácia prebieha súčasne s rozkladom polyuretánového odpadu pri teplote 160 až 220°.

Vynález rieši spôsob výroby polyuretánov, najmä pružnej integrálnej polyuretánovej peny, za použitia produktu rozkladu polyuretánového odpadu.

Doteraz známe postupy na prípravu polyuretánov, najmä postupy na prípravu polyuretánov s integrálnym povrchom (napr. franc. pat. spis č. 1 486 246, belg. pat. spis č. 766 719, USA pat. spisy č. 3 251 787, 3 251 788 a 3 468 991) vychádzajú pri ich syntéze z polyesterpolyolov a/alebo polyesterpolyolov, ktoré sa pripravili bežnými technologickými postupmi. Pri výrobe niektorých druhov polyuretánov vzniká značné množstvo nevratného odpadu, ktorý sa v niektorých prípadoch pohybuje až do 15 % základného reakčného materiálu. Sú to najmä pretoky vo formách, materiál z nástrekových kanálikov, zo skúšok zmiešavacieho pomeru, z vadných výrobkov apod.

Spracovanie takto vzniklých odpadov je iba čiastočné, a to na rôzne výplne v stavebníctve, prísady do asfaltov, alebo ako prímes do tvrdých polyuretánových pien. V známych aplikáciách sa odpad z polyuretánov používa len ako menej hodnotný materiál a navyše, keď sa pridáva vo forme drte do tvrdých polyuretánových pien, musí sa výroba uskutočňovať diskontinuálne. Polyuretánový odpad sa nedoporučuje na spaľovanie, nakoľko zanecháva rošty a splodiny horenia sú jedovaté plyny. Neosvedčilo sa ani pridávanie granulátu z polyuretánových odpadov do iných plástov a ich následné spracovanie strekolisovaním, nakoľko veľké množstvo plynov v polyuretánových penách poskytuje deformované a porovité výlisky.

Využitie polyuretánového odpadu na polyuretánové výrobky popisuje napríklad USA patent 922 306, ktorý doporučuje rozomlieť polyuretánový odpad na veľmi jemný prášok, ktorý sa potom pridáva do polyolovej a/alebo izokyanátovej zložky.

Chemickú premenu polyuretánového odpadu popisujú mnohé postupy (USA pat. spis č. 3 622 530, 2 937 151, 3 738 976). Obvykle sa doporučuje postup regenerácie polyuretánového odpadu tepelným spracovaním v zmesi alifatických nízkomolekulárnych diolov, prípadne v kombinácii s dialkylamínmi. Hoci sa popisuje použitie získaného produktu ako polyolovej komponenty do polyuretánových pien, v praxi sa tento postup nevelmi osvedčuje pre príliš vysoký obsah voľných hydroxylových skupín v regenerovanej kvapaline.

Podľa tohoto vynálezu sa spôsob výroby polyuretánov z diizokyanátov a/alebo polyizokyanátov a polyolové komponenty a prímеси potrebných pre tvorbu polyuretánov uskutočňuje tak, že polyolovou komponentou je polyesterpolyol vyrobený z kyseliny adipovej, dvoj- a viacmocných alkoholov a polyuretánového odpadu v množstve 2,5 až 30 % hmot., s výhodou 5 až 20 % hmot. na východiskové suroviny, pričom polyesterifikácia prebieha súčasne s rozkladom polyuretánového odpadu pri teplote 160 až 220 °C.

Popísaný spôsob umožňuje prípravu polyuretánov, najmä pružných integrálnych polyuretánových pien z komponent, ktoré obsahujú spracovaný polyuretánový odpad. Tento odpad sa môže spracovávať na vhodnú surovinu za zvýšenej teploty, prípadne za prítomnosti katalyzátorov a/alebo zlučéní, ktoré ovplyvňujú rozpad makromolekulovej zlučéniny. Získaný produkt sa môže pridávať do polyéterpolyolov, polyesterpolyolov alebo ich zmesí vo vhodnej koncentrácii. Výhodné je, ak sa odpad spracuje takým spôsobom, aby mohol byť priamo použitý pre prípravu polyolovej komponenty. Z tohoto hľadiska sa javí najvýhodnejší postup, pri ktorom sa polyuretánový odpad rozkladá priamo v procese prípravy polyesterpolyolu.

