

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

226 256

(11) (B 1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 14 05 82

(21) PV 3509-82

(51) Int. Cl.

C 08 G 71/04

(40) Zverejnené 29 07 83

(45) Vydané 15 04 85

(75)

Autor vynálezu

KOPÁL PAVEL ing. CSc., PARTIZÁNSKE

(54)

Spôsob výroby polyuretánov za použitia produktov
rozkladu polyuretánového odpadu

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

Konkrétnejšie možno povedať, že vynález sa zaoberá prípravou výrobkov z polyuretánových pien, ktoré obsahujú určitý podiel vratného odpadu. Vynález popisuje spôsob zúžitkovania odpadu z polyuretánových pien, ako vratného materiálu.

Doteraz známe postupy na prípravu polyuretánov, najmä postupy na prípravu polyuretánov s integrálnym povrchom (napr. franc. patent spis č. 1 486 246, belg. patent spis č. 766 719, USA patenty spisy č. 3 251 787, 3 251 789 a 3 468 991) vychádzajú pri ich syntéze z polyéterpolyolov a) alebo polyésterpolyolov, ktoré sa pripravili bežnými technologickými postupmi. Pri výrobe niektorých druhov polyuretánov vzniká značné množstvo nevratného odpadu, a to v niektorých prípadoch až 15% základného reakčného materiálu. Sú to najmä pretoky vo formách, materiál z nástrekových kanálikov, zo skúšok zmiešovacieho pomeru, z vadných výrobkov a pod.

Spracovanie týchto 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 výroba sa uskutočňuje diskontinuitne. Polyuretánový odpad sa nedoporučuje na spaľovanie, nakoľko zanáša rošty a splodiny horenia sú jedovaté plyny. Neosvedčilo sa ani pridávanie granulátov z polyuretánových odpadov do iných plastov a ich následné spracovanie strekolisovaním, nakoľko veľké množstvo plynov v polyuretánových penách poskytuje deformované a pŕovité výlisky.

Využitie polyuretánového odpadu na polyuretánové výrobky popisuje napr. USA patent 922 308, 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 patentový spis č. 3 622 530, 2 937 151, 3 738 975). Obvykle sa doporučuje postup regenerácie polyuretánového odpadu tepelným spracovaním zmesi alifatických nízkomolekulárnych diolov, prípadne v kombinácii s dialkanolamínmi. Hoci sa popisuje použitie získaného produktu ako polyolového komponentu do polyuretánových pien, v praxi sa tento postup nevelmi osvedčuje pre príliš vysoký obsah voľných hydroxylových skupín v regenerovanej kvapaline.

Čsl. autorské osvedčenie č. 182 012 popisuje spôsob výroby polyuretánových integrálnych pien s prídavkom vratného odpadu. Jeho podstata spočíva v tom, že sa 10 až 100 hmotnostných dielov polyuretánového odpadu z integrálnych pien rozpúšťa pri teplote 180 až 250 °C v 100 hmotnostných dieloch polyéterpolyolu, polyésterpolyolu alebo aj v zmesi polyéterpolyolov s polyésterpolyolmi o relatívnej molekulovej hmotnosti $10^3 - 10^4$ a takto získaný roztok sa dávkuje do zmesi počiatočných zložiek na prípravu polyuretánových pien v množstve odpovedajúcom podielu odpadu v medziach od 1 až do 20% hmot. Niekedy sa odpad z integrálnych polyuretánových pien rozpúšťa v polyoloch alebo ich zmesi obohatenej o 2 až 18% hmot. nízkomolekulárneho diolu.

Uvedeným spôsobom podľa tohoto vynálezu sa polyuretánový odpad stáva vratným. Zúžitkovanie vzniklého odpadu je úplné, prakticky v tom istom výrobnom cykle, čo umožňuje podstatné zhošpodárnenie výroby.

Ďalšie dve čsl. autorské osvedčenia č. 211 066 a 212 668 popisujú prípravu polyésterov z dikarbónových kyselín a glykolov za prítomnosti zlúčenín obsahujúcich uretánové skupiny a následne spôsob výroby polyuretánov z takto pripravených polyésterpolyolov.

