



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

211066

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

C 08 G 63/12

(22) Prihlášené 15 10 79
(21) (PV 6961-79)

(40) Zverejnené 31 10 80

(45) Vydané 15 05 84

(75)
Autor vynálezu

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

(54) Spôsob prípravy polyesterov

Spôsob výroby polyesterpolyolov za prítomnosti zlúčenín obsahujúcich uretánové skupiny.

Polyesterifikácia sa robí za prítomnosti odpadného polyuretánu, kedy v jednej operácii súčasne prebieha degradácia polyuretánu, esterifikácia východných zložiek, ako aj reesterifikácia produktov rozkladu.

Vratné spracovanie polyuretánového odpadu týmto spôsobom neovplyvňuje vlastnosti polyesterpolyolu a nezhoršuje fyzikálno-mechanické vlastnosti finálneho produktu.

Výroba polyesterpolyolu sa plánuje uskutočniť v n. p. Chemolac Smolenice.

Vynález popisuje prípravu polyesterov z dikarboxylových kyselín a glykolov, prípadne viacsýtnych alkoholov, za prítomnosti zlúčenín obsahujúcich uretánové skupiny.

V literatúre sa popisuje a v technickej praxi používa spôsob prípravy určitého druhu polyesterov tzv. polyesterpolyolov, ktoré nachádzajú použitie najmä pri príprave polyuretánov.

Polyesterpolyoly sa všeobecne pripravujú reakciou dikarboxylových alebo polykarboxylových kyselín, prípadne ich anhydridov s dvoj- alebo viacsýtnymi alkoholmi, ktorých množstvo závisí od druhu použitých surovín a vlastností finálneho produktu.

Ako kyseliny sa môžu použiť kyselina oxálová, malónová, jantárová, glutárová, adipová, pimelová, korková, maleinová, fumarová, ftalová, izoftalová, tereftalová, benzén-1,2,3-trikarboxylová a 1,4-cyklohexándikarboxylová.

Z alkoholov sú vhodné najmä etylénglykol, dietylénglykol, trietylénglykol, 1,2-propylénglykol, dipropylénglykol, 1,2-butylénglykol, 1,4-butylénglykol, 1,6-hexándiol, 1,7-heptándiol, glycerín, 1,1,1-trimetylolpropán, 1,1,1-trimetyloletán, pentaerytritol a 1,2,6-hexántriol.

Reakcia prebieha zvyčajne pri teplote 130 až 240 °C. Reakčná voda z reakčného prostredia sa odstraňuje za použitia inertného plynu, napr. dusíka, kyslíčnika uhlíčitého alebo azeotropicky s použitím aromatických uhľovodíkov, napr. xylénu, toluénu a pod.

Hoci reakcia v prvej fáze prebieha dostatočne rýchlo, je na dosiahnutie nízkeho čísla kyslosti a krátkej reakčnej doby potrebné použiť katalyzátor. Ako katalyzátory polyesterifikácie sa popisujú zlúčeniny cínu, titánu a zirkónu, ďalej kyslé katalyzátory, napr. kyseliny chlorovodíková, p-toluénsulfónová, etylsírová, fluorovodíková, fluorid boritý a síran hlinitý, kyslíčniky a uhlíčitany kovov, napr. vápnika, olova, železa, cínu, koblatu, mangánu, horčíka a kadmia.

Pri ich spracovaní najmä na polyuretánové peny vzniká značné množstvo nevratného odpadu. Jeho využitie v stavebníctve na rôzne výplne, prísady do asfaltov alebo ako prímies do tvrdých polyuretánových pien je iba čiastočné a nerieši problém spracovania polyuretánového odpadu.

V uvedených aplikáciách sa odpad z polyuretánov používa len ako menej hodnotný materiál, pričom najmä pri použití vo forme drte do tvrdých polyuretánových pien sa výroba musí voliť pracovným spôsobom diskontinuálne.

Podľa niektorých postupov (V. Brit. pat. 922 306, Rubber Chemistry and Technology 1975) sa popisuje úprava polyuretánového odpadu na jemný prášok a jeho miešanie s polyolovou alebo izokyanátovou zložkou, prípadne miešaním s rôznymi polyuretánovými materiálmi.

Ďalej sú známe postupy na spracovanie polyuretánového odpadu chemickou premenou (USA pat. 3 632 530, 2 937 151 a 3 738 976) obvykle zahrievaním za prítomnosti alifatických diolov a terciárnych amínov alebo vody (USA pat. 3 954 681).

Z polyéterpolyolov pritom vzniká produkt, ktorý sa oddeľuje na dve vrstvy, polyol a polyamíny (USA pat. 3 738 946). Polyolová zložka je schopná ďalšieho spracovania pre výrobu nových polyuretánových pien, polyamíny nie sú pre tento účel vhodné. V doterajšej praxi sa teda pripravuje polyesterpolyol pre polyuretány klasickým postupom z definovaných východiskových komponentov. Odpadné polyuretány sa spracovávajú osobitne.

Podľa tohoto vynálezu spôsob výroby polyesterov z dikarboxylových kyselín a glykolov a/alebo viacsýtnych alkoholov za prítomnosti katalytického systému a látok na odstraňovanie

vody spočíva v tom, že sa polyesterifikácia uskutočňuje za prítomnosti polymérnych látok vzniklých reakciou látok obsahujúcich aktívny vodík so zlúčeninami obsahujúcimi NCO skupiny v množstve 1 až 70 % hmot., s výhodou 5 až 40 % hmot.

