



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

254680
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 08 G 18/42

(22) Prihlášené 28 08 85
(21) (PV 6150-85)

(40) Zverejnené 11 06 87

(45) Vydané 15 11 88

(75)
Autor vynálezu

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

(54) Spôsob výroby izokyanurátov

1

2

Spôsob výroby izokyanurátov, zvlášť vo forme tuhých pien na báze najmenej jedného diizokyanátu a polyolového komponentu a pomocných látok, sa uskutočňuje s využitím polyesterpolyolu, vyrobeného z vedľajšieho produktu z výroby cyklohexanolu a alebo cyklohexanónu oxidáciou cyklohexánu a s obsahom hydroxylových skupín 30 až 800 (200 až 300) mg KOH/g, prípadne aspoň s jednou zlúčeninou najmenej s dvoma aktívnymi vodíkmi a z pomocných látok, ako katalyzátorov, najmä trimerizačnej reakcie, pričom výhodne za miešania hlavne polyesterpolyol reaguje s di- až polyizokyanátmi pri pomere skupín $\text{—NCO/—OH} = 1,05$ až 10 (2 až 6).

Spôsob nachádza použitie hlavne v stavebníctve, pri výstavbe a izolácii domov, v strojárstve, v nábytkárskom a spotrebnom priemysle.

Vynález sa týka spôsobu výroby izokyanurátov, zvlášť izokyanurátových pien z polyesterpolyolov na báze vedľajších produktov z petrochemickej výroby, prípadne ich zmesí s polyéterpolyolmi alebo inými organickými zlúčeninami, ktoré majú v molekule najmenej jeden aktívny vodík.

Príprava izokyanurátových pien z hľadiska tvorby a štruktúry pien, obsahujúcich izokyanurátové kruhy, vytvorené trimerizáciou izokyanátov je známa. Charakteristickou vlastnosťou izokyanurátového kruhu je jeho vysoká termická a hydrolytická stabilita. Penové hmoty, pripravené trimerizáciou samotných izokyanátov majú veľmi nízku odolnosť voči mechanickému namáhaniu. Ich zlepšenie, predovšetkým zníženie extrémne vysokej drobivosti sa dosiahne modifikáciou izokyanurátových pien uretánovými väzbami (USA pat. 2 979 485 a 2 993 870). Takéto peny možno tiež pripraviť trimerizáciou uretánového predpolyméru s koncovými —NCO skupinami (J. Cell. Plast. 1, 85, /1965/).

V súčasnosti sa najčastejšie používa metóda prípravy pien v jednom stupni. Príprava izokyanurátových pien vytvorených z polyesterpolyolov o molekulovej hmotnosti nižšej ako 300 je podstatou belgického patentu číslo 680 380. Použitie polyolu s mol. hmot. väčšou ako 300 je zasa predmetom francúzskeho patentu 1 511 865. Známe sú aj ďalšie podobné spôsoby prípravy izokyanurátových pien (J. Cell. Plast. 4, 249, /1968/; J. Cell. Plast. Sept., Október 203, /1970/; J. Cell. Plast. Mar/Apr. 91, /1970/; belgický patent číslo 723 151).

Nevýhodou doterajších postupov je však nutnosť použitia polyéterpolyolov obsahujúcich sekundárne hydroxylové skupiny a s tým súvisiace problémy s použitím aktivátorov tvorby izokyanurátových pien a ich pevnosťou. Klasické polyesterpolyoly na báze kyseliny adipovej alebo kyseliny ftalovej, prípadne iných, ktoré majú primárne hydroxylové skupiny, sú pri obsahu hydroxylových skupín 200 až 300 mg KOH/g viskózne kvapaliny, pritom pomerne drahé a nutno ich spracovávať spravidla len v spojitosti s väčším množstvom polyéterpolyolu.

Polyuretánová pena sa pripravuje z polyesterpolyolu alebo polyéterpolyolu za prítomnosti izokyanátov, pričom pomer NCO skupín ku OH skupinám je zvyčajne 1,1 : 1 až 1,6 : 1.

Izokyanurátová pena sa vyrába z rovnakých surovín, avšak pomer NCO skupín ku OH skupinám je značne vyšší, zvyčajne 2 až 6 : 1.

