



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

252660

(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C 08 G 18/40

(22) Přihlášeno 01 02 84

(21) PV 730-84

(40) Zveřejněno 12 02 87

(45) Vydáno 15 06 88

(75)

Autor vynálezu

PETRJÁNOŠ LUDĚK ing., PALIČKOVÁ JINDRA ing., BŘECLAV

STŘEŠINKA JOZEF ing. CSC., PRIEVIDZA.

## (54) Způsob výroby polyuretanů

Řešení se týká přípravy polyuretanů využívající vedlejších produktů z průmyslové výroby polyuretanů. Podstata řešení spočívá v tom, že se jako polyolového komponentu použije produkt obsahující 2 až 98 % hmot. reakčního produktu vzniklého zpracováním zbytku polyuretanové reakční směsi odpadajících z výroby polyuretanu při čištění směšovací komory výrobního zařízení a obsahujících 2 až 80 % hmot. chlorovaného uhlovodíku jako proplachovadla, pomocí 0,1 až 10 hmot. dílu činidla s jednou funkční skupinou s aktivním vodíkem v molekule, zpravidla s jednomocnými alkoholy s 1 až 12 atomy uhlíka v molekule, na 1 díl reakční směsi.

Vynález se týká způsobu přípravy polyurethanů využívající vedlejších produktů z průmyslové výroby polyuretanů.

Je známo, že polyuretany se připravují polyadiční reakcí di- až polyisokyanátů se sloučeninami obsahujícími aktivní vodík za spoluúčasti aditiv. V podstatě jsou možné tři typy výrobního procesu polyuretanové pěny:

1. Metodou zpracování prepolymeru, tj. zreagováním polyolu s přebytkem di- nebo polyisokyanátu v prvním stupni, takže výsledný prepolymer obsahuje isokyanátové funkční skupiny.

Ve druhém stupni je prepolymer kombinován s prodlužovačem řetězce. Použije-li se vody, vzniká kysličník uhličitý, který je primárním nadouvadlem. Jestliže extendrem je například aromatický diamin, přidávají se nadouvadla, obvykle opět voda nebo fluorchlorované uhlovodíky s nízkým bodem varu.

2. Metodou zpracování quasi-prepolymeru, ve které v prvním stupni část polyolu zreaguje s přebytkem di-nebo polyisokyanátu a tento produkt je potom ve druhém stupni kombinován se zbytkem polyolu, prodlužovačem řetězce a jinými přísadami.

3. Metodou "One shot", tj. jednostupňovým způsobem výroby. Směs je připravena ve formě preblendu/polyol, prodlužovač řetězce, přísady atd./, ale všechny reakce s isokyanátovou složkou probíhají současně v době tvorby pěny. Tímto způsobem jsou v současné době připravovány všechny druhy pěnových polyuretanů. Rozdíl mezi nimi spočívá v použitém polyolu a prodlužovači řetězce, respektive v síťovacím činidle.

Ze sloučenin s aktivním vodíkem jsou využívány zejména polyhydroxysloučeniny tzv. polyoly. Polyoly představují polymerní produkty buď eterového, nebo esterového typu. Polyesterpolyoly jsou produkty převážně aniontové oxiranpolymerace, nejčastěji propylenoxidu a etylneoxidu, řidčeji cyklických éterů jako například tetrahydrofuranu. Produkt je vždy směsí polymerhomologů, charakterizovaný střední molekulovou hmotností, funkčností, podílem primárních a sekundárních skupin a stupněm čistoty, například pro měkké pěny teplého typu molekulovou hmotností 3 000 a funkčností 3, pro měkké pěny studeného typu molekulovou hmotností 4 800 až 6 000 a funkčností 2,5 až 3. Podrobné hodnoty jsou uváděny v technických podmínkách každého výrobce.

Polyesterpolyoly jsou připravovány esterifikací nejčastěji kyseliny tereftalové a adipové s dioly, trioly, tetraoly i s vícefunkčními hydroxysloučeninami jako například cukry. Produktem jsou opět polymerhomology. Možností jejich syntézy jsou omezenější, obsahují však téměř výlučně jen primární hydroxilové skupiny.

