



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

207242
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 15 10 79
(21) (PV 6966-79)

(40) Zveřejněno 15 09 80
(45) Vydáno 01 10 82

(51) Int. Cl.³
C 08 G 63/12
C 08 G 71/04

(75)

Autor vynálezu

KITZLER JAROSLAV ing., a HÁJEK KAREL ing.,
PARDUBICE

(54) Způsob přípravy pojiva pro vícesložkové polyuretanové hmoty

Vynález se týká způsobu přípravy tvrditelné pojivové složky pro vícesložkové polyuretanové hmoty, který spočívá v reakci přesně vymezených podílů reakčních komponent za podmínek snižujících ztráty v průběhu přípravy, včetně úpravy konečného produktu na požadované parametry.

Polyuretanové vícesložkové hmoty sestávají jednak ze složky obsahující hydroxylové skupiny a jednak ze složky polyizokyanátové a zpravidla obsahují ještě pigmenty, plniva, katalyzátory a látky odnímající vodu. Tyto hmoty našly velmi bohaté uplatnění v elektrotechnice a stavebnictví jako zalévací hmoty, lící podlahové hmoty a pod. (Saunders J. H., Frisch K. C.: Polyurethanes: Chemistry and Technology, Pt. I., II. New York, Interscience Publishers, Pt. I. 1962, Pt. II. 1969. Bruins P. F.: Polyurethane technology, N. York, Wiley a Sons, Inc., 1969). Menší skupinu tvoří kompozice, ve kterých je pojivo s hydroxylovými skupinami kombinováno s další reaktivní nebo inertní složkou. Jedná se hlavně o prodlužovače řetězců, různé plastifikátory, dehtové oleje aj. V případě těchto kompozic je důležité, aby se přídatná složka dobře smísila s pojivem obsahujícím hydroxylové skupiny, neboť jinak by vznikaly hmoty s nerozmíchatelnými podíly, obtížně nebo zcela nepoužitelné pro průmyslové účely. Značné těžkosti při známých postupech přípravy hydroxy-

lových pojiv pro polyuretanové hmoty vyvolává dosažení vysokých konverzí (nízkého čísla kyselosti produktu) za provozně přijatelnou dobu. Proto je syntéza často urychlována katalyzátory, jejichž přítomnost však zrychluje i průběh vytvrzování aplikovaných hmot. To je pro některé účely výhodné, avšak pro řadu jiných aplikací, u nichž je po smísení složek požadována co nejdelší doba zpracovatelnosti, je katalytický účinek při vytvrzování nepřijatelný.

Obtíže spojené s dosažením uvedených vlastností pojiva, zejména jeho mísitelnosti s dalšími látkami, a provozně vyhovující doby přípravy odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem je způsob přípravy pojiva pro vícesložkové polyuretanové hmoty reakcí dikarboxylových kyselin či jejich funkčních derivátů s jedno- až trojmocnými alkoholy. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se nejprve rozpustí při teplotě 20 až 120 °C trimetylolpropan v dietylglykolu a 1,2-propynglykolu v molárních poměrech 1 : 2,9 až 3,4 : 7,5 až 9,5 pak se teplota zvýší nejvýše na 190 °C a za míchání se přidá ftalanhydrid a kyselina adipová v molárním poměru 1 : 6 až 7,5 a v takovém množství, které odpovídá celkovému poměru ekvivalentů karboxylových a hydroxylových skupin 1 : 1,4 až 1,8. Potom se k reakční směsi přidá 1 až 5 hmot. % nereaktivních aromatických

uhlovodíků a bodu varu 120 až 160° a směs se postupně vyhřeje na teplotu 140 až 240 °C, při které se udržuje za současného odvádění a rektifikace, spojené se skrápěním vodou anebo uvedenými aromatickými uhlovodíky, těkavých reakčních složek a vedlejších reakčních produktů až do poklesu čísla kyselosti reakční směsi pod 5 mg KOH/g. Nakonec se produkt ochladí na teplotu 150 až 110 °C a případně podle potřeby upraví přidávkem jedno- až dvojmocných alifatických alkoholů na požadovanou hodnotu hydroxylového čísla.

Tímto postupem lze připravit pojiva pro polyuretanové hmoty, které mají standardní kvalitu, t. j. úzké rozmezí viskozity, hydroxylového čísla a čísla kyselosti. Tím jsou zaručeny i reprodukovatelné podmínky pro vytvrzování pojiva aromatickými polyizokyanáty při jeho aplikaci a dosažení optimálních vlastností vytvrzené hmoty.

