

# PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

## 308 829

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

*C08J 11/24* (2006.01)  
*C08L 75/08* (2006.01)

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2020-329**  
(22) Přihlášeno: **09.06.2020**  
(40) Zveřejněno: **23.06.2021**  
**(Věstník č. 25/2021)**  
(47) Uděleno: **14.05.2021**  
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **23.06.2021**  
**(Věstník č. 25/2021)**

(56) Relevantní dokumenty:

G. Behrendt, B.W. Naber: "The chemical recycling of polyurethanes (review)", Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 44 (1), 3-23 (2009); P. Horák "Využití obnovitelných a recyklovatelných surovin pro přípravu nových polymerních materiálů" Přírodovědecká fakulta, Universita Karlova, Ústav makromolekulární chemie AV ČR, 2012.  
CZ 262334 B1; CZ 252660 B1; DE 3232461 A1.

(73) Majitel patentu:  
ECORETAN s.r.o., Prostějov, CZ

(72) Původce:  
Ing. Eva Jelínková, Praha 8, Karlín, CZ  
Ing. Luděk Petrjánoš, Břeclav, Poštorná, CZ

(74) Zástupce:  
Václav Müller, Filipova 2016/6, 148 00 Praha 4,  
Chodov

(54) Název vynálezu:  
**Směs pro výrobu polyuretanové pěny**

(57) Anotace:  
Směs pro výrobu polyuretanové pěny podle tohoto vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že její polyolovou složku tvoří polyolová směs (A), která obsahuje 10 až 25 hmotnostních dílů recyklovaného polyolu z téže polyuretanové pěny, kde recyklovaný polyol je tvořen glykolyticky neúplně rozloženým polyuretanovým odpadem obsahujícím 50 až 100 hmotnostních dílů polyethylenglykolů o číselné molekulové hmotnosti 200 až 600 g/mol a/nebo 0,0001 až 50 hmotnostních dílů polypropylenglykolů o číselné molekulové hmotnosti 400 až 6000 g/mol a hmotnostní zastoupení polyethylenglykolu je 50 až 100 hmotnostních dílů a polypropylenglykolu 0,0001 až 50 hmotnostních dílů, přičemž recyklovaný polyol dále obsahuje 0,0001 až 5 hmotnostních dílů nerozloženého polyuretanu o disperzitě 0,001 až 0,1 mm.

CZ 308829 B6

## Směs pro výrobu polyuretanové pěny

### Oblast techniky

5 Vynález se týká směsi pro výrobu polyuretanové pěny vyrobené z recyklovaného polyolu připraveného neúplnou glykolýzou, kterou se v této formě vrací původní vyrobená flexibilní polyuretanová pěna zpět do výrobního procesu a to v množství, které dostatečně zajišťuje zpracování veškerého polyuretanového odpadu vznikajícího při výrobě polyuretanových dílů,  
10 např. flexibilních polyuretanových dílů v automobilovém průmyslu.

Takto lze vyrobit novou polyuretanovou flexibilní pěnu, která obsahuje alespoň 20 hmotnostních dílů polyolové směsi vyrobené podle tohoto vynálezu jako náhradu za originální směs polyolů, přičemž mechanické vlastnosti, jako pevnost v tahu, tažnost, apod. zůstávají v požadované  
15 toleranci.

### Dosavadní stav techniky

20 Odpadní flexibilní polyuretanová pěna patří mezi reaktoplasty rozložitelné za zvýšené teploty. Rozklad polyuretanů je obecně možný jejich hydrolýzou, aminolýzou a alkoholýzou (glykolýzou). Hydrolýza polyuretanů je založena na využití vodní páry, kterou jsou hydrolyzovány uretanové vazby za vzniku polyolů a aminů.

25 Aminolýza polyuretanů je založena na štěpení uretanových vazeb aminy a konečnými produkty jsou oligomerní močoviny a aminy. Alkoholýza je proces, ve kterém polyuretan reaguje s alkoholy za zvýšeného tlaku a teploty a produktem této reakce jsou původní polyoly použité při výrobě polyuretanu a produkty na bázi substituované močoviny.

