

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

240326
(11) (B1)

(22) Prihlášené 06 09 84
(21) (PV 6694-84)

(40) Zverejnené 13 06 85

(45) Vydané 15 06 87

(51) Int. Cl.⁴
C 08 G 18/22
C 08 G 18/14
C 08 L 75/04

(75)
Autor vynálezu

STŘEŠINKA JOZEF ing. CSc.; MOKRÝ JOZEF ing. CSc.;
MALČOVSKÝ EUGEN ing. CSc., PRIEVIDZA;
MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., člen korešpondent SAV, NOVÁKY;
PALIČKOVÁ JINDRA ing., BŘECLAV; ZERŽÁN ERVIN ing., KŘETÍN;
PETRJÁNOŠ LUDEK ing., BŘECLAV

(54) Spôsob výroby polyuretánov

1

2

Vynález popisuje spôsob výroby polyuretánov, hlavne polyuretánových pien reakciou polyolov s di- až polyizokyanátmi za prítomnosti katalyzátorov, stabilizátorov, retardérov horenia, prípadne iných pomocných látok. Príprava polyuretánov sa uskutočňuje za prítomnosti katalyzátora na báze kyslíkatých zlúčenín mangánu a/alebo kobaltu a/alebo železa a/alebo niklu v množstve 0,001 až 0,5 % hmot. kovu na polyol za prítomnosti kyslíkatých a/alebo dusíkatých komplexotvorných zlúčenín v množstve 0,01 až 5 % hmot. na polyol.

Vynález popisuje spôsob výroby polyuretánov, hlavne polyuretánových pien reakciou polyolov s di- až polyizokyanátmi za prítomnosti zmesi katalyzátorov na báze kovov VII.b a VIII. skupiny periodickej tabuľky.

Polyuretánové peny sa vyrábajú reakciou aromatických alebo cykloalifatických izokyanátov s počtom funkčných skupín v molekule väčším ako 1, so zlúčeninami obsahujúcimi viac ako 1 aktívny vodík v molekule, za prítomnosti katalyzátora, nadúvadla, stabilizátora, emulgátora, retardéra horenia, prípadne ďalších prísad. Možno ich pripravovať jednodupňovým alebo predpolymérnym spôsobom. Ako izokyanáty sa môžu použiť mnohé zlúčeniny obsahujúce —NCO skupiny, predovšetkým však prichádzajú do úvahy surový 4,4'-difenylmetándiizokyanát alebo toluéndiizokyanát. Druhú hlavnú zložku tvorí polyolový komponent, ktorý obsahuje zlúčeninu s aktívnym vodíkom, napr. polyéterpolyol alebo polyesterpolyol, prípadne ich zmesi a pomocné látky pre prípravu polyuretánov. V praxi sa najčastejšie používajú polyéterpolyoly a polyesterpolyoly.

Do úvahy prichádzajúce polyesterpolyoly sú zvyčajne produkty na báze dikarboxylových kyselín alebo ich anhydridov s dvojnásobnými alebo viacnásobnými alkoholmi. Na ich prípravu je vhodná kyselina adipová, ďalej to môžu byť kyseliny: oxálová, malónová, jantárová, glutárová, pimelová, korková alebo azelainová; nenasytené dikarboxylové kyseliny, ako maleinová, fumarová, itakónová alebo anhydridy, ako ftalanhydrid a maleinanhydrid. Z alkoholov prichádzajú do úvahy etylénglykol, dietylénglykol, trietylénglykol, propylénglykol, dipropylénglykol až polypropylénglykol, butylénglykoly alebo polybutylénglykoly. Z viacsýtnych alkoholov sú to napr. glycerol, hexántriol, butántriol, trimetylolpropán, trimetyloletán, pentaerytritol, manit alebo sorbit a ďalšie.