Výhodou tohoto postupu je možnosť prípravy polyésterov ako aj spracovanie polyuretánového odpadu v jednej operácii, pričom výsledný produkt má veľmi dobré vlastnosti a je vhodný pre prípravu finálneho produktu. Popísaný proces má značné výhody nielen z hľadiska technického a ekonomického, ale aj ekologického.

Pri tomto postupe dochádza počas esterifikácie dikarboxylových kyselín s glykolmi, prípadne viacsýtnymi alkoholmi, k rozkladu polyuretánu alebo iného materiálu vytvoreného reakciou zlúčenín obsahujúcich aktívny vodík s diizokyanátmi. Pod pojmom zlúčeniny s aktívnym vodíkom sa rozumie celý rad zlúčenín ako sú napr. alkoholy, fenoly, kyseliny, amíny a iné látky, ktoré za podmienok reakcie sú schopné uvoľňovať vodík pre reakciu s diizokyanátmi.

Pri polyésterifikácii za prítomnosti zlúčenín obecné zvaných polyuretány neprebiehajú dva izolované procesy - polyésterifikácie a rozklad polyuretánového polyméru. Polyuretánový polymér sa rozkladá na menšie segmenty s hydroxylovými skupinami, alebo amínoskupinami na konci reťazca, ktoré sa môžu zúčastňovať reakcie s východiskovými látkami alebo vytvorenými medziproduktami.

Nevýhodou tohoto spôsobu spracovania polyuretánového odpadu zostáva, že spravidla výrobca polyuretánových výrobkov nie je výrobcom polyésterov. Odpad by sa musel dopravovať k výrobcovi surovín, čo však pre nízku mernú hmotnosť penových polyuretánov a striktné požiadavky na polyéstery vyrábané pre veľký počet odberateľov nie je možné vždy zosúladiť.

Uvedený spôsob je výhodný najmä tam, kde výrobca polyésterov je súčasne aj výrobcom polyuretánov.

Na odstránenie popísaných nedostatkov a na spracovanie značného množstva nevratného polyuretánového odpadu slúži spôsob výroby polyuretánov za použitia produktov rozkladu polyuretánového odpadu podľa vynálezu.

Jeho podstata spočíva v tom, že sa 10 až 100 hmotnostných dielov polyuretánového odpadu rozpúšťa pri teplote 170 - 240 °C v 100 hmotnostných dieloch nastavovadla polyuretánových zmesí - produkty destilácie a chemického spracovania ropy s obsahom aromatických a naftenických uhlovodíkov alebo a) vo zmesi na-

nastavovadiel a polyésterpolyolov o relatívnej molekulovej hmotnosti 10^3 až 10^4 a takto získaný roztok sa dávkuje do zmesi počiatočných zložiek na prípravu polyuretánových integrálnych pien v množstve odpovedajúcom podielu odpadu v medziach od 1 do 25% hmot.

Nastavovadlá, prípadne ich zmes s polyésterpolyolmi spolu s 10 až 100 hmotnostnými dielmi polyuretánového odpadu z integrálnych pien a za miešania sa zohrejú na teplotu 170 - 240 °C. Za zvýšenej teploty a miešania sa odpad z polyuretánových integrálnych pien v nastavovadle rozpustí. Takto vzniknutý roztok je možné použiť na prípravu polyuretánových integrálnych pien. Uvedeným spôsobom je možné spracovať až 25% hmot. polyuretánového odpadu do základnej zmesi.

Uvedeným spôsobom podľa vynálezu sa polyuretánový odpad z integrálnych pien stáva vratným bez toho, že by tepelnému namáhaniu boli vystavené samotné polyéstery. Základný technologický spôsob výroby polyuretánových pien zostáva nezmenený. Zúžitkovanie vzniknutého odpadu je úplné, prakticky v tom istom výrobnom cykle, čo umožňuje podstatné zhospodárnenie výroby polyuretánových integrálnych pien.