Polyolový komponent, obsahujúci produkt rozkladu, môže byť použitý pri príprave polyuretánu priamo alebo vo forme predpolyméru, prípadne súčasne v oboch komponentoch. V niektorých prípadoch možno použiť produkt rozkladu priamo, najmä pri príprave predpolyméru.

Obsah produktu rozkladu odpadného polyuretánu v pripravovanom polyuretáne závisí od jeho použitia a požiadavok na kvalitu produktu.

Niektoré ukážky aplikácie tohto vynálezu vidno z nasledovných príkladov:

P r í k l a d 1

Do štvorhrdlej banky sa navážia 400 g kyseliny adipovej, 185 g monetylénglykolu, 50 g polyuretánovej drte (možno ju však pridať aj neskôr, počas prípravy polyesterpolyolu), 0,2 g oktoátu olovnatého a 35 g xylénu. Zmes sa postupne vyhrieva na teplotu 220 °C. Reakčná voda sa odstraňuje azeotropickou destiláciou s xylénom. Po dosiahnutí čísla kyslosti polyesterpolyolu pod 1 mg KOH/g sa podstatná časť xylénu odstráni prefukovaním dusíkom, zvyšok sa odstráni vákuovou destiláciou. Reakčná doba rozpúšťania odpadu a polyesterifikácie je 5 hodín. Odstraňovanie xylénu trvá 90 minút. Získa sa číry, slabožltý polyesterpolyol s číslom kyslosti 0,6 mg KOH/g, hydroxylovým číslom 59 mg KOH/g a s obsahom vody 0,05 % hmot.

78 hmot. d. takto pripraveného polyesterpolyolu sa zohreje na teplotu 70 °C a vleje sa za miešania do 100 hmot. d. 60 °C teplého 4,4'-difenylnmetándiizokyanátu. Získa sa tak predpolymér s obsahom 16,4 % voľných NCO skupín (Komponenta A).

Ďalších 138 hmot. d. takto získaného polyesterpolyolu sa zmieša s 24 hmot. d. čiastočne rozvetveného polyesterpolyolu pripraveného z kyseliny adipovej, diolu a triolu charakterizovaného OH číslom 50 mg KOH/g a mol. hmot. 2 700,30 hmot. dielmi 1,4-butándiolu, 1,00 hmot. d. trietyléndiamínu, 0,8 hmot. d. vody a 1,4 hmot. d. minerálneho oleja (Komponenta B).

Obe komponenty sa vyhrejú na teplotu 50 °C. Zmiešajú sa v pomere A : B = 100:80 a zmes sa naleje do naseparovanej a vyhriatej formy. Náväzka sa volí tak, aby vzniklá polyuretánová pena mala objemovú hmotnosť 600 kg/m³. Získa sa materiál nasledovných fyzikálne-mechanických vlastností:

Modul 100	2,47 MPa
Pevnosť v tahu	7,98 MPa
Ťažnosť	480 %
Tvrdosť	60 ShA
Odolnosť voči odieraniu	30 mg
Pevnosť v ďalšom trhaní	23,30 N/mm

P r í k l a d 2

Do sulfonačnej banky sa navážia 500 g kyseliny adipovej, 127 g monoetylénglykolu, 155 g 1,4-butylénglykolu, 0,2 g tetrabutyltitanátu a 40 g xylénu. Zmes sa postupne vyhrieva na 220 °C. Reakciou vznikajúca voda sa odstraňuje azeotropickou destiláciou s xylénom. Po dosiahnutí čísla kyslosti polyesteralkoholu 1 mg KOH/g pridá sa do reakčnej násady 60 g polyuretánovej drte a pokračuje sa v polyesterifikácii, až kým vznikne homogénna zmes. Po odstávaní xylénu sa získa číry, slabožltý polyesterpolyol, obohatený o zlúčeniny s uretánovou väzbou, nasledovných vlastností:

Hydroxylové číslo	60 mg KOH/g
Obsah vody	0,06 % hmot.
Číslo kyslosti	0,6 mg KOH/g

Takto získaný polyesterpolyol sa použil na prípravu polyuretánových integrálnych pien.