Polyéterpolyoly, ktoré možno použiť samotné alebo v zmesi s polyesterpolyolmi, sú produkty reakcie viacsýtnych alkoholov, polykarboxylových kyselín alebo viacsýtnych zlúčenín fenolu s nízkomolekulárnou 1,2-epoxyzlúčeninou. Ako príklad nízkomolekulárných 1,2-epoxyzlúčenín možno uviesť etylénoxid, propylénoxid, butylénoxid, izobutylénoxid, 2,3-epoxyhexán, trietyl-2,3-epoxyoktán, epichlórhydrín, epibromhydrín, styrenoxid, glycidyléter apod. Ako epoxidy používané na prípravu polyéterpolyolov prichádzajú najčastejšie do úvahy zlúčeniny, ktoré vznikajú substitúciou uhľovodíkov, éterov, sulfidov, sulfónov, alebo esterov monoepoxyskupinou a ktoré obsahujú najviac 18 atómov uhlíka v molekule. Na prípravu mäkkej a tvrdej polyureténovej peny sa predovšetkým používajú nízkomolekulárne alkylénoksidy. Ďalej to môžu byť polyesteramidy alebo ich zmesi s polyesterami pripravenými známym spôsobom z viacsýtnych ky-

selín, alkoholov, prípadne amínov, ďalej polytioétery (NSR pat. 1 105 156) alebo polyacetály (NSR pat. 1 039 744 a 1 045 095).

Východiskové suroviny na výrobu polyolov na polyuretány sú komerčnými produktami značnej čistoty a ešte navyše sa získané polyoly veľmi starostlivo čistia od alkalických katalyzátorov, ktorých nie je v polyéterpolyoloch spravidla viac ako $1 \cdot 10^{-3}$ perc. (10 ppm). Z technickoekonomických dôvodov sa využívajú i ďalšie dostupné zdroje, v mnohých prípadoch druhotné suroviny. Sú známe postupy prípravy polyuretánov z polyesterpolyolov na báze vedľajších produktov, či druhotných surovín, kde sa ako kyselinová zložka používajú destilačné zvyšky z výroby dimetyltereftalátu alebo kyseliny tereftalovej (čs. AO 229 504 a AO č. 229 503) a zvyšky z výroby cyklohexanónu oxidáciou cyklohexánu (čs. aut. osvedčenie 233 472). V týchto destilačných zvyškoch sa koncentrujú zlúčeniny kovov, najmä kobaltu, mangánu a železa, prípadne stopové množstvá vápnika, horčíka, bária a kremíka dodávané ako katalyzátory, prípadne spolu s katalyzátormi do predchádzajúcich technologických stupňov výroby dimetyltereftalátu, resp. cyklohexanónu. Tieto prímеси prechádzajú v procese polyesterifikácie a/alebo reesterifikácie do konečného produktu.

Na vlastnosti polyuretánových pien má značný vplyv druh a množstvo pomocných látok, medzi ktoré patria aktivátory, stabilizátory, emulgátory, nadúvadlá, plnidlá a podobne.

Ako aktivátor možno použiť viaceré známe zlúčeniny (Saunders J. H., Frisch K. C.: Polyurethanes; ruské vydanie Chimija polyuretanov, Izdatel'stvo „Chimija“, Moskva 1968), najmä však terciárne amíny, ako N,N'-dimetylcyklohexylamín, dimetyletanolamín, trietyléndiamín, dimetylanilín, pyridín, etylmorfolín, chinolín apod., ďalej organokovové zlúčeniny, ako dibutylcín dilaurát, n-butylcín trichlorid, trimetylcín hydroxid, dimetylcín dichlorid, octan ortuťnatý, soli antimónu, bizmutu apod. Pri používaní vedľajších produktov, resp. druhotných surovín, najmä pri príprave spomínaných polyesterpolyolov, prichádza do úvahy katalytický vplyv prítomných kovov, najmä soli mangánu, kobaltu, molybdénu, železa, prípadne iných kovov. Účinok katalyzátorov sa často správnu voľbou množstiev zvýši, pričom dochádza k synergickému účinku, najmä pri použití solí cínu a terciárnych amínov. Vhodnou voľbou koncentrácie, druhu a vzájomného pomeru katalyzátorov možno ovplyvniť nielen priebeh reakcie hydroxylovej skupiny s izokyanátom, ale aj tvorbu a vlastnosti peny. Tak pri príprave polyuretánových pien sa používa katalytický systém, ktorý pozostáva zo solí mangánu, železa, kobaltu, prípadne niklu spolu so zlúčeninami cínu (NSR pat. 1 193 244).