Použitím nastavovadiel s rozpusteným polyuretánovým odpadom do zmesi na výrobu polyuretánov sa dosiahne zlepšenia odolnosti voči opakovanému ohybu a to o 100-200%. Toto zlepšenie je zvlášť výhodné u polyuretánových podošiev. Podobne aj ťažnosť sa zvýši v priemere o 15%.

Správnym použitím nastavovadiel s rozpusteným polyuretánovým odpadom nedochádza k poklesu ostatných fyzikálno-mechanických hodnôt, ani úžitných. Vzhľadom na polárny charakter zlúčenín v nastavovadlách do značnej miery sa zlepši i priľnavosť lepidiel k polyuretánovým povrchom, čo je výhodné napr. pri lepení polyuretánových podošiev na zvršok. Vynález umožňuje spracúvať ekonomicky menej náročné suroviny do polyuretánových receptúr a tým celkove zlacniť výrobok, pričom ostatné fyzikálno-mechanické a úžitné hodnoty sa neznižujú.

Nastavovadlá pre rozpúšťanie polyuretánového odpadu sú produkty chemického spracovania ropy, destilácie a rafinácie minerálnych olejov s vyšším obsahom aromatických a naftenických uhľovodí-

kov. Najtypickejšími predstaviteľmi týchto olejov sú:
ložiskový olej, vazelínové oleje, Triumf a oleje nízkotuhnúce.
Ich charakteristické vlastnosti sú uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 1.

Charakteristiky vybraných nastavovadiel

Ukazovateľ akosti	Triumf	ON-5	olej va- zeľinový	olej ložis- kový B-2
Hustota /kg.m ⁻³ /,293,14 K	980-1030	-	845	820
Bod vzplanutia min. /K/	473,14	463,14	423,14	423,14
Bod tuhnutia /K/	268,14-293,14	248,14	268,14	273,14
Viskozita /m ² .s ⁻¹ /.10 ⁻⁶	15,7 - 45,2 (373,14 K)	38-45 (323,14 K)	30-49 (293,14 K)	30-40 (293,14 K)
Číslo kyslosti /mgKOH.g ⁻¹ /	2,5	0,05	0,02	0,1
Obsah vody max. /%/	0,05	-	-	-
Obsah popola max. /%/	-	0,02	0,003	0,05

Ďalšie podrobnosti spôsobu výroby podľa tohoto vynálezu sú zrejmé z príkladov prevedenia.

Príklad 1

Aparatúra na rozpúšťanie polyuretánového odpadu pozostáva zo štvorhrdlej banky opatrenej miešadlom, kontaktným teplomerom, stupačkou naplnenou rašigovými krúžkami.

Do štvorhrdlej banky sa naváži 80 hmot. % triumfu a 20 hmot. % polyuretánovej drte. Obsah banky sa za miešania začne vyhrievať na teplotu 200 °C. Za 30 minút sa polyuretán rozpustí a takto získaný roztok možno použiť na výrobu polyuretánových výrobkov.

Komponent A

90 hmot. % predpolyméru z 4,4'-difenylmetandiizokyanátu a lineárneho polyésterpolyolu sa zhomogenizuje s 10 hmot. % triumfu, v ktorom bol rozpustený polyuretán, podľa vyššie popísaného postupu.

Komponent B

53 hmot. % lineárneho polyésteru o mol. ^{hmot.} váhe 2000 a hydroxylovom čísle 55 mgKOH/g.

