



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

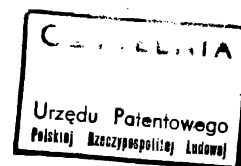
Int. Cl.³ C08G 18/42
C08G 18/14

Zgłoszono: 81 08 07 (P. 232530)

Pierwszeństwo: 80 08 29 Czechosłowacja

Zgłoszenie ogłoszono: 82 04 26

Opis patentowy opublikowano: 1986 10 31



Twórca wynalazku ———

Uprawniony z patentu tymczasowego: Výskumný ústav pre petrochémiu,
Nováky (Czechosłowacja)

Sposób wytwarzania poliuretanów lub poliuretanoizocyjanuranów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania poliuretanów i poliuretanoizocyjanuranów, zwłaszcza w postaci sztywnych pianek, na osnwie poliestropolioli otrzymanych z technicznie łatwo dostępnych petrochemicznych surowców i półproduktów.

Wiadomo, że pianki poliuretanowe otrzymuje się przez reakcję aromatycznych i/lub alifatycznych i/lub cykloalifatycznych izocyjanianów o liczbie grup funkcyjnych w cząsteczce wynoszącej powyżej 1, ze związkami zawierającymi w cząsteczce więcej niż jeden aktywny atom wodoru, wobec katalizatora, poroforu, stabilizatora, emulgatora, środka zmniejszającego palność i/lub innych substancji dodatkowych. Pianki poliuretanowe można otrzymać sposobem jednostopniowym lub wielostopniowym.

Jako izocyjaniany można stosować liczne związki zawierające grupy-NCO, przede wszystkim jednak techniczny 4,4-dwuiizocyjanian dwufenylometanu lub dwuiizocyjanian toluilenowy.

Drugim podstawowym surowcem jest komponent polioliowy zawierający aktywny atom wodoru, przede wszystkim są to polieteropoliiole i/lub poliestropoliiole. Ze względów ekonomicznych stosuje się w praktyce głównie polieteropoliiole.

Znany jest również sposób wytwarzania pianek poliuretanowych z poliestropolioli polegający na polikondensacji kwasu ftalowego, tereftalowego, adypinowego (opis patentowy RFN nr 913 474), kwasu sebacynowego (Cornwell A.C., Parker B.V. Brit.: Plastics 30/1967(strona 392) i ewentualnie innych kwasów dwu- i/lub polikarboksylowych i/lub ich bezwodników z dwoma i/lub wielowodorotlenowymi alkoholami, przy czym ilość i ewentualnie wzajemna proporcja podanych składników zależy od żądanych właściwości produktu końcowego. Składnikiem alkoholowym w sposobie otrzymywania poliestropolioli mogą być glikole, takie jak glikol etylenowy, glikol propylenowy, 1,4-butandiol, 1,6-heksandiol lub tlenki polialkilenowe o stopniu poliaddycji 2-10. Rozgałęzienie poliestropolioli można uzyskać za pomocą wielowartościowych alkoholi, takich jak heksantriol, gliceryna, trójmetyloolopropan, pentaerytryt itp.

Znany jest również sposób wytwarzania modyfikowanych uretanami pianek izocyjanuranowych z alifatycznych i/lub cykloalifatycznych i/lub aromatycznych dwu- i/lub poli- izocyjanianów, polieteropolioli i/lub polieteropoliestropolioli i/lub poliestropolioli, ponadto katalitycznego

układu reakcji uretanowej i/lub trimeryzacyjnej, poroforu, stabilizatora, emulgatora, środka zmniejszającego palność i/lub innych substancji pomocniczych.

Modyfikowaną piankę izocyjanuranową można otrzymać w dwóch etapach, przy czym w pierwszym etapie otrzymuje się polimer z poliolu i nadmiaru izocyjanianu lub otrzymuje się w wyniku kontrolowanej trimeryzacji izocyjanianów izocyjanian zawierający izocyjanurany, który w drugim etapie poddaje się reakcji z poliolem względnie przez oddziaływanie katalizatorów trimeryzacji na resztkowe grupy-NCO przekształca się w izocyjanurany otrzymując pianki, tak jak podano w opisach patentowych St. Zjedn. Am. nr 2 979 485, nr 2 993 870.