Avšak, na rozdiel od uvedených údajov, ako sme zistili, prítomnosť zlúčenín Mn, Fe, Co a Ni v polyesterpolyole alebo v jeho zmesiach spôsobuje pri príprave polyuretánových pien, že časy prípravy polyuretánov, najmä čas zasychania peny, je veľmi rýchly, v dôsledku čoho je nedostatočná zatekavosť polyuretánovej peny a pre výrobu mnohých výrobkov nemožno takýto systém použiť.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby polyuretánov, hlavne polyuretánových pien, reakciou polyolového komponentu obsahujúceho zlúčeninu aspoň s dvomi aktívnymi vodíkmi a di- až polyizokyanátom za prítomnosti katalyzátorov, stabilizátorov a iných pomocných látok uskutočňuje tak, že sa použije katalyzátor na báze kyslíkatých zlúčenín mangánu a/alebo kobaltu a/alebo železa a/alebo niklu v množstve 0,001 až 0,5 % hmot. kovu na polyol za prítomnosti kyslíkatých a/alebo dusíkatých komplexotvorných zlúčenín v množstve 0,01 až 5 % hmot., s výhodou 0,1 až 3 % hmot. na polyol.

Výhodou spôsobu prípravy polyuretánov, predovšetkým polyuretánových pien, podľa tohto vynálezu je skutočnosť, že účinkom uvedeného katalytického systému sa pripraví pena vysokej kvality, veľmi dobrých fyzikálno-mechanických vlastností, s predĺženou dobou gélovania a dobrou zatekavosťou. Zvlášť výhodný je podľa tohto spôsobu vynálezu postup prípravy polyuretánov z takých polyolov, najmä polyesterpolyolov, v ktorých sú už organokovové zlúčeniny kobaltu, mangánu, železa, niklu a prípadne ďalších kovov prítomné.

Takéto polyesterpolyoly sa pripravujú z druhotných surovín, napr. zvyškov z výroby dimetyltereftalátu a/alebo kyseliny tereftálovej [čs. aut. osvedčenie č. 218 170] alebo zo zvyškov z výroby cyklohexanónu oxidáciou cyklohexánu [čs. aut. osvedčenie 299 429], do ktorých predmetné organozlúčeniny kovov prichádzajú z predchádzajúcich technologických stupňov. Pri použití bežných katalyzátorov sú charakteristické časy penenia veľmi rýchle, pričom doba rastu peny je totožná s časom straty lepivosti. Znižovanie množstva katalyzátora je možné len do určitého stupňa, potom už dochádza k zhoršeniu kvality peny. Pena vysokej kvality s podstatne predĺženou dobou gélovania sa pripraví za prítomnosti terciárneho amínu s organozlúčeninami kovov VII.b a/alebo VIII. skupiny periodického systému prvkov v kombinácii s dikarboxylovými kyselinami, derivátmi beta-diketónov, heterocyklickými dusíkatými zlúčeninami, alkyloctovou kyselinou apod. Medzi takéto zlúčeniny patrí napríklad benzoylacetón, alizarín, alfa-nitrózo-beta-naftol, difenyltiokarbazon, cyklopentadién, diacetyldioxím, acetylacetón, acetonylacetón, N-metylimidazol, 2-etylimidazol, 2,4-dimetylimidazol a iné. Je len pochopiteľné, že uvedený katalytický

systém možno kombinovať so známymi katalyzátormi, napr. terc. amínmi, zlúčeninami cínu ap.