Oproti polyuretánovej pene obsahuje izokyanurátová pena značne vyšší obsah izokyanurátových kruhov.

Technicko-ekonomicky výhodná výroba polyesterpolyolov je na báze druhotných surovín, napr. destilačných zvyškov z výroby cyklohexanónu (čs. AO č. 229 429). Z polyesterpolyolov na ich báze, s obsahom hydroxylového čísla obvykle nad 400 mg KOH/g

a pri reakcii s diizokyanátmi v pomere NCO ku OH skupinám v reakčnej zmesi 1,05 až 2 sa pripravuje tvrdá polyuretánová pena (čs. AO č. 233 472). Táto pena nie je však samozhášavá a pre niektoré aplikácie nevyhovuje. Na zvýšenie samozhášavosti sa preto používajú retardéry horenia, ktoré sú pomerne drahé a pre špeciálne účely nepostupujú. Okrem uvedených nedostatkov má nižšiu tepelnú stabilitu a odolnosť proti hydrolyze.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby izokyanurátov, hlavne vo forme tvrdej izokyanurátovej peny reakciou najmenej jedného diizokyanátu až polyizokyanátu s polyolovým komponentom alebo zmesou polyolového komponentu s diolom až hexaolom, za prítomnosti pomocných látok, ako katalyzátorov, najmä trimerizačného katalyzátora, stabilizátorov, retardérov horenia, nadúvadí, plnidí, separátorov, pigmentov, farieb, pričom pomer —NCO skupín k —OH skupinám v reakčnej zmesi je 1,05 až 10, s výhodou 2 až 6, sa uskutočňuje tak, že polyolový komponent pozostáva sčasti alebo úplne z polyesterpolyolu, pripraveného esterifikáciou a/alebo preesterifikáciou a/alebo polyesterifikáciou vedľajšieho kyslíkatého organického produktu z výroby cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu oxidáciou cyklohexánu.

Výhodou spôsobu výroby podľa tohto vynálezu je využitie polyesterpolyolu, pripraveného z vedľajších produktov výroby cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu oxidáciou cyklohexánu, bez náročného čistenia, prípadne po jednoduchej úprave na výrobu izokyanurátových pien. Vzhľadom na nízku viskozitu polyesterpolyolov a obsah primárnych hydroxylových skupín v množstve 30 až 80 mg KOH/g, výhodne 200 — 300 mg KOH/g, možno použiť tieto polyesterpolyoly samotné, na rozdiel od polyesterpolyolov pripravených z klasických surovín pri príprave izokyanurátových pien. V niektorých špeciálnych prípadoch aplikácie tejto suroviny je výhodné použiť ju v zmesi s polyesterpolyolmi alebo inými na podobné účely známymi zlúčeninami.

Na prípravu izokyanurátov je z hľadiska ekonomického výhodné pracovať s polyolmi, ktoré majú obsah hydroxylových skupín v hraniciach 200 až 300 mg KOH/g s možnosťou využitia druhotných surovín.

Izokyanurátová pena vyrobená podľa tohto vynálezu má oproti polyuretánovej pene vyššiu tepelnú odolnosť. Túto tepelnú odolnosť (odolnosť proti horeniu a tvarová stabilita i pri vyššej teplote) sa nedosahuje u polyuretánovej peny ani za prídavku retardérov horenia a iných prísad.

Vhodné polyesterpolyoly, ktoré možno použiť na zmesi s polyesterpolyolom na báze vedľajších produktov z výroby cyklohexanónu oxidáciou cyklohexánu sú produkty reakcie viacmocných alkoholov, ako glycerol

lu, trimetylolpropánu ap., polykarboxylových kyselín alebo viacmocných fenolov s nízko-molekulárnou 1,2-epoxyzlúčeninou, ktorá obsahuje v molekule jednu epoxyzlúčeninu, napr. propylénoxid, epichlórhydrín, etylén-oxid.

Polyesterpolyoly pripravované podľa tohto vynálezu možno miešať s inými polyester-polyolmi na báze dikarboxylových kyselín a/alebo ich anhydridov s dvojmocnými alebo viacmocnými alkoholmi a/alebo polyéter-polyolmi.