Stosowany obecnie częściej sposób otrzymywania pianki jest stosunkowo dobrze znany, przy czym reagent poliolowy w większości opisywanych sposobów stanowi polioli liniowy, umiarkowanie rozgałęziony, lub o dużym stopniu rozgałęzienia o ciężarze cząsteczkowym 62-2000, przy czym podany sposób jest opisany w belgijskim opisie patentowym nr 680 380, francuskim opisie patentowym nr 1 511 865, belgijskim opisie patentowym nr 723 161, Ball i Koll. J. Cell. Plast. 4, 248 (1960),.

Z polskich opisów patentowych nr 78 259 i nr 98 978 znane jest wykorzystywanie do otrzymywania poliuretanów etylenooligotereftalanu o masie cząsteczkowej 600-2000, uzyskiwanego przez glikolizę produktów odpadowych z procesu wytwarzania włókien poliestrowych.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że bardzo dobre wyniki uzyskuje się, jeżeli jako surowiec do wytwarzania poliuretanów lub poliuretanoizocyjanuranów zastosuje się produkty odpadowe z procesu wytwarzania tereftalanu dwumetylowego lub kwasu tereftalowego.

Według wynalazku sposób wytwarzania poliuretanów lub poliuretanoizocyjanuranów, zwłaszcza w postaci sztywnych pianek, na podstawie co najmniej jednego alifatycznego lub aromatycznego dwu- do poliizocyjanianu wobec substancji pomocniczych polega na tym, że składnik poliolowy, na który działa się dwu- do poliizocyjanianami, częściowo lub całkowicie składa się z poliestropoliolu otrzymanego przez transestryfikację i/lub poliestryfikację przez diole i/lub poliole składnika kwaśnego, przy czym do transestryfikacji i/lub poliestryfikacji jako składnik kwaśny stosuje się w całości lub w części pogon destylacyjny z procesu wytwarzania kwasu tereftalowego o liczbie kwasowej 60-610 mg KOH/g, liczbie zmydlenia 5-300 mg KOH/g, zawierający 10-90% wagowych związków o grupach karboksylowych i 1-70% wagowych związków o grupach estrowych z procesu utleniania toluenu lub ksylenu w temperaturze 100-500°C pod ciśnieniem 0,1-15 MPa i/lub pogon destylacyjny z procesu wytwarzania tereftalanu dwumetylowego o liczbie kwasowej 1-250 mg KOH/g i liczbie zmydlenia 70-800 mg KOH/g, zawierający 10-80% wagowych związków o grupach karboksylowych i 1-70% wagowych związków o grupach estrowych z procesu utleniania ksylenu w temperaturze 100-350°C pod ciśnieniem 0,1-15 MPa i estryfikacji w temperaturze 100-400°C pod ciśnieniem 0,1-10 MPa.

Zaletą sposobu według wynalazku wytwarzania poliuretanów lub poliuretanoizocyjanuranów polega na technicznym i ekonomicznym wykorzystaniu pogonów destylacyjnych z procesu wytwarzania kwasu tereftalowego oraz tereftalanu dwumetylowego, dzięki czemu rozszerza się bazę surowcową do otrzymania poliestropolioli i tym samym poliuretanów lub poliuretanoizocyjanuranów. Połączenie procesu wytwarzania poliestropolioli służących do otrzymywania poliuretanów i poliuretanoizocyjanuranów z procesem wytwarzania tereftalanu dwumetylowego lub kwasu tereftalowego umożliwia praktycznie bezodpadowe prowadzenie tych procesów, przy czym tak otrzymany poliestropoliol również bez oczyszczania lub ewentualnie po prostej obróbce nadaje się do otrzymywania sztywnych pianek.