Ako izokyanátová zložka v tomto vynáleze prichádzajú do úvahy mnohé organické diizokyanáty až polyizokyanáty, napríklad arylpolyizokyanáty, benzénového alebo naphalénového radu, ktoré sú reaktívnejšie a menej toxické ako alifatické zlúčeniny. Príklady pre tieto zlúčeniny sú: 2,4-toluéndiizokyanát, 2,6-toluéndiizokyanát a ich zmesi, fenyldiizokyanát, alfa-naftyldiizokyanát, 4-toluéndiizokyanát, metylén-bis-(4-fenyldiizokyanát), 3'-ditoluén-4,4'-diizokyanát, 2,4-dichlórfenyldiizokyanát, hexametyléndiizokyanát, 4,4'-difenylnmetándiizokyanát, 4,4'-difenylpropándiizokyanát, ďalej polymetylén- a polyfenylizokyanát alebo ich zmesi. Vysokomolekulárne diizokyanáty sú kvalitné produkty reakcie diizokyanátov s polyhydroxylzlučeninami alebo polamínmi. Okrem toho sa môžu použiť polyizotiokyanáty alebo zmesi polyizokyanátov. Rovnako sa môžu použiť technické nečistené alebo surové polyizokyanáty, napr. surový 4,4'-metándifenyldiizokyanát.

V niektorých prípadoch je vhodné ako izokyanátový komponent použiť predpolymér, produkt po čiastočnom zreagovaní polyesterpolyolu alebo jeho zmesi s diizokyanátmi. Voľba druhu použitého diizokyanátu závisí od vlastností východiskových surovín a požadovaných vlastností produktu.

Postupom podľa tohto vynálezu sa môžu kovy mangán, železo, kobalt alebo nikel používať vo forme kovových solí v jednom mocenstve, prípadne zmesi ich mocenstiev. S výhodou sa môžu použiť dvojmocné soli kovov: Fe^{+3} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} alebo Mn^{+2} . Môžu sa aplikovať samostatne alebo v kombinácii a v zmesi s kovmi, resp. soľami kovov rôzneho mocenstva napr. Fe^{+3} , Fe^{+2} . Práve tak sa môžu použiť kovy a ich soli, ktoré sú uvedeným rovnocenné.

Anionová zložka kovových mydiel môže byť jednoducho formulovaná ako $\text{R}^{''}(\text{COO}^-)_n$, pričom $\text{R}^{''}$ znamená zvyšok alifatického uhľovodíka alebo cykloalifatického uhľovodíka, ako alkyl-, alkenyl- alebo odpovedajúce cykloalifatické zvyšky s menej ako 20 atómami uhlíka. Ďalej to môže byť arylový zvyšok ako fenyln-, substituovaný fenylový alebo naftyllový zvyšok, ako aj benzyl-, styryl-, cínamylový zvyšok, prípadne toluyln-, xyryln-, naftenyl-, apod., n môže znamenať 1, 2, 3. Typické príklady, z ktorých sa môžu mydlá pripraviť sú kyseliny: octová, propiónová, maslová, kaprónová, kaprylová, stearová alebo olejová, ďalej kyselina nafténová, tálový olej a iné známe zmesi kyselín. Typické mydlá, ktoré v praxi nachádzajú najviac použitie, sú železo (III) stearát, mangán (II) stearát, kobalt (II) stearát, kobalt (II) naftenát, železo (III) linoleát, mangán (II) linoleát, železo (II) stearát alebo nikelstearát. Ako kom-

plexotvorné a/alebo chelatotvorné zlúčeniny možno použiť hlavne také zlúčeniny, ktoré majú na svojom atóme, napr. kyslík, dusík, síra, fosfor apod. voľný elektrónový pár alebo obsahujú v molekule aspoň dve dvojité väzby. Vznikom väzby medzi kovom a nekovom vytvorí sa koordinačná zlúčenina komplex alebo chelát, ktorá má odlišné účinky na tvorbu polyuretánov ako samotné kovy. Terciárny amín v kombinácii s koordinačnou zlúčeninou vytvorí katalytický systém s výbornými účinkami na tvorbu peny.