Surovinami pro přípravu pojiva jsou technický 1, 2-propylenglykol, dietylenglykol, trimetylolpropan, ftalanhydrid, kyselina adipová, jako nereaktivní aromatické uhlovodíky slouží zejména technický xylen, etylbenzen a jejich směsi. Jako alifatických jedno a dvojmocných alkoholů lze použít především propanolu, izopropanolu, butanolu, izobutanolu, etylenglykolu, dietylenglykolu a 1,2- či 1,3-propylenglykolu.

Při výrobě podle vynálezu se obvykle postupuje tak, že do reaktoru opatřeného vytápěcími elementy, míchadlem, rektifikační kolonou se skrápěním, kondenzátorem, teploměrem a zařízením pro odběr vzorků se předloží dietylenglykol a 1,2-propylenglykol. Směs glykolů se vyhřeje na teplotu nejvýše 120 °C a během vyhřívání se za míchání přidá trimetylolpropan. Při dostatečně účinném míchání lze přidat trimetylolpropan již na počátku, t. j. za studena, a pak jej zvyšováním teploty rozpustit. Vzniklá homogenní směs se dále vyhřeje na teplotu nejvýše 190 °C a přidají se kyselina adipová a ftalanhydrid, pak se připustí aromatický uhlovodík, např. xylen, a reakční směs se postupně vyhřívá na teplotu nejvýše 240 °C. Vznikající reakční voda, tvořící s aromatickým uhlovodíkem směs, a strhávané reakční složky se odvádějí do skrápěné rektifikační kolony. Zde se páry dělí tak, že reakční složky z větší části zkondenzují a stékají do reaktoru a voda s uhlovodíkem odchází do kondenzátoru a do dělicí nádoby. Polyesterifikace se ukončí při poklesu čísla kyselosti reakční směsi pod 5 mg KOH/g a současně se stanoví její hydroxylové číslo. Produkt se ochladí na 150 až 110° a podle výsledku analýzy se hydroxylové číslo případně upraví přidávkem jedno- až dvojmocného alkoholu, a to tak, aby jeho hodnota u výsledného pojiva ležela v intervalu $\pm 5\%$ hodnoty teoretické. Číslo kyselosti a číslo hydroxylové se stanoví podle postupů uváděných v ČSN 58 0101 či v „Jednotné analytické metody pro tukový průmysl“, Komora pro tuk. průmysl, Praha 1949. Teoretické hydroxylové číslo H_t se vypočte podle rovnice

$$H_t = \frac{56,1 \cdot (e_{Bo} - e_{Ao}) \cdot 10^3}{w_{celk.} - w_{H_2O\ 98,5}}$$

kde e_{Ao} je počet -COOH ekvivalentů na počátku přípravy,

e_{Bo} je počet -OH ekvivalentů na počátku přípravy,

$w_{celk.}$ je počáteční hmotnost násady,

$w_{H_2O\ 98,5}$ je hmotnost oddestilované reakční vody při 98,5 %ní konverzi

Přídavek alkoholu w_g k úpravě hydroxylového čísla produktu je možno vypočítat podle vzorce

$$w_g = \frac{w' \cdot (H_t - H_{exp.})}{H_g - H_t}$$

kde w' je rozdíl $w_{celk.} - w_{H_2O\ 98,5}$

H_t je teoretické hydroxylové číslo,

$H_{exp.}$ je hydroxylové číslo stanovené experimentálně,

H_g je hydroxylové číslo alkoholu použitého k úpravě

Při konstantní násadě, známém alkoholu a známém požadavku H_t lze pak velmi snadno a rychle dopočítat potřebné množství alkoholu k úpravě, a to podle vztahu

$$w_g = Z \cdot \Delta H$$

kde Z je konstanta zahrnující vliv násady, alkoholu a H_t

ΔH je rozdíl $H_t - H_{exp.}$

Příklad 1

Do 1,2 m³ reaktoru opatřeného teploměrem, kotvovým míchadlem, vertikální kolonou plněnou Raschigovými kroužky a upravenou pro nástřik xyleny do hlavy kolony, kondenzátorem a dělicí nádobou se předloží 120 kg (1,12 kgmolu) dietylenglykolu a 245 kg (3,21 kgmolu) 1,2-propylenglykolu. Při teplotě 23 °C se za intenzivního míchání přidá 50 kg (0,37 kgmolu) trimetylolpropanu a teplota se během 1,5 hodiny zvýší na 85 °C a udržuje se 1 hodinu, kdy dojde k dokonalému rozpuštění trimetylolpropanu. Pak se teplota zvýší na 160 °C a přidá se 65 kg (0,438 kgmolu) ftalanhydridu, 400 kg (5,47 kgmolu) kyseliny adipové a 17,5 kg xyleny, reaktor se uzavře a během 4 hodin se vyhřeje na 230 °C za současného odvádění azeotropní směsi xylen-voda do rektifikační kolony. Kolona se během esterifikace zkrápí xylenem tak, aby teplota v hlavě kolony se pohybovala v rozmezí 100–105 °C. Kondenzát se v dělicí nádobě rozdělí, do reaktoru se vrací xylenová vrstva a vodná vrstva se odpouští a likviduje. Po dalších dvou hodinách od dosažení teploty 230 °C se odebere vzorek na stanovení čísla kyselosti. Při poklesu čísla kyselosti pod 5 mg KOH/g se stanoví i číslo hydroxylové $H_{exp.}$ Při dodržení uváděných podmínek zaručujících správnou funkci rektifikač-