Ako izokyanátová zložka podľa tohto vynálezu prichádzajú do úvahy mnohé organické di- až polyizokyanáty, napr. arylpolyizokyanáty benzénového alebo naftalénového radu, ktoré sú reaktívnejšie a menej toxické ako alifatické diizokyanáty až polyizokyanáty. Takými sú:

2,4-toluéndiizokyanát,
2,6-toluéndiizokyanát

a ich zmesi. Môžu sa použiť ďalšie izokyanáty, napríklad:

fenyléndiizokyanát,
alfa-naftaléndiizokyanát,
4-toluéndiizokyanát,
n-hexyléndiizokyanát,
metylén-bis-(4-fenyléndiizokyanát),
metán-3,3'-ditoluén-4,4'-diizokyanát,
4,4'-metándifenyldiizokyanát,
3,3'-dimetoxi-4,4'-difenyldiizokyanát,
1,5-naftaléndiizokyanát,
2,4-chlórfenyldiizokyanát,
hexametyldiizokyanát,
1,3-cyklopentyléndiizokyanát,
1,2-cyklohexyléndiizokyanát,
1,4-cyklohexyléndiizokyanát,
cyklopentylidéndiizokyanát,
cyklohexylidéndiizokyanát,
p-fenyldiizokyanát,
n-fenyldiizokyanát,
4,4'-difenylpropándiizokyanát,
1-metyl-2,4-fenyldiizokyanát,
4,4'-difenyldiizokyanát,
1,2-propyléndiizokyanát,
1,2-butyléndiizokyanát,
etylidéndiizokyanát,
propylidéndiizokyanát,
butylidéndiizokyanát,
1,3,5-triizokyanátbenzol,
2,4,6-triizokyanátotoluén,
2,4,6-triizokyanátoclórbenzén,
4,4',4''-trifenylmetántriizokyanát,
polymetylénpolyfenylizokyanát, alebo ich zmesi.

Vysokomolekulové polyizokyanáty sú kvalitné produkty reakcií diizokyanátov a polyhydroxyzlúčenín alebo polyamínov. Okrem toho môžu sa použiť polyizotiokyanáty alebo zmesi polyizokyanátov. Podobne sa môžu použiť technické nečistené alebo surové polyizokyanáty, napr. surová zmes metylén-bis-(-fenylizokyanátu).

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

Na vlastnosti tvrdých izokyanurátových pien má značný vplyv druh a množstvo pomocných látok, medzi ktoré patria aktivátory, stabilizátory, emulgátory, nadúvadla, rozpúšťadlá, zrážadlá, plnidlá a pod.

Ako aktivátory možno použiť mnohé zlúčeniny (J. H. Saunders a K. C. Frisch v knihe *Polyurethanes*, preklad: *Chimija polyuretanov*, Izdatel'stvo „Chimije“, Moskva 1968).

Zo známych zlúčenín prichádzajú do úvahy najmä terciárne amíny, napr. N,N'-dimetylcyklohexylamín, dimetyletanolamín, trietylendiamín, dimetylanilín, pyridín, etylmorfolín, chinolín a pod., alebo organokovové zlúčeniny ako dibutylcínlaurát, n-butylcíntrichlorid, trimetylcínhydroxid, dimetylcindichlorid, octan ortuťnatý, soli antimónu, bizmutu a pod. Pri použití nerafinovaných vedľajších produktov z výroby cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu, je potrebné počítať s katalytickým vplyvom prítomných kovov, najmä solí kobaltu, chrómu, mangánu, molybdénu, železa a iných kovov.

Účinok katalyzátorov sa často správnou voľbou množstiev jednotlivých komponentov zvýši, pričom dochádza k synergickému účinku, najmä pri použití solí cínu a erciálnych amínov. Vhodnou voľbou koncentrácie, druhu a vzájomného pomeru katalyzátorov možno ovplyvniť nielen priebeh reakcie hydroxylovej skupiny s izokyanátovou, ale aj tvorbu a vlastností peny.