Výhodou tohto postupu je možnosť prípravy polyesterov ako aj spracovanie polyuretánového odpadu v jednej operácii, pričom výsledný produkt má veľmi dobré vlastnosti a je vhodný pre prípravu finálneho produktu.

Zloženie východiskových komponentov, katalyzátorov, prípadne iných prímiesí, ako aj čas pridávania polyuretánu sa môže meniť v závislosti od vlastností požadovaného produktu. Popisovaný proces má značné výhody nielen z hľadiska technického a ekonomického, ale aj ekologického.

Pri tomto postupe dochádza počas polyesterifikácie 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 polyesterifikácii za prítomnosti zlúčenín obecné zvaných polyuretány neprebiehajú dva izolované procesy - polyesterifikácia a rozklad polyuretánového polyméru. Polyuretánový polymér sa rozpadá na menšie segmenty s hydroxylovými skupinami alebo aminoskupinami na konci reťazca, ktoré sa môžu zúčastňovať reakcie s východiskovými látkami alebo vytvorenými medziproduktami.

V dôsledku toho vzniká produkt, ktorý finálnymi vlastnosťami je vhodný pre ďalšie spracovanie.

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

P r í k l a d 1

Esterifikačná aparatúra pozostáva zo štvorhrdlej banky opatrenej miešadlom, kontaktným teplomerom, stupačkou naplnenou rašigovými krúžkami spojenou s nastavcom pre azeotropickú destiláciu a prívodom dusíka.

Do štvorhrdlej banky sa navážia 500 g kyseliny adipovej, 127 g monoetylénglykolu, 156 g 1,4-butándiolu, 0,1 g tetrabutyltitanátu, 0,3 g trietylaminu, 40 g xylénu a 150 g pružnej integrálnej polyuretánovej peny na báze polyesterpolyolu z výroby podošiev vo forme kúskov o hrane 3 mm.

Obsah banky sa začne vyhrievať až na teplotu 200 °C a pri tejto teplote prebieha reakcia do poklesu čísla kyslosti pod 1 mg KOH/g. Počas vyhrievania dochádza pri teplote 140 °C k rozkladu pevného polyuretánu a za pomerne krátku dobu 30 minút aj k úplnému rozpusteniu v náseade.

Po dosiahnutí čísla kyslosti 1 mg KOH/g sa podstatná časť xylénu odstráni inertným plynom, zvyšok sa oddestiluje za vákua 10 kPa pri teplote 150 °C. Čas polyesterifikácie je 13 hodín. Produkt je číry, homogénny, hnedosfarbený, má číslo kyslosti 0,9 mg KOH/g, hydroxylové číslo 55 mg KOH/g a viskozitu pri 20 °C 52,6 Pa.s. Je vhodný najmä na výrobu polyuretánov.

P r í k l a d 2

Do esterifikačnej banky sa navážia 500 g kyseliny adipovej, 230 g monoetylenglykolu, 0,07 g tetrabutyltitanátu, 0,1 g oktoátu olovnatého, 35 g xylénu a 350 g pružnej integrálnej peny na báze polyéterpolyolu posekanej na kúsky o hrane 1 mm.

Obsah banky sa začal postupne vyhrievať na teplotu 200 °C za súčasného odstraňovania reakčnej vody azeotropickou destiláciou s xylénom. Pri teplote 135 °C sa penový materiál degraduje a rozpúšťa v reakčnom prostredí počas 1 hodiny. Po dosiahnutí čísla kyslosti 1 mg KOH/g sa odstránil z produktu xylén, reakčná doba je 16 hodín. Získal sa číry produkt, hnedý, s číslom kyslosti 0,9 mg KOH/g, hydroxylovým číslom 57 mg KOH/g a viskozitou pri 20 °C 68,6 Pa.s. Je vhodnou surovinou hlavne pre polyuretány.

P r í k l a d 3

Polyesterifikácia sa robí za podmienok uvedených v príklade 1 s tým rozdielom, že 150 g drte z pružnej polyuretánovej peny sa pridáva po dosiahnutí čísla kyslosti produktu pod 2 mg KOH/g.

Polyesterifikácia pokračuje 2 hodiny, potom sa odstráni časť xylénu inertným plynom, zbytok xylénu sa oddestiluje za tlaku 10 kPa a teploty 150 °C. Čas polyesterifikácie je 15 hodín. Produkt je tmavohnedej farby, má číslo kyslosti 0,8 mg KOH/g a hydroxylové číslo 54 mg KOH/g.

P r í k l a d 4

Na prípravu nenasýteného polyesterpolyolu sa použije 300 g ftalanhydridu, 100 g maleinanhydridu, 200 g monoetylenglykolu a 30 g mäkkej polyuretánovej peny porezanej na kúsky o priemere 2 mm. Teplota polyesterifikácie sa postupne zvyšovala na 200 °C, pričom sa reakčná voda odstraňovala pomocou inertného plynu dusíka.

Reakčná doba nekatalytickej polyesterifikácie je 15 hodín. Pripravil sa číry, skoro bezfarebný produkt s číslom kyslosti 45 mg KOH/g a hydroxylovým číslom 55 mg KOH/g. Polyesterpolyol v zmesi so styrénom je vhodný pre liate polyesterové podlahy.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby polyesterov z dikarboxylových kyselín a glykolov a/alebo viacsýtnych alkoholov za prítomnosti katalytického systému a látok na odstraňovanie vody vyznačujúci sa tým, že sa polyesterifikácia uskutočňuje za prítomnosti polymérnych látok vzniklých reakciou látok obsahujúcich aktívny vodík so zlúčeninami obsahujúcimi NCO skupiny v množstve 1 až 70 % hmot., s výhodou 5 až 40 % hmot.