Komponenta A sa pripraví zo 100 hmot. d. 4, 4'-difenylnmetándiizokyanátu, vyhriateho na 70 °C, do ktorého sa vleje za miešania 75 hmot. d. polyesteralkoholu o OH čísle 56 mg KOH/g a mol. hmotnosti 2 000.

Komponenta B sa pripraví zo 150 hmot. d. polyesterpolyolu, ktorého príprava je popísaná vyššie, z 24 hmot. d. dietylénglykolu, 6 hmot. d. monoetylénglykolu, 1,00 hmot. d. trietyléndiamínu, 0,8 hmot. d. vody, homogenizáciou zložiek miešaním.

Obe komponenty sa vyhrejú na teplotu 50 °C a zhomogenizujú miešaním v pomere odpovedajúcom zákonom stechiometrie medzi NCO skupinami komponenty A a aktívnym vodíkom komponenty B. Po 15 s miešania sa zmes naleje do naseparovanej a vyhriatej formy tak, aby vzniklá polyuretánová pena mala objemovú hmotnosť 600 kg/m³. Získa sa materiál nasledovných fyzikálno-mechanických vlastností:

Modul 100	2,55 MPa
Pevnosť v ťahu	6,92 MPa
Ťažnosť	470 %
Odolnosť voči odieraniu	50 mg
Tvrdosť	62 ShA
Pevnosť v ďalšom trhaní	24,6 N/mm

Pr í k l a d 3

(Násada - kyselina adipová odpad po hodine zohrievania pridať butándiol, katalyzátor a xylén).

Do štvorhrdlej sulfonačnej banky sa naváži 450 g kyseliny adipovej a 50 g polyuretánovej drte. Reakčná zmes sa hodinu vyhrieva na teplotu 200 °C. Po hodine sa pridá 207 g monoetylenglykolu, 0,1 g tetrabutyltitanátu, 0,1 g oktoátu olovnatého a 40 g xylénu. Zmes sa postupne vyhrieva na 220 °C. Reakčná voda sa odstraňuje azeotropickou destiláciou s xylénom. Po dosiahnutí čísla kyslosti polyesterpolyolu pod 1 mg KOH/g sa podstatná časť xylénu odstráni prefukovaním dusíkom. Zbytok sa odstráni prefukovaním dusíkom. Po päť hodinovej polyesterifikácii a hodinovej vákuovej destilácii získa sa číry slabožltý polyesteralkohol s číslom kyslosti 0,7 mg KOH/g, hydroxylovým číslom 57,5 mg KOH/g a obsahom vody 0,07 % hmotnostných.

Takto získaný polyesterpolyol sa použije na prípravu komponent pre polyuretány.

Komponent A

76 g polyesterpolyolu, pripraveného vyššie popísaným spôsobom, sa vyhreje na teplotu 75 °C a vleje za miešania do 100 g 60 °C teplého 4,4'-difenylmetándiizokyanátu. Získa sa tak predpolymér s obsahom 16,52 % voľných NCO skupín.

Komponent B

- 140 g polyesterpolyolu pripraveného podľa príkladu 3
- 25 g polyesteralkoholu pripraveného z kyseliny adipovej, diolu a triolu charakterizovaného OH číslom 51 mg KOH/g
- 30 g 1,4-butándiolu
- 1,00 g kryštalického trietyléndiaminu
- 0,85 g vody
- 1,50 g ložiskový olej B-2

Uvedné zložky po navážení a zhomogenizovaní miešaním sa vyhrejú na teplotu 50 °C.

Obe komponenty po vytemperovaní na teplotu 55 °C sa zhomogenizujú miešaním podľa stechiometrických zákonov medzi NCO skupinami komponenty A a aktívnym vodíkom komponenty B. Po 10 s homogenizácii sa reakčná zmes naleje do naseparovanej formy vyhriatej na teplotu 50 °C. Doba formovania materiálu 5 minút. Získaný materiál mal nasledovné fyzikálne-mechanické vlastnosti:

Objem. hmotnosť	620 kg/m ³
Pevnosť tahu	6,80 MPa
Modul 100	2,43 MPa
Ťažnosť	455 %
Odolnosť voči odieraniu	56 mg
Tvrdosť	64 ShA
Pevnosť v ďalšom trhaní	23,4 N/mm

P r í k l a d 4

(Násada - odpad a dioly, po hodine kyselina adipová, xylén, katalyzátory).