Jsou využívány také polyesterpolyoly vyrobené z druhotných surovin - například esterifikací vedlejších produktů cyklohexanonové syntézy /čs. autorské osvědčení č. 233 472/ nebo esterifikací destilačních zbytků z výroby dimethyltereftalátu /čs. autorské osvědčení č. 209 504/. Kromě shora uvedených typů polyolu se používají polyoly na bázi polythioetheru /NSR pat. 1 105 156/ nebo polyacetálů /NSR pat. 1 039 444 a NSR pat. 1 045 095/. Známe je také použití polymerních polyolů připravovaných polymerací vinylových, akrylových, styrenových popřípadě jiných monomerů za přítomnosti běžných polyolů in situ. Obšírná je v tomto směru zejména technická literatura firmy British Petrol.

Je známo také využití tzv. plněných polyolů. Vedle klasických anorganických plniv, jejichž praktické použití je omezeno speciálním výrobním zařízením, je zajímavý reaktivní typ plnidla, vyvinutý firmou Bayer /NSR pat. F 39 001 (1963)/. Jde o větvený tuhý produkt polyadice polyisokyanátu, polyaminu a polyesterpolyolu, dispergovný v polyolu. Obdobné jsou patenty belgické /Belg. pat. 829 122 (1974) a Belg. pat. 829 123 (1975)/. Jejich účelem je zvyšovat tvrdost polyuretanové pěny.

Vedle polyolu jsou používány prodlužovače řetězce, popřípadě síťovače - vesměs nízkomolekulární látky s hydroxilovými anebo aminovými skupinami a funkcí větší nebo rovnou 2, dále katalyzátory obvykle aminového a/nebo organokovového typu, dále stabilizátory obvykle polyesterpolysiloxany, pigmenty, fyzikální nadouvadla jako například monofluor-trichlormetan, retardéry hoření atd.

Z isokyanátových sloučenin jsou komerčně nejčastěji používány 2,4 - a 2,6 - toluylen-diisokyanát a polymerní difenylmetan-4,4 -diisokyanát, polymetylenpolyfenylenisokyanát, popřípadě jejich směsi nebo jejich isokyanátové prepolymery.

Podstatou tohoto vynálezu je způsob přípravy polyuretanu ze sloučenin obsahujících aktivní vodík, di - až polyisokyanátu a pomocných látek, uskutečňující se tak, že polyolový komponent obsahuje v množství 2 až 98 % hmot., s výhodou 5 až 80 % hmot., reakční produkt vzniklý zpracováním zbytků polyuretanové reakční směsi odpadajících z výroby polyuretanu při čištění směšovací komory výrobního zařízení a obsahujících 2 až 80 % hmot. chlorovaného uhlovodíku jako proplachovadla, pomocí 0,1 až 10 hmot. dílu činidla s jednou funkční skupinou s aktivním vodíkem v molekule, zpravidla s jednomocnými alkoholy s 1 až 12 atomy uhlíka v molekule, na 1 díl reakční směsi.

Je tedy zhodnocována odpadní surovina prakticky v místě vzniku, a tím řešen nejen problém ekologický, tj. likvidace odpadu, ale i ekonomický, protože dochází k úspoře cenných surovin. Způsob výroby polyuretanu podle vynálezu umožňuje využít běžné a známé technologické zařízení. Další podrobnosti vyplývají z příkladů.