W procesie wytwarzania poliuretanów lub izocyjanuranów modyfikowanych poliuretanami można stosować poliestropoliol oparty na estryfikacyjnych i/lub destylacyjnych pogonach z procesu wytwarzania tereftalanu dwumetylowego, jak również kwasu tereftalowego względnie w mieszaninie z innymi poliestropoliolami lub polietropoliolami. Stosowane poliestropoliole są produktami kondensacji ewentualnie również transestryfikacji i poliestryfikacji innych kwasów wielokarboksylowych lub innych bezwodników za pomocą dwu- lub wielowartościowych alkoholi ewentualnie poliglikoli. Do ich wytwarzania można stosować kwas adypinowy, dalej kwas szczawowy, malonowy, korkowy, bursztynowy, azelainowy, glutarowy, pimelinowy, nienasycone kwasy dwukarboksylowe, takie jak kwas maleinowy, fumarowy, itakonowy, bezwodnik ftalowy i bezwodnik maleinowy.

Jako alkohole można stosować glikol etylenowy i glikole polietylenowe o stopniu polimeryzacji 2-10, glikol propylenowy i glikole polipropylenowe o stopniu polimeryzacji 2-10, glikole butylenowe, dalej glicerynę, heksantrid, butantriol, trójmetylolopropan, pentaerytryt, mannit, sorbit itp.

Korzystnymi polieteropoliolami, które można stosować w mieszaninie z poliestropoliolem opartym na pogonach podestylacyjnych przy wytwarzaniu tereftalanu dwumetylowego i kwasu tereftalowego, są zwłaszcza produkty reakcji wielowodorotlenowych alkoholi z kwasami wielokarboksylowymi lub wielowartościowymi fenoli z małą cząsteczkowym związkiem alkoksylowym, który zawiera w cząsteczce co najmniej jedną grupę epoksydową.

Jako małą cząsteczkowe związki alkoksylowe można stosować tlenek etylenu, tlenek propylenu, tlenek butylenu, epichlorohydrynę, tlenek styrenu, etery glicydylowe itp.

W sposobie według wynalazku wytwarzania poliuretanów lub poliuretanoizocyjanuranów jako dwu- i poliizocyjaniany stosuje się przede wszystkim aromatyczne szeregu benzenowego i naftalenowego, takie jak 2,4-dwuiizocyjanian toluilenowy, 2,6-dwuiizocyjanian toluilenowy i ich mieszanina, dwuiizocyjanian fenylowy, dwuiizocyjanian naftylenu, 4,4'-dwuiizocyjanian dwufenylometanu, 4,4'-dwuiizocyjanianu, 3,3'-dwumetoksydwufenylenu, 2,4-dwuiizocyjanian chlorofenyleny, 2,4,6-trójizocyjanian toluileny itp, ponadto wielocząsteczkowe poliizocyjaniany jako ciekłe produkty reakcji dwuiizocyjanianów ze związkami wielowodorotlenowymi i/lub wieloaminami.

Na właściwości poliuretanów i poliuretanoizocyjanuranów mają wielki wpływ rodzaj i ilość substancji pomocniczych, takich jak katalizatory, stabilizatory, emulgatory, porofory, rozpuszczalniki, środki zmniejszające palność i wypełniacze.

Jako aktywatory reakcji uretanowej można stosować wiele znanych związków (I. H. Sanderns i K. C. Frish: *Poliurethanes*, Interscience Publishers 1967), przede wszystkim jednak trzeciorzędowe aminy, takie jak N, N'-dwumetylocykloheksyloamina, dwumetyloetanoloamina, trójetylenodwuamina, dwumetyloanilina, etylomorfolina, czterometyloguanidyna i/lub związki metaloorganiczne, przede wszystkim związki cyny, takie jak dwulaurynian dwubutylocyny, trojchlorek n-butylocyny, wodorotlenek trójmetylocyny.

W przypadku stosowania nieoczyszczonych pogonów podestylacyjnych i/lub poestryfikacyjnych do otrzymywania poliestropolioli należy się liczyć przy wytwarzaniu pianek poliuretanowych z katalitycznym działaniem obecnych metali, zwłaszcza soli Mn, Co, Fe, Cr, Ni itp.