Trimerizačné katalyzátory, vhodné na prípravu polyuretan-izokyanurátových pien sú známe a najmä v patentovej literatúre opísané. Zhrňujú terciárne amíny (NSR pat. č. 951 161; USA pat. 2 993 870; V. Brit. pat. č. 856 372), trialkylfosfíny (Hofmann A. W.: *Jahresber* 349 /1958/, Ber. 3, 761 /1870/), organické óniové zlúčeniny, etylénimíny, karboxyláty kovov, zásadité katalyzátory zahrňujúce oxidy alkalických kovov a kovov alkalických zemín, ich hydroxidy, uhličitany, alkoholáty a fenoláty, ďalej alkalické soli enolizovateľných zlúčenín, zlúčenín cínu, antimónu, Friedel-Craftsové katalyzátory a cheláty alkalických kovov. Dobré známe sú kombinácie katalyzátorov s terc. amínom (USA patenty 3 180 846, 3 166 483, 3 179 626, 3 170 628, 3 154 522, 2 993 870, 2 146 219; NSR pat. 1 013 869), ako aj organické oxoniové zlúčeniny (V. Brit. pat. 837 120 a USA pat. číslo 3 010 963), a ďalšie katalyzátory (V. Brit. pat. 809 809, 1 155 768; Hofmann A. W.: Ber. 18, 764 /1886/, Frenzel W.: Ber. 21, 411 /1888/; USA pat. 2 801 244).

Príklady zásaditých katalyzátorov zahrňujú oxidy alkalických kovov alebo kovov al-

kalických zemín, ich hydroxidy, uhličitany, alkoholáty (V. Brit. pat. 809 809).

Praktické použitie z týchto katalyzátorov majú však len tie, ktoré v koncentrácii 0,1 až 10 % hmot. umožnia trimerizáciu izokyanátov pri teplote 20 °C tak, že konverzia počas 10 minút presiahne 85 až 90 % hmot. Medzi takéto katalyzátory patrí hlavne 2,4,6-tris-(dimetylamínometyl)fenol, 2,4,6-tris-(dietylamínometyl)fenol, N,N',N''-tris-(dimetylamínopropyl)-sym-hexahydrothiazín, hydroxid draselný, hydroxid sodný, octan draselný a kombinácie terciárneho amínu s alkalickou soľou.

Ako štartéry reakcie, prípadne ako rozpúšťadlo pre trimerizačný katalyzátor sa používajú nízkomolekulárne dioly, ako etylénglykol, dietylénglykol, propylénglykoly a 1,4-butylénglykol. Koncentrácia katalytického systému sa volí tak, aby štartovací čas, doba rastu peny a strata lepidlosti vyhovovali požiadavkám, t. j. štartovací čas sa pohybuje v hraniciach 8 až 20 sekúnd, doba rastu 15 až 90 sekúnd, strata lepidlosti 18 až 180 sekúnd.

Z dostupných nadúvadiel sa používajú zvyčajne také zlúčeniny, ktoré pri zahriatí alebo premene s izokyanátom uvoľňujú plyné zlúčeniny. Prednostne sa používajú pri penení nízkomolekulárne kvapaliny a voda. Reakčné teplo a reakcia vody s diizokyanátom spôsobuje penenie zmesi za tvorby dostatočne stabilnej peny, ktorá si udržuje svoju formu, kým hmota nezgelovatí. Vhodné nízkomolekulárne kvapaliny sú fluórochlór-uhľovodíky, ktoré majú teplotu varu približne medzi 20 až 50 °C alebo ich zmesi, napr. trichlórfluórmetán, trichlórfluórretán, dichlórmonofluórmetán, monochlórretán, monochlórmonofluórretán, difluórmonochlórretán alebo difluórdichlórretán. Môžu sa však použiť aj zlúčeniny s teplotou varu —50 až 110 °C, prípadne i s vyššou teplotou varu (USA pat. 2 865 969).

Stabilizátory zabezpečujú tvorbu, veľkosť a rovnomernosť buniek peny. Sú to organosilány, napr. zmesné polysiloxán-polyoxalkylénové polyméry (USA pat. 2 834 748 a 2 917 480).

Význam emulgátorov spočíva v zlepšení rozpustnosti reakčných komponentov, prípadne pomocných látok. Vhodné sú mnohé emulgátory, ďalej dioktylfthalát, dibutylftalát a podobne.