#### P ř í k l a d 1

Na přípravu polotuhé polyuretanové pěny se použije:

|                                                      |       |
|------------------------------------------------------|-------|
| polyol s hydroxilovým číslem 34 a funkcí 3           | 90 g  |
| produkt A                                            | 10 g  |
| trietanolamin s hydroxilovým číslem 1 130 a funkcí 3 | 5 g   |
| voda                                                 | 2,5 g |
| monofluortrichlormetan                               | 5 g   |
| aminový katalyzátor                                  | 0,5 g |
| surový MDI /30 až 31 % NCO. funkce 2,7/              | 50 g  |

Produkt A byl připraven ze zbytku reakční směsi, proplachovadla a reakčního činidla o složení:

|                                                      |           |
|------------------------------------------------------|-----------|
| a/ reakční směs:                                     |           |
| polyol s hydroxilovým číslem 35 a funkcí 3           | 100 g     |
| trietanolamin s hydroxilovým číslem 1 130 a funkcí 3 | 5 g       |
| voda                                                 | 2,5 g     |
| monofluortrichlormetan                               | 5 g       |
| aminový katalyzátor                                  | 0,5 g     |
| surový MDI /30 až 31 % NCO, funkce 2,7/              | 50 g      |
| b/ proplachovadlo                                    |           |
| metylchlorid                                         | 5 - 120 g |
| c/ reakční činidlo                                   |           |
| etylalkohol                                          | 29 g      |

Reakční činidlo bylo dávkováno spolu s proplachovadlem do směšovací komory nízkotlakého zpěňovacího stroje GN 25 až 22, která obsahovala shora uvedené zbytky reakční směsi.

Získaná pěna měla objem. hmotnost  $68 \text{ kg.m}^{-3}$ , pevnost v tahu  $0,42 \text{ MPa}$  a tažnost  $75 \%$ .

## P ř í k l a d 2

Pro přípravu tvrdé polyuretanové pěny se použije:

|                                       |       |
|---------------------------------------|-------|
| polyol s OH číslem 450 a funkčností 4 | 80 g  |
| produkt A /viz. příklad 1/            | 10 g  |
| produkt B                             | 10 g  |
| monofluortrichlormetan                | 35 g  |
| retardér hoření                       | 10 g  |
| katalyzátor                           | 1 g   |
| stabilizátor                          | 1 g   |
| surový MDI /30 % NCO, funkčnost 2,7/  | 130 g |

Produkt B byl připraven ze zbytku reakční směsi tvrdé polyuretanové pěny, proplachovadla a reakčního činidla o složení:

|                                               |       |
|-----------------------------------------------|-------|
| a/ zbytky reakční směsi                       |       |
| polyol s hydroxilovým číslem 450, funkčnost 4 | 100 g |
| monofluortrichlormetanu                       | 40 g  |
| retardér hoření                               | 10 g  |
| katalyzátor                                   | 1 g   |
| stabilizátor                                  | 2 g   |
| MDI /30 % NCO, funkčnost 2,7/                 | 130 g |

|                   |            |
|-------------------|------------|
| b/ proplachovadlo |            |
| metylenchlorid    | 10 - 240 g |

|                    |      |
|--------------------|------|
| c/ reakční činidlo |      |
| etylalkohol        | 85 g |

Získaná tvrdá polyuretanová pěna má objemovou hmotnost  $33 \text{ kg.m}^{-3}$ , pevnost v tlaku při  $10 \%$  stlačení  $0,15 \text{ MPa}$ , sníženou hořlavost a dobrou rozměrovou stabilitu.

## P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy polyuretanu ze sloučenin obsahujících aktivní vodík, di - až polyisokyanátu a pomocných látek, vyznačující se tím, že polyolový komponent obsahuje v množství  $2$  až  $98 \%$  hmot., s výhodou  $5$  až  $80 \%$  hmot. reakční produkt vzniklý zpracováním zbytku polyuretané reakční směsi odpadajících z výroby polyuretanu při čištění směšovací komor výrobního zařízení a obsahujících  $2$  až  $80 \%$  hmot. chlorovaného uhlovodíku jako proplachovadla, pomocí  $0,1$  až  $10$  hmot. dílu činidla s jednou funkční skupinou s aktivním vodíkem v molekule, zpravidla s jednomocnými alkoholy s  $2$  až  $12$  atomy uhlíku v molekule, na  $1$  díl reakční směsi.