ní kolony se dosáhne hydroxylového čísla H_{exp} . 230–235 mg KOH/g. Teoretické hydroxylové číslo H_t je 250 mg KOH/g. Povolný interval hydroxylového čísla je 237,5–262,5 mg KOH/g. Při přípravě pojiva bylo dosaženo hydroxylového čísla H_{exp} . 235 mg KOH/g. K úpravě se použije 1,2-propylenglykol, jehož přídatek byl vypočítán podle rovnice

$$W_g = \frac{775,2 (250 - 235)}{1472,4 - 250} = 9,5 \text{ kg}$$

a který se přidá k obsahu reaktoru po jeho ochlazení na 130 °C. Výsledné hydroxylové číslo pojiva je 249 mg KOH/g.

Příklad 2

Do reaktoru o objemu 1 m³, opatřeného teplo- měrem, míchadlem, vertikální kolonou plněnou Raschigovými kroužky a upravenou pro nástřik vody do hlavy kolony, kondenzátorem a děličí nádobou, se předloží 135 kg (1,27 kgmolu) diety- lenglykolu a 245 kg (3,21 kgmolu) 1,2-propylen- glykolu. Při teplotě 60 °C se za intenzivního míchání přidá 55 kg (0,4 kgmolu) trimetylolpropa-

nu a teplota se během hodiny zvýší na 110 °C. Během další 1/2 hodiny dojde k dokonalému rozpuštění trimetylolpropanu. Teplota reakční směsi se zvýší na 140 °C a přidá se 55 kg (0,37 kgmolu) ftalanhydridu, 360 kg (2,46 kgmo- lu) kyseliny adipové a 32 kg etylbenzenu. Během 3 hodin se reakční směs vyhřeje na 200 °C za současného odvádění azeotropní směsi etylben- zen-voda do rektifikační kolony. Kolona se během esterifikace skrání vodou tak, aby v hlavě kolony byla teplota maximálně 100 °C. Po dalších 3 ho- dinách se odebere vzorek na stanovení čísla kyse- losti a pak se vzorky odebírají v půlhodinových in- tervalech, až je číslo kyselosti menší než 5 mg KOH/g.

Teoretické hydroxylové číslo pojiva je 336,5 mg KOH/g. Při přípravě pojiva se dosáhne hydroxylo- vého čísla 315 mg KOH/g, které se po ochlazení produktu na 110 °C nakonec upraví přídatkem butanolu. Jeho množství se vypočítá takto:

$$w_g = \frac{756,3 (336,5 - 315)}{757 - 336,5} = 38,6 \text{ kg}$$

Hydroxylové číslo pojiva na konci reakce činí 334,6 mg KOH/g.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy pojiva pro vícesložkové poly- uretanové hmoty reakcí dikarboxylových kyselin či jejich funkčních derivátů s jedno- až trojmocnými alkoholy vyznačující se tím, že se nejprve rozpustí při teplotě 20 až 120 °C trimetylolpropan v diety- lenglykolu a 1,2-propylenglykolu v molárním po- měru 1 : 2,9 až 3,4 : 7,5 až 9,5, pak se teplota zvýší nejvýše na 190 °C a za míchání se přidá ftalanhyd- rid a kyselina adipová v molárním poměru 1 : 6 až 7,5 a v takovém množství, které odpovídá celkové- mu poměru ekvivalentů karboxylových a hydroxy- lových skupin 1 : 1,4 až 1,8, potom se k reakční směsi přidá 1 až 5 hmot. % nereaktivních aromatic-

kých uhlovodíků o bodu varu 120 až 160 °C a směs se postupně vyhřeje na teplotu 140 až 240 °C, při které se udržuje za současného odvádění a rektifi- kace, spojené se skrácením vodou anebo uvedený- mi aromatickými uhlovodíky, těkavých reakčních složek a vedlejších reakčních produktů až do poklesu čísla kyselosti reakční směsi pod 5 mg KOH/g, načež se produkt ochladí na teplotu 110 °C až 150 °C a případně podle potřeby upraví přídatkem jedno- až dvojmocných alifatických alkoholů na požadovanou hodnotu hydroxylového čísla.