30 Nejvhodnější se jeví metoda chemického rozkladu polymerní sítě polyuretanu na směs polyolů glykolýzou, která využívá vroucí glykoly jako rozkladný reagent. Je znám patent US 4159972, který řeší obdobný glykolytický proces, avšak od tohoto patentu se vynález ubírá jinou cestou a nevyužívá destilaci za účelem odčerpání přebytku glykolyzního činidla. Nevýhoda tohoto řešení je spatřována v tom, že destilace je energeticky velmi náročnou a drahou technologií. Patent  
35 US 5653542 popisuje polyolovou směs jiného složení, jehož nevýhoda je spatřována v tom, že složení polyolové směsi vyrobené z odpadového polyuretanu je nutné korigovat na obsah vody destilací, což je energeticky drahé a složení polyolové směsi obsahuje přídavek 1,3-dikarbonylové sloučeniny, které se přidávají do reakční směsi před nebo během reakce.

40 Složení polyolové směsi při chemickém rozkladu polyuretanové flexibilní pěny zmiňují patenty MX 2018008940, PL 170805, KR 100388893, WO 2008012908, JPH 04209616, JP 2000109529, JPH 06107761, JPS 60123539, JPS 6195036, JPH 0485318, JPH 0480256, JPS 62121719, JPS 5767624, JPS 5667329, JPS 621716, JPS 5650919, JPH 04318015, JPS 57118, JPS 61203116, JPH 10204149, JPH 02202510, JPS 60166315, JPS 63175017, JPS 63175016,  
45 JPH 08188637 a GB 1353548. Patenty MXPA 04012495, JPH 0948834 a JPH 0525242 se týkají složení polyolové směsi, kde u každé komponenty jsou uváděny desítky sloučenin případně obchodních produktů.

Obvyklé složení polyolové směsi pro výrobu flexibilní polyuretanové pěny obsahuje polyetherové nebo polyesterové polyoly, hydroxylové nebo aminové prodlužovače řetězce, síťovací činidla na bázi vícefunkčních aminových nebo hydroxylových sloučenin, katalyzátory (urychlovače) reakcí, nadouvadla fyzikální nebo chemické, stabilizátory pěny a další aditiva jako retardéry hoření, pigmenty atd., reagující s izokyanátem na bázi MDI.  
50

Hlavní nevýhoda stávajících řešení je spatřována v tom, že většina postupů chemické recyklace odpadní polyuretanové flexibilní pěny se soustřeďuje na její úplný glykolytický rozklad na polyoly.

## 5 Podstata vynálezu

Uvedené nedostatky do značné míry odstraňuje směs pro výrobu polyuretanové pěny podle tohoto vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že její polyolovou složku tvoří polyolová směs (A), která obsahuje 10 až 25 hmotnostních dílů recyklovaného polyolu z téže polyuretanové pěny, kde recyklovaný polyol je tvořen glykolyticky neúplně rozloženým polyuretanovým odpadem obsahujícím 50 až 100 hmotnostních dílů polyethylenglykolů o číselné molekulové hmotnosti 200 až 600 g/mol a/nebo 0,0001 až 50 hmotnostních dílů polypropylenglykolů o číselné molekulové hmotnosti 400 až 6000 g/mol a hmotnostní zastoupení polyethylenglykolu je 50 až 100 hmotnostních dílů a polypropylenglykolu 0,0001 až 50 hmotnostních dílů, přičemž recyklovaný polyol dále obsahuje 0,0001 až 5 hmotnostních dílů nerozloženého polyuretanu o disperzitě 0,001 až 0,1 mm.