Do štvorhrdlej sulfonačnej banky sa navážia 50 g polyuretánovej drte, 125 g monoetylén-glykolu, 150 g 1,4-butylénglykolu. Zmes sa hodinu vyhrieva na teplotu 220 °C pod spätným chladičom. Po uplynutí tejto doby sa do reakčnej zmesi pridá 500 g kyseliny adipovej, 0,25 g tetrabutyltitanátu a 50 g xylénu.

Polyesterifikácia prebieha 5 hodín pri teplote 220 °C. Reakciou uvoľňujúca sa voda je odvádzaná azeotropickou destiláciou s xylénom. Zbytky xylénu sa odstánia vákuovou destiláciou. Získa sa číry polyesterpolyol slabožltej farby s nasledovnými parametrami:

Hydroxylové číslo	58,5 mg KOH/g
Obsah vody	0,05 % hmot.
Číslo kyslosti	0,05 mg KOH/g
Viskozita pri 75 °C	1,250 Pas

80 g takto pripraveného polyesteru sa za teploty 70 °C zmieša so 100 g 4,4'-difenyl-metándiizokyanátu. Získa sa tak predpolymér s obsahom 16,2 % volných NCO skupín (Zložka A). B zložka sa pripraví zhomogenizovaním.

- 138 g polyesteralkoholu pripraveného podľa vyššie uvedeného postupu
- 25 g čiastočne rozvetveného polyesterpolyolu pripraveného z kyseliny adipovej, diolu a triolu o hydroxylovom čísle 55 mg KOH/g
- 30 g 1,4-butylénglykolu
- 1,2 g trietyléndiamínu
- 1,0 g vody

Obe komponenty sa vyteperujú na teplotu 45 °C a zhomogenizujú miešaním v pomere odpo-vedajúcom zákonom stochiometrie. Zmes sa neleje do naseparovanej a vyhriatej formy. Doba formovania materiálu je 5 minút. Získaná polyuretánová pena mala následovne fyzikálno-me-chanické hodnoty:

Objem. hmotnosť	590 kg/m ³
Modul - 100	2,52 MPa
Pevnosť	6,92 MPa
Ťažnosť	390 %
Pevnosť v ďalšom trhaní	25,2 N/mm
Odolnosť voči odieraniu	62 mg

P r í k l a d 5

Polyol obsahujúci uretánové skupiny sa pripraví zahrievaním zmesi 400 g polypropylén-glykolu s hydroxylovým číslom 56 mg KOH/g, 74 g 1,4-butándiolu a 40 g polyuretánovej drte pri teplote 150 °C počas 2 hodín. Potom sa pridá 2,5 g trietyléndiamínu, 2 g vody a 3,5 g minerálneho oleja a získa sa polyolová komponenta B. Pružná integrálna polyuretánová pena sa pripraví z 80 g tejto komponenty a 100 g predpolyméru, ktorý má 16,4 % hmot. volných NCO skupín a je popísaný v príklade 1. Pena o obj. hmotnosti 600 kg/m³ má tieto fyzikálno-mechanické vlastnosti:

Pevnosť v tahu	7,68 MPa
Modul - 100	2,5 MPa
Ťažnosť	470 %
Tvrdosť	63 ShA
Odolnosť voči oderaniu	30 mg
Pevnosť v ďalšom trhaní	22,1 N/mm

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby polyuretánov z diizokyanátov a/alebo polyizokyanátov a polyolovej komponenty a prímiesí potrebných pre tvorbu polyuretánov, vyznačujúci sa tým, že polyolovou komponentou je polyesterpolyol vyrobený z kyseliny adipovej, dvoj- a viacmocných alkoholov a polyuretánového odpadu v množstve 2,5 až 30 % hmot., s výhodou 5 až 20 % hmot. na výcho- diskové suroviny, pričom polyesterifikácia prebieha súčasne s rozkladom polyuretánového odpadu pri teplote 160 až 220 °C.