Katalizatory trimeryzacji stosowane do wytwarzania poliuretanoizocyjanuranów są znane i opisane wyczerpująco w literaturze. Są to trzeciorzędowe aminy, fosfiny trójalkilowe, organiczne związki onionowe, etylenoiminy, karboksyleny metali, katalizatory zasadowe, takie jak tlenki metali alkalicznych, tlenki metali ziem alkalicznych, ich wodorotlenki, węglany, alkoholany, fenolany, ponadto sole metali alkalicznych związków enolizujących, związki cyny i antymonu, katalizatory Friedel-Craftsa i chelaty metali alkalicznych.

W praktyce spośród wymienionych katalizatorów stosuje się takie, które w stężeniu 0,1-10% wagowych umożliwiają trimeryzację izocyjanianów w temperaturze 20°C, przy czym w ciągu 10 minut konwersji ulega 85-90% wagowych. Do takich katalizatorów należą zwłaszcza 2,4,6-tris-/dwumetyloaminometylo/-fenol, 2,4,6-tris-/dwumetyloaminometylo/-fenol, N,N', N''-tris-/dwumetyloaminopropylo/-s-sześciowodorotriazyna, wodorotlenek sodu potasu, octan potasu i kombinacje trzeciorzędowych amin z solą metalu alkalicznego. Innymi substancjami dodatkowymi niezbędnymi do otrzymania pianki są porofory i stabilizatory pianki.

Jako porofory można stosować niskowrzące węglowodory, takie jak penta, heksan, heptan, przede wszystkim jednak chlorowcowęglowodory i zwłaszcza pochodne chlorowe i fluorowe, takie jak dwuchlorodwufuorometan, trójchlorofluoroetan, trójchlorotrójfluorometan itp. Do otrzymania poroforów można wykorzystać reakcję izocyjanianu z wodą z wytworzeniem dwupodstawionego mocznika i dwutlenku węgla.

Stabilność spienianej mieszaniny reakcyjnej i równomierne rozmieszczenie komórek w piance można uzyskać przy użyciu substancji powierzchniowo-czynnych z grupy stabilizatorów niejonotwórczych i silikonowych. Najczęstszymi stabilizatorami są stabilizatory z grupy alkoksylowanych siloksanów.

W sposobie według wynalazku wytwarzanie poliuretanów i/lub poliuretanoizocyjanuranów przede wszystkim w postaci sztywnych pianek można stosować również inne dodatki, takie jak środki zmniejszające palność, zwłaszcza fosforany tróchlorowcoalkilowe, ponadto różne wypełniacze, takie jak np. polimery na osnowie chlorku winylu, octanu winylu, akrylonitrylu itp. oraz wypełniacze nieorganiczne, takie jak węglan wapnia, proszek kwarcowy, azbest, szkło itp.

Przykład I. W kolbie czteroszyjnej o pojemności 5 dm³ zaopatrzonej w mieszadło, termometr kontaktowy, wypełnioną nasadkę i doprowadzenie azotu umieszcza się 1500 g pogonu destylacyjnego z wytwarzania tereftalanu dwumetylowego (liczba zmydlania 472 mg KOH/g, liczba kwasowa 56 mg KOH/g, temperatura topnienia 55°C/, 1500 g glikolu dwuetylenowego, 250 g pentaerytrytu i 1,5 g tlenku ołowiu jako katalizatora reestryfikacji. Reestryfikację prowadzi się w temperaturze 200°C, mieszając 250 obrotów na minutę w strumieniu azotu w ilości 40 dm³ na godzinę. Czas reestryfikacji trwa 5 godzin. Otrzymuje się produkt barwy ciemnej o liczbie kwasowej 1 mg KOH/g, liczbie hydroksylowej 460 mg KOH/g i lepkości $4,2 \times 10^{-1}$ Pa·s w temperaturze 25°C. Do 100 g tak przygotowanego poliestropoliolu dodaje się 1 g stabilizatora silikonowego Tegostab B 1903, 1 g dwumetylocykloheksyloaminy, 0,1 g kaprylanu cyny, 1 g wody, 30 g tróchlorofluorometanu i 135 g surowego 4,4'-dwuizocyjanianu metanodwufenyłu. Sztywna pianka poliuretanowa wykazuje ciężar objętościowy $30 \times 0,980665 \cdot 10 \text{ N/m}^3$, równomierną drobną strukturę o doskonałej stabilności wymiaru w temperaturze od -30 do 90°C o charakterystycznych czasach piankowania: czasu inicjacji 20 sek i czas ekspandowania pianki 46 sek.