Podstata řešení spočívá v použití recyklovaného polyolu v polyolové směsi pro flexibilní polyuretanovou pěnu, který má vysokou disperzitu a širokou distribuci molekulových hmotností od 200 g/mol až po více než 1 000 000 g/mol a který obsahuje zároveň i makročástice až do velikosti 0,1 mm. Hlavní výhodou směsi pro výrobu polyuretanové pěny spočívá v tom, že recyklovaný polyol je produktem neúplného glykolytického rozkladu flexibilní polyuretanové pěny, která se tímto způsobem vrací zpět do výrobního procesu. Další výhodou je, že tento recyklovaný polyol je charakterizován stejným, případně i vyšším hydroxylovým číslem, než originální polyetherpolyol, několikanásobně vyšší viskozitou a velmi omezenou snahou po rozvrstvení směsi přestože obsahuje jak polyolové produkty glykolýzy, tak produkty glykolyzované substituované polymočoviny po reakci izokyanátu s vodou a přibližně dvojnásobným aminovým číslem. Použití kombinace polyethylenglykolů a polypropylenglykolů v širokém rozmezí molekulových hmotností jako glykolyzačního činidla doplňuje statistickou strukturu polyolové směsi, přispívá k její stabilitě, takže není nutné doplňovat směs zvýšením obsahu stabilizátorů pěnění, katalyzátory ani jinými aditivami kromě vody. Glykolyzační činidlo je složeno z polyethylenglykolů o průměrné číselné molekulové hmotnosti 200 až 600 g/mol a/nebo polypropylenglykolů o průměrné číselné molekulové hmotnosti 400 až 6000 g/mol, přičemž hmotnostní podíl polyuretanu a polyethylenglykolů spolu s polypropylenglykoly je 1:0,8 až 1:1,2 a v těchto polyglykolech, směsi polyethylenglykolů a polypropylenglykolů, je zastoupení polyethylenglykolů 50 až 100 hmotnostních dílů a polypropylenglykolů 0,0001 až 50 hmotnostních dílů a recyklovaný polyol je produktem neúplné glykolýzy a obsahuje až 5 hmotnostních dílů nerozloženého polyuretanu ve formě částic o největší velikosti 0,1 mm.

Další výhodou je, že recyklovaný polyol je díky velké disperzitě molekulových hmotností polyglykolů, směsi polyethylenglykolů a polypropylenglykolů, a také obsahu nerozložených částic o disperzitě menší než 0,1 mm méně náchylný k fázovému rozdělení a jeho stabilita je plně srovnatelná s originální polyolovou směsí (A). Polydisperzita recyklovaného polyolu je vyšší než u polyolové směsi (A). Neúplná glykolýza odpadní polyuretanové flexibilní pěny probíhá za teploty nepřesahující 185 °C po dobu kratší než 30 minut na směs polyolů a na glykolyzované substituované polymočoviny.

## Příklad uskutečnění vynálezu

Směs pro výrobu polyuretanové pěny podle tohoto vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že její polyolovou složku tvoří polyolová směs (A), která obsahuje 10 až 25 hmotnostních dílů recyklovaného polyolu z téže polyuretanové pěny, kde recyklovaný polyol je tvořen glykolyticky neúplně rozloženým polyuretanovým odpadem obsahujícím 50 až 100 hmotnostních dílů polyethylenglykolů o číselné molekulové hmotnosti 200 až 600 g/mol a/nebo 0,0001 až 50

hmotnostních dílů polypropylenglykolů o číselné molekulové hmotnosti 400 až 6000 g/mol a hmotnostní zastoupení polyethylenglykolu je 50 až 100 hmotnostních dílů a polypropylenglykolu 0,0001 až 50 hmotnostních dílů, přičemž recyklovaný polyol dále obsahuje 0,0001 až 5 hmotnostních dílů nerozloženého polyuretanu o disperzitě 0,001 až 0,1 mm. Polydisperzita recyklovaného polyolu je vyšší než u polyolové směsi (A).

Provedení vynálezu ilustrují materiálové vzorky vyrobené z originálního polyuretanu a ze vzorků vyrobených z polyuretanu, který obsahuje v polyolové směsi (A) 20 hmotnostních dílů recyklovaného polyolu jako materiálovou náhradu za originální polyetherovou polyolovou směs (A). Ve všech materiálových vzorcích byl pro výrobu polyuretanu brán stejný izokyanát (B) typu MDI.

Směšovací poměr polyolové směsi (A) a izokyanátu (B) A:B = 100:40.

Originální polyuretan má hustotu  $(230 \pm 25)$  kg / m<sup>3</sup>.