11 hmot. % rozvetveného polyésteru o mol. ^{hmot.} váhe 2710 a hydroxylovom čísle 50 mgKOH/g

20 hmot. % triumfu s 10 hmot. % rozpusteného polyuretánu

9 hmot. % monoetylenglykolu

6 hmot. % dietylenglykolu

0,6 hmot. % trietanoldiamínu

0,4 hmot. % destilovanej vody

Oba komponenty sa vyhrejú na teplotu 50 °C a zhomogenizujú miešaním v pomere A : B = 100 : 75. Materiál sa naleje do vyhriatej a naseparovanej formy. Získaný polyuretánový materiál má pri mernej hmotnosti 550 kg. m⁻³ nasledovné fyzikálno-mechanické vlastnosti:

- | | |
|---|------|
| 1. Pevnosť v ťahu /MPa/ | 7,0 |
| 2. Modul 100 /MPa/ | 2,5 |
| 3. Ťažnosť /%/ | 450 |
| 4. Pevnosť v ďalšom trhaní /N. cm ⁻¹ / | 22,2 |

5. Tvrdosť /Sh A/	71
6. Prelamovanie /kc/	220
7. Odolnosť voči odieraniu /mg/	52

Príklad 2

Popisuje rozpúšťanie polyuretánového odpadu v zmesi nastavo-
vadla a polyésterpolyolu.

Do aparatury popísanej v príklade 1 sa navážilo 40 hmot. die-
lov Triumfu, 40 hmot. dielov polyésterpolyolu, mol. ^{hmotnosť} váhy 2000 a
hydroxylového čísla 55 mgKOH/g a 20 hmot. dielov polyuretánovej
drte. Obsah banky sa za miešania vyhriol na teplotu 190 °C.
Po 20 minútach bol polyuretán rozpustený a získaný roztok sa po-
užil na výrobu polyuretánových výrobkov.

Komponent A

Pripravil sa chemickou reakciou 60 °C teplého difenylmetan
4,4'-diizokyanátu a 70 °C teplého lineárneho polyésteru o mol. ^{hmotnosti} vá-
he 2000 tak, aby obsahoval 16,5 % voľných NCO skupín.

Komponent B

Miešaním zhomogenizovaná zmes nasledovného zloženia:

- 70,0 hmot. dielov zmesi pripravenej rozpustením polyuretánového
odpadu v zmesi triumfu a lineárneho polyésteru, podľa vyššie
popísaného postupu
- 9,1 hmot. dielov rozvetveného polyésteru o mol. ^{hmotnosti} váhe 2000 a hy-
droxylového čísla 52 mgKOH/g
- 14,0 hmot. dielov 1,4 butylénglykolu
- 0,5 hmot. dielov trietylendiamínu
- 0,4 hmot. dielov destilovanej vody

Oba komponenty sa vyhrejú na teplotu 50 °C a zhomogenizujú
v pomere A : B = 100 : 74. Materiál sa naleje do vyhriatej nase-
parovanej formy. Získaný polyuretán má nasledovné fyzikálno-me-
chanické vlastnosti:

1. Merná hmotnosť /kg. m ⁻³ /	570
2. Pevnosť v ťahu /MPa/	7,2
3. Modul 100 /MPa/	3,1
4. Ťažnosť /%/	430

5. Pevnosť v ďalšom trhaní /N. cm ⁻¹ /	21,4
6. Tvrdosť /Sh A/	69
7. Prelamovanie /kc/.....	210
8. Odolnosť voči odieraniu /mg/	53

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby polyuretánov za použitia produktov rozkladu polyuretánového odpadu vyznačujúci sa tým, že 5 až 100 hmotnostných dielov polyuretánového odpadu rozpúšťa sa pri teplote 170 až 240 °C v zmesi 5 až 100 hmotnostných dieloch nastavovadla, čo je zmes produktov destilácie a chemického spracovania ropy s obsahom aromatických a naftenických uhľovodíkov a 5 až 100 hmotnostných dieloch polyésterpolyolu o molekulovej hmotnosti 2000-6000 a takto získaný roztok sa dávkuje do zmesi počiatočných zložiek na prípravu polyuretánových integrálnych pien v množstve odgovedajúcom podielu odpadu v medziach od 1 do 25 hmotnostných percent.

2. Spôsob výroby podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že sa 5 až 100 hmotnostných dielov polyuretánového odpadu rozpustí v 5 až 100 hmotnostných dieloch nastavovadla.