Przykład II. Do 100 g poliestropoliolu przygotowanego według przykładu I wprowadza się 1,5 g stabilizatora silikonowego LK-221, 2 g emulgatora (dyspergator EM), 2 g trójetyloaminy, 20 g środka zmniejszającego palność (Phosgard XA 995), 40 g tróchlorofluorometanu i 130 g surowego 4,4'-dwuizocyjanianu metanodwufenyłu (Tedimon 31).

Otrzymuje się sztywną piankę poliuretanową o ciężarze właściwym (objętościowym) $35 \times 0,980665 \times 10 \text{ N/m}^3$ o obniżonej palności, korzystnej budowie i dobrej trwałości w temperaturze -25°C.

Przykład III. Według przykładu I przeprowadza się w ciągu 8 godzin transestryfikację 1500 g pogonu poestryfikacyjnego z wytwarzania tereftalanu dwumetylowego, 1500 g glikolu dwuetylenowego i 250 g trójmetylopropanu bez użycia katalizatora. Otrzymuje się ciemny produkt o liczbie kwasowej 0,6 mg KOH/g, liczbie hydroksylowej 430 mg KOH/g i lepkość $3,2 \times 10^{-1}$ Pa·s w temperaturze 25°C. Tak otrzymany poliestropoliol w ilości 30 g miesza się z 1,7 g stabilizatora silikonowego (Tegostab B 1903), 0,7 g dwumetylocykloheksyloaminy, 0,07 g dwulaurynianu dwubutylocyny, 1,4 g 50% roztworu octanu potasu w glikolu etylenowym, 0,7 g 2,4,6-tris-/dwumetyloaminometylo/-fenolu, 11,2 tróchlorofluorometanu i 131,5 g surowego 4,4'-dwuizocyjanianu metanodwufenyłu o nazwie fabrycznej Desmodur 44V.

Otrzymana sztywna pianka poliuretanowo-izocyjanuranowa wykazuje czas inicjacji 17 sek ekspandowania 45 sek., ciężar objętościowy $38,4 \times 0,980665 \times 10 \text{ N/m}^3$, kruchość 17% i jest samogasnąca według normy ASTM 1692.

Przykład IV. Poliolowy składnik reakcji otrzymywania sztywnej pianki poliuretanowej wytwarza się przez zmieszanie 60 g poliestropoliolu otrzymanego według przykładu III, 40 g otrzymanego drogą propoksylacji poliestropoliolu (Slovaprop T-450), o liczbie hydroksylowej 440 mg KOH/g, 1 g stabilizatora (Tegostab B 1903), 1 g trójetylenodwuaminy, 0,5 g emulgatora (Slovasol SF), 45 g tróchlorofluorometanu i 115 g surowego 4,4'-dwuizocyjanianu metanodwufenyłu. Charakterystyczne czasy piankowania mają następujące wartości: czas inicjowania 20 sek., czas ekspandowania pianki 50 sek., zanik lepkości 50 sek. Otrzymuje się sztywną piankę o jednorodnej, drobnokomórkowej strukturze wykazującą ciężar objętościowy $35 \times 0,980665 \times 10 \text{ N/m}^3$ i doskonałą trwałość w temperaturze -25°C.

Przykład V. Do wytwarzania sztywnej jednorodnej pianki poliuretanowej stosuje się poliestropoliol otrzymany prze transestryfikację 1500 g pozostałości z wytwarzania tereftalanu dwumetylowego (liczba kwasowa 45 mg KOH/g, liczba zmydlania 450 mg KOH/g, zawartość kobaltu 0,15% wagowych, zawartość manganu 0,08% wagowych) za pomocą 1500 g glikolu dwuetylenowego i 200 g pentaerytrytu. Reakcję prowadzi się przez 6 godzin w strumieniu azotu 50 dm³ na godzinę bez katalizatora.