Recyklovaný polyol v množství 20 hmotnostních dílů jako materiálová náhrada za originální polyetherovou polyolovou směs (A) je připraven neúplnou glykolýzou polyuretanového odpadu obsahující jako činidlo 50 až 100 hmotnostních dílů polyethylenglykolů o číselné molekulové hmotnosti 200 až 600 g/mol a/nebo 0,0001 až 50 hmotnostních dílů polypropylenglykolů o číselné molekulové hmotnosti 400 až 6000 g/mol a hmotnostní zastoupení polyethylenglykolu je 50 až 100 hmotnostních dílů a polypropylenglykolu 0,0001 až 50 hmotnostních dílů, přičemž recyklovaný polyol dále obsahuje 0,0001 až 5 hmotnostních dílů nerozloženého polyuretanu o disperzitě 0,001 až 0,1 mm

Výsledky zjištěné na vzorku originální polyolové směsi (A) viz Stanovení molární hmotnosti a její distribuce metodou rozměrově-vylučovací chromatografie (SEC/GPC) polyolové směsi (A) a na vzorku recyklovaného polyolu viz Stanovení molární hmotnosti a její distribuce metodou rozměrově-vylučovací chromatografie (SEC/GPC) recyklovaného polyolu získaný diferenciálním refraktometrem a v grafech jsou znázorněné distribuční křivky obsahující údaje o molární hmotnosti, diferenciální a integrální a naměřené průměry molární hmotnosti a polydisperzity, číselné ( $M_n$ ), hmotnostní ( $M_w$ ) a (Polydisperzity).

Originální polyolová směs (A) je charakterizována  $M_n = 3219$ ,  $M_w = 35\ 247$  a Polydisperzity = 10,95

Recyklovaný polyol je charakterizován  $M_n = 1059$ ,  $M_w = 14\ 565$  a Polydisperzity = 13,76

Recyklovaný polyol má vyšší polydisperzitu než originální polyolová směs (A).

Naměřené hodnoty	Jednotka	Originální polyolová směs (A)	Recyklovaný polyol
Hydroxylové číslo	mg KOH/g	86,23	154,18
Aminové číslo	mg KOH/g	6,33	14,14
Obsah vody	%	1,30	0,60
Viskozita	mPA.s	1450	15 340
Číslo kyselosti	mg KOH/g	0,48	0,27

Ze spekter molární hmotnosti a její distribuce metodou rozměrově-vylučovací chromatografie (SEC/GPC) polyolové směsi (A) a recyklovaného polyolu byly zjištěny polydisperzity u originální polyolové směsi (A) v hodnotě 10,95 a u recyklovaného polyolu 13,76. Kumulativní nárůst molekulové hmotnosti je u recyklovaného polyolu plynulejší než u originální polyolové směsi (A).

Vyšší polydisperzita a plynulejší nárůst kumulativní molekulové hmotnosti mají příznivý vliv na stabilitu polyolové směsi (A) a v důsledku toho i na stabilitu při tvorbě polyuretanové pěny.

Na obr. 1 a 2 jsou znázorněny údaje o stanovení molární hmotnosti a její distribuce měřených vzorků metodou rozměrově-vylučovací chromatografie (SEC/GPC) s RI detektorem.

- 5 Pevnost v tahu a tažnost byly zkoušeny dle DIN EN ISO 1798 (účinnost normy od 10/2008).

vzorek číslo	hmotnost gramy	měrná hmotnost $\rho$ kg / m <sup>3</sup>	složení	A : B	pevnost v tahu kPa	tažnost %
1.	125,2	208	original A + B	100 : 40	509	114
2.	125,6	209	80% orig. A + 20% REC.	100 : 40	503	111
3.	127,9	213	75% orig. A + 19% REC. + 6% REG.	100 : 40	534	110
4.	122,2	204	75% orig. A + 19% REC. + 6% REG.	100 : 45	639	107
5.	121,9	203	75% orig. A + 19% REC. + 6% REG.	100 : 45	601	110
6.	112,5	188	original A + B	100 : 45	488	101
7.	154,2	257	80% orig. A + 20% REC.	100 : 40	510	111
8.	145	241	80% orig. A + 20% REC.	100 : 40	556	105

Zkratky: REC. – recyklovaný polyol, REG. – chemikálie na regulaci hydroxylového čísla.