Použitie komplexných katalyzátorov podľa tohto vynálezu má veľký význam pri aplikácii peny s požiadavkou na vysokú adhéziu peny ku konštrukčným materiálom, napr. pri výrobe chladiacích zariadení, vyplňovaní dutých priestorov v stavebníctve ap. Podstatné predĺženie reakčných časov, napr. dosiahnutie značného rozdielu medzi časom lepenia a ukončením rastu peny v žiadnom prípade nezhoršuje fyzikálno-mechanické vlastnosti peny, prípadne kvalitu povrchu. Ďalšie podrobnosti, ktoré bližšie ukazujú na pozitívny vplyv katalytického systému, priebeh tvorby a vlastnosti peny sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Tvrdá polyuretánová pena sa pripraví zmiešaním polyolovej komponenty pozostávajúcej zo 100 g polyéterpolyolu Slovaprop T-450 (hydroxylové číslo 450 mg KOH/g, číslo kyslosti 0,2 mg KOH/g, viskozita pri 25 °C 2,5 Pas), 2 g silikónového stabilizátora Tegostab B 1903, 1,5 g zmesného aktivátora trietylamínu s oktoátom cínatým (10 ku 1), 1,0 g naftenátu kobaltnatého a 40 g trichlórfuórmetánu (Freón-11) so 120 g surového 4,4'-metándifenyldiizokyanátu (Desmodur 44V). Pena má rovnomernú štruktúru a charakteristické časy penenia: štartovací čas 16 s; čas rastu peny 45 s a čas straty lepidivosti 48 s.

Príklad 2

Na prípravu tvrdej polyuretánovej peny sa použije receptúra podľa príkladu 1, ale s tým rozdielom, že do polyolového komponentu sa navyše pridá 1,2 g N-metylimidazolu. Pena pri nezmenenej štruktúre má podstatne predĺžené charakteristické časy penenia: štartovací čas 24 s; čas rastu peny 100 s; strata lepidivosti 120 s.

Príklad 3

Na prípravu tvrdej polyuretánovej peny sa použije polyesterpolyol pripravený reesterifikáciou destilačných zvyškov z výroby dimetyltereftalátu dietylenglykolom a pentaerytritolom v hmotnostnom pomere 7,5 ku 7 ku 1 podľa čs. AO 218 170, obsahujúci zlúčeniny kobaltu, železa a mangánu.

Ku 100 g polyesterpolyolu (hydroxylové číslo 452 mg KOH/g, číslo kyslosti 0,8 mg KOH/g, obsah kobaltu 0,12 % hmot., obsah mangánu 0,01 % hmot., obsah železa 0,005 proc. hmot.) sa pridá 0,8 g N,N'-dimetylcyklohexylamínu, 2 g stabilizátora Tegostab B 1903 a 45 g Freónu-11. Po premiešaní sa pridá 130 g Desmoduru 44V a po dôkladnom premiešaní sa zmes vyleje do formy. Získa sa tvrdá polyuretánová pena s krátkymi časmi penenia: 18 s; 50 s; 50 s.

Príklad 4

Polyolový komponent sa pripraví zmiešaním 50 g polyesterpolyolu Vupanolu-100, špecifikovaného v príklade 3, 50 g polyéterpolyolu Slovaprop T-450, špecifikovaného v príklade 1, 2 g silikónového stabilizátora Tegostab B 8404, 0,8 g N,N'-dimetylcyklohexylamínu, 0,8 g acetylacetónu a 35 g Freónu-11. Ako polyizokyanát sa použije 120 g surového 4,4'-metándifenyldiizokyanátu. Pena má výbornú rovnomernú štruktúru a charakteristické časy penenia sú 28 s; 120 s; 130 s.

Príklad 5

Tvrdá polyuretánová pena sa pripraví reakciou 100 g polyéterpolyolu Slovaprop T-450 špecifikovaného v príklade 1, obsahujúceho ako pomocné látky 1,1 g naftenátu kobaltnatého, 0,4 g naftenátu železnatého, 1,6 g 1,4-dimetylpiperazínu, 0,2 g oktoátu cínatého, 0,2 g kyseliny propiónovej, ďalej 2 g Tegostabu B 1903, 0,5 g vody a 30 g Freónu-11 so 135 g surového 4,4'-metándifenyldiizokyanátu. Pripravená tvrdá pena o obj. hmotnosti 45 kgm⁻³ je dobrej rovnomernej štruktúry, má predĺženú dobu gelovania a vyznačuje sa dobrou zatekavosťou. Charakteristické časy penenia sú 30 s; 160 s; 190 s.