Do 100 g tak otrzymanego poliestropoliolu dodaje się stabilizator (Tegostab B 1903), 7 g 1,4-butylenoglikolu, 1,5 g trójetiloaminy, 0,15 g dwulaurynianu dwubutylocyny, 1 g emulgatora (Slovasol SF), 20 g tróchlorofluorometanu i 135 g sztywnego 4,4'-dwuizocyjanianu metanodwufenylu. Po homogenizacji mieszaninę wprowadza się do oddzielnej formy metalowej utrzymywanej w temperaturze 50°C otrzymuje się piankę o ciężarze objętościowym $450 \times 0,980665 \times 10 \text{ N/m}^3$ o doskonałej, zwartej powierzchni.

Przykład VI. Otrzymuje się poliestropoliol z 1200 g z pozostałości poestryfikacyjnych z wytwarzania tereftalanu dwumetylowego (liczba kwasowa 48,7 mg KOH/g, liczba zmydlania 482,7 mg KOH/g, zawartość kobaltu 0,16% wagowego, zawartość manganu 0,05% wagowego /przez reestryfikację za pomocą 217 g glikolu etylenowego i 250 g 1,4-butandiolu wobec 0,9 g tlenku ołowiu jako katalizatora reestryfikacji. Przez transestryfikację w temperaturze 210°C przez 10 godzin otrzymuje się poliestropoliol o liczbie kwasowej 0,8 mg KOH/g i liczbie hydroksylowej 44 mg KOH/g.

Do 100 g poliestropoliolu dodaje się 2,7 g wody, 2,5 g trójetanoloaminy, 0,25 g trójetylenodwuaminy, 0,4 g dwumetyloetanoloaminy, 0,4 g stabilizatora (Tegostab B 4133), 10 g tróchlorofluorometanu i 48 g mieszaniny 4,4'-dwuizocyjanianu metanodwufenylu z dwuizocyjanianem toluilenowym w stosunku wagowym 60/40. Otrzymuje się piankę poliuretanową o ciężarze objętościowym $40 \times 0,980665 \times 10 \text{ N/m}^3$, odkształceniu trwałym 2,4%, wytrzymałości na sprężanie 2,3 kPa i wytrzymałości na rozciąganie 59 kPa.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania poliuretanów lub poliuretanoizacyjanuranów, zwłaszcza w postaci sztywnej pianki, na podstawie co najmniej jednego alifatycznego lub aromatycznego dwu- do poliiizocyjanianu wobec substancji pomocniczych, **znamienny tym**, że składnik polioliowy, na który działa się dwu- do poliiizocyjanianami, składa się częściowo lub całkowicie z poliestropoliolu otrzymanego przez transestryfikację i/lub poliestryfikację składnika kwaśnego za pomocą dioli i/lub polioli, przy czym do transestryfikacji i/lub poliestryfikacji jako składnik kwaśny wprowadza się w całości lub części pogoń destylacyjny z procesu wytwarzania kwasu tereftalowego o liczbie kwasowej 60-610 mg KOH/g, liczbie zmydlania 5-300 mg KOH/g, zawierający 10-90% wagowych związków o grupach karboksylowych i 1-70% wagowych związków o grupach estrowych z procesu utleniania toluenu lub ksylenu w temperaturze 100-500°C pod ciśnieniem 0,1-15 MPa i/lub pogoń destylacyjny z procesu wytwarzania tereftalanu dwumetylowego o liczbie kwasowej 1-250 mg KOH/g i liczbie zmydlania 70-800 mg KOH/g, zawierający 10-80% wagowych związków o grupach karboksylowych i 1-70% wagowych związków o grupach estrowych z procesu utleniania ksylenu w temperaturze 100-350°C pod ciśnieniem 0,1-15 MPa i estryfikacji w temperaturze 100-400°C pod ciśnieniem 0,1-10 MPa.