- 10 Z testu na pevnost v tahu a tažnost vyplývá, že oproti originálnímu polyuretanovému materiálu viz vzorek číslo (1) mají vzorky číslo (7) a (8) dokonce lepší hodnoty pevnosti, ač polyuretany obsahují 20 hmotnostních dílů recyklovaného polyolu a změna hodnoty tažnosti je v toleranci kladené na nový polyuretanový výrobek, který má vykazovat tažnost 110 %  $\pm$ 5%.
- 15 Kelímkový test při 20 °C sestávající z polyolové směsi obsahující 20 hmotnostních dílů recyklovaného polyolu připraveného z drceného polyuretanového odpadu v množství 10 hmotnostních dílů a dále sestávající z 80 hmotnostních dílů originálního polyetherového polyolu (A) a polyolová směs je pro realizaci kelímkového testu promíchána s originálním izokyanátem (B) typu MDI, přičemž směšovací poměr A:B = 100:40.

20

Výsledky:

- čas počátku expanze reakční směsi 20 ''
- čas gelace 65 ''
- 25 – čas konce expanze pěny 109 ''
- čas vytvrdnutí pěny 157 ''
- Hmotnost pěny je 101 gramů.

- 30 Kelímkový test při 20 °C sestávající z polyolové směsi (A) neobsahující recyklovaný polyol a směs je pro realizaci kelímkového testu promíchána s originálním izokyanátem (B) typu MDI, přičemž směšovací poměr zůstal zachován A:B = 100:40.

Výsledky:

- 35 – čas počátku expanze reakční směsi 20 ''
- čas gelace 62 ''
- čas konce expanze pěny 107 ''
- čas vytvrdnutí pěny 175 ''
- Hmotnost pěny je 100 gramů.

40

5 Kelímkové testy ilustrují, že přítomnost recyklovaného polyolu podle vynálezu zlepšuje zpracovatelské podmínky výrobního cyklu tvorby polyuretanové pěny a to tak, že zachovává lici čas výrobního zařízení, nemění startovací čas a čas růstu pěny, tedy zachovává potřebný lici čas k nadávkování polyuretanové směsi do formy. Dokonce mírně prodlužuje gelační čas, kdy se začne prudce zvyšovat viskozita polyuretanové směsi a prodloužení gelace zlepšuje zatékavost polyuretanové směsi do formy. Konec vytvrzování se zkracuje dokonce o 10 % a tak je možné pracovní cyklus tvorby polyuretanové pěny o tuto hodnotu zrychlit. To vše bez nutnosti doplnit katalyzační systém.

10

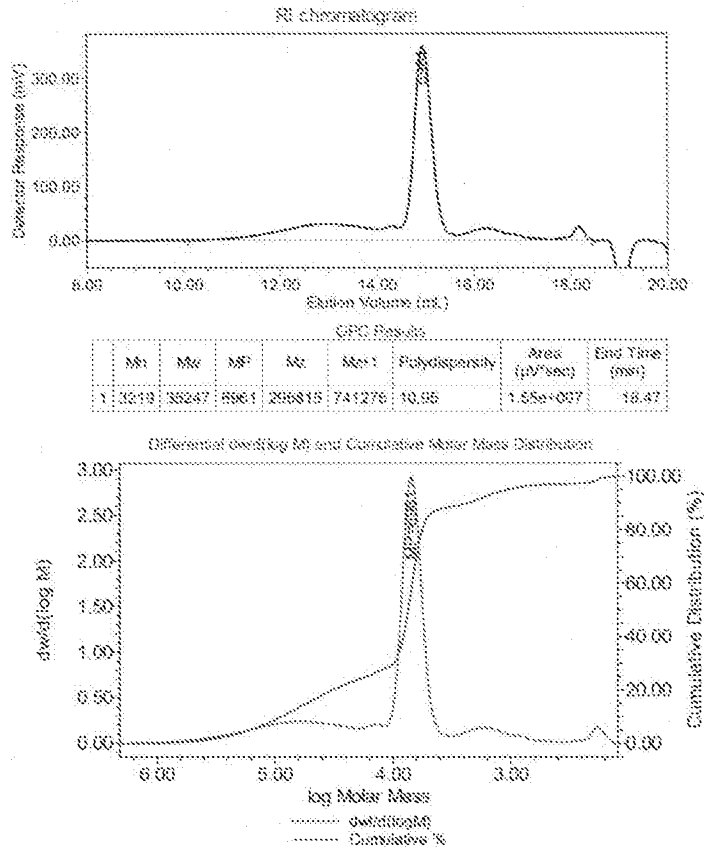
#### Průmyslová využitelnost

Směs pro výrobu polyuretanové pěny je průmyslově využitelná zejména v oblasti a automobilového průmyslu a průmyslové výroby stavebních materiálů.