Príklad 6

Studená mäkká polyuretánová pena pre tvarovky sa pripraví zmiešaním polyolového komponentu pozostávajúceho zo 100 g polyéterpolyolu Slovaprop TMP-35 (hydroxylové číslo 35 mg KOH/g, obsah primárnych —OH skupín 68 %, číslo kyslosti 0,1 mg KOH/g), 2,5 g vody, 1,0 g stabilizátora Tegostab B 4113, 5 g trichlórfuórmetánu, 2,7 gramu trietanolamínu, 0,4 g dimetyletanolamínu, 0,2 g trietylamínu, 0,3 g Dabco, 0,5 g naftenátu kobaltnatého, 0,1 g naftenátu manganatého a 77 g zmesi 4,4'-metándifenyldiizokyanátu a toluéndiizokyanátu (hmotnostný pomer 60 : 40). Charakteristické časy sú: TZ 14 s; SZ 70 s; AZ 75 s.

Príklad 7

Príprava studenej mäkkej polyuretánovej peny sa uskutočňuje podľa príkladu 6 s tým,

že do polyulového komponentu sa navyše pridá kokatalyzátor na predĺženie času gelovania acetylacetón v množstve 0,8 g. Štartovací čas mäkkej peny je 16 s; doba rastu je 85 s a strata lepivosti je 100 s.

Príklad 8

Polyolový komponent pre výrobu tvrdej polyuretánovej peny sa pripraví zmiešaním 50 g polyesterpolyolu, pripraveného esterifikáciou a reesterifikáciou zvyškov z výroby cyklohexanónu oxidáciou cyklohexánu (hydroxylové číslo 452 mg KOH/g, číslo kyslosti 1,2 mg KOH/g, obsah kobaltu 0,02, obsah mangánu 0,002, obsah železa 0,005), 50 gramov polyéterpolyolu, špecifikovaného v príklade 1, 0,1 g dibutylénoktoátu, 0,6 g N,N'-dimetylcyklohexylamínu, 0,8 g metyl-

imidazolu, 2 g stabilizátora Tegostab B 1903 a 45 g Freónu-11. Takto pripravený polyolový komponent sa zmieša so 130 g 4,4'-difenylnmetándiizokyanátu. Pripraví sa tvrdá polyuretánová pena s výbornou štruktúrou a časmi penenia 30 s; 110 s; 130 s.

Príklad 9

147 g polyolového komponentu pripraveného podľa príkladu 8 s tým rozdielom, že miesto 0,8 g N-metylimidazolu sa použije 0,5 g acetylacetónu a 0,3 g alfa-nitrózo-beta-naftolu, sa zmieša so 135 g 4,4'-metándi-fenyldiizokyanátu. Pena má rovnomernú štruktúru a výborné fyzikálno-mechanické vlastnosti. Časy penenia sú tieto: štartovací čas 28 s; čas rastu 105 s; strata lepivosti 115 s.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby polyuretánov, hlavne polyuretánových pien, reakciou polyolového komponentu obsahujúceho zlúčeninu aspoň s dvomi aktívnymi vodíkmi a di- až polyizokyanátom za prítomnosti katalyzátorov, stabilizátorov a iných pomocných látok, vyznačujúci sa tým, že sa použije katalyzátor na báze kyslíkatých zlúčenín mangánu a/alebo kobaltu a/alebo železa a/alebo niklu v množstve 0,001 % hmot. až 0,5 % hmot. kovu na polyol za prítomnosti kyslíkatých a/alebo dusíkatých komplexotvorných zlúčenín v množstve 0,01 % hmot. až

5 % hmot., s výhodou 0,1 až 3 % hmot. na polyol.

2. Spôsob výroby polyuretánov podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa použije katalyzátor na báze kyslíkatých zlúčenín mangánu a/alebo kobaltu a/alebo železa a/alebo niklu v množstve 0,01 až 0,5 % hmot. kovu na polyol za prítomnosti kyslíkatých a/alebo dusíkatých zlúčenín v množstve 0,01 až 5 % hmot., s výhodou 0,1 až 3 % hmot. na polyol, ktoré kobalt, mangán, železo a nikel a/alebo ich zlúčeniny viažu a/alebo vytvárajú s nimi komplexotvorné zlúčeniny.