

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **238847**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **427124**

(51) Int.Cl.  
**C07D 317/38 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **19.09.2018**

---

(54) **Sposób otrzymywania pięcioczłonowych węglanów cyklicznych  
z polioli polieterowych pochodzenia naturalnego**

---

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**23.03.2020 BUP 07/20**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**11.10.2021 WUP 28/21**

(73) Uprawniony z patentu:  
**POLITECHNIKA GDAŃSKA, Gdańsk, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:  
**JANUSZ DATTA, Gdynia, PL**  
**KAMILA BŁAŻEK, Gdańsk, PL**

(74) Pełnomocnik:  
**rzecz. pat. Justyna Pawłowska**

---

**PL 238847 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania pięcioczłonowych węglanów cyklicznych z polioli polieterowych pochodzenia naturalnego. Sposób znajduje