## PATENTOVÉ NÁROKY

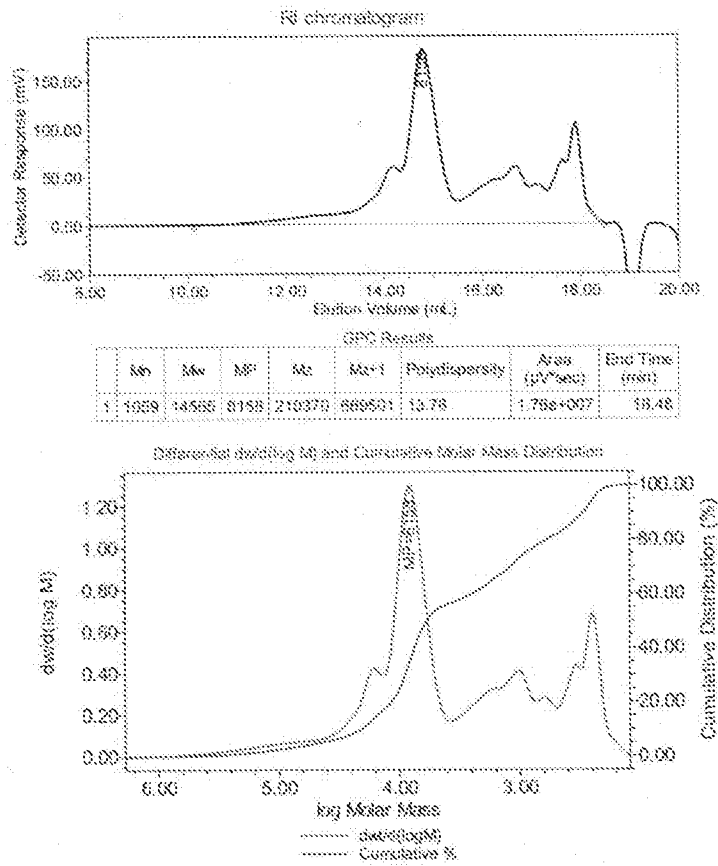
- 5 1. Směs pro výrobu polyuretanové pěny, **vyznačující se tím**, že její polyolovou složku tvoří polyolová směs A, která obsahuje 10 až 25 hmotnostních dílů recyklovaného polyolu z téže polyuretanové pěny, kde recyklovaný polyol je tvořen glykolyticky neúplně rozloženým polyuretanovým odpadem obsahujícím 50 až 100 hmotnostních dílů polyethylenglykolů o číselné molekulové hmotnosti 200 až 600 g/mol a/nebo 0,0001 až 50 hmotnostních dílů polypropylenglykolů o číselné molekulové hmotnosti 400 až 6000 g/mol a hmotnostní zastoupení polyethylenglykolu je 50 až 100 hmotnostních dílů a polypropylenglykolu 0,0001 až 50 hmotnostních dílů, přičemž recyklovaný polyol dále obsahuje 0,0001 až 5 hmotnostních dílů nerozloženého polyuretanu o disperzitě 0,001 až 0,1 mm.
- 10 2. Směs pro výrobu polyuretanové pěny podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že polydisperzita recyklovaného polyolu je vyšší než u polyolové směsi A.
- 15

2 výkresy



Obr. 1 Stanovení molární hmotnosti a její distribuce metodou rozměrově-vylučovací chromatografie (SEC/GPC) polyolové směsi (A).





Obr.2 Stanovení molární hmotnosti a její distribuce metodou rozměrově-vylučovací chromatografie (SEC/GPC) recyklovaného polyolu.