Do izokyanurátových pien, pripravených podľa tohto vynálezu, je možné pridať retardéry horenia typu bis-(haloalkyl)fosfátov, predovšetkým bis(2-chlóretyl)fosfát, bis(2-brómetyl)fosfát, 2-chlórpropánfosfát a ďalšie organické zlúčeniny, ktoré pôsobia súčas-

ne ako zmäkčovadlá. Ako retardéry horenia je možné použiť aj anorganické látky, ktoré majú tiež funkciu plnidla a farbiva, ako napríklad amóniumfosfáty, boritan sodný, oxid antimonitý, ale aj organické polymérne látky, ako práškový polyvinylchlorid.

Postup podľa vynálezu sa môže realizovať známymi postupmi vylieváním alebo striekáním na bežných zariadeniach, používaných na výrobu polyuretánových hmôt. V závislosti od druhu vypeňovacieho zariadenia sa volí spôsob dávkovania jednotlivých komponentov.

Ďalšie podrobnosti spôsobu podľa tohto vynálezu, ako aj ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov.

Pr í k l a d 1

Do 30 g polyesterpolyolu, pripraveného esterifikáciou a/alebo polyesterifikáciou 630 gramov destilačných zvyškov z výroby cyklohexanónu, 160 g trimetylolpropánu a 81,2 g dietylénglykolu, za prítomnosti 0,2 g tetrabutyltitanátu, s obsahom hydroxylových skupín 256,8 mg KOH/g sa pridá 2,2 g stabilizátora Tagostab B 1903, 0,6 g zmesi dimetylcyklohexylamínu a dibutylcindilaurátu, v hmotnostnom pomere 10 : 1, 17 g 50 %-ného roztoku octanu draselného v etylénglykole, 0,85 g 2,4,6-tris(dimetylamínometyl)fenolu a 15,7 g trichlórfluórmetánu ako nadúvadla. V papierovom povoskovanom pohári sa po dobrom premiešaní zložiek polyolový komponent zmieša so 113,1 g surového 4,4'-diizokyanátodifenylmetánu.

Vzniknutá pena má štartovací čas 15 sekúnd, dobu rastu 38 sekúnd a stratu lepidlosti 88 sekúnd a objemovú hmotnosť 40 kg/m³. Pena má rovnomernú štruktúru, nemá krehký povrch a podľa normy ASTM 1692 je samozhášavá.

Pr í k l a d 2

Do 35 g polyesterpolyolu pripraveného podľa príkladu 1 o hydroxylovom čísle 256,8 miligramu KOH/g sa pridá 15 g polyéterpolyolu Slovaprop T-450 s hydroxylovým číslom 450 mg KOH/g, 1 g stabilizátora Tagostab B 1903, 0,85 g 2,4,6-tris(dimetylamínometyl)fenolu, 0,5 g zmesi dimetylcyklohexylamínu (hmotnostný pomer 10 : 1) a 20 g trichlórfluórmetánu. Po zhomogenizovaní sa polyolový komponent zmieša so 122 g difenylmetándiizokyanátu (izokyanátový index 300). Vzniknutá pena má rovnomernú štruktúru a podľa normy ASTM 1692 je samozhášavá. Štartovací čas je 45 sekúnd, doba rastu 90 sekúnd a strata lepidlosti 96 sekúnd.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby izokyanurátov, hlavne vo forme tvrdej izokyanurátovej peny reakciou najmenej jedného diizokyanátu až polyizokyanátu s polyolovým komponentom alebo zmesou polyolového komponentu s diolom, až hexaolom, za prítomnosti pomocných látok, ako katalyzátorov, najmä trimerizačného katalyzátora, stabilizátorov, retardérov horenia, nadúvadiel, plnidiel, separátorov, pigmentov, farbív, pričom pomer —NCO sku-

pín k —OH skupinám v reakčnej zmesi je 1,05 až 10, s výhodou 2 až 6, vyznačujúci sa tým, že polyolový komponent pozostáva sčasti alebo úplne z polyesterpolyolu, pripraveného esterifikáciou a/alebo preesterifikáciou a/alebo polyesterifikáciou vedľajšieho kyslíkatého organického produktu z výroby cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu oxidáciou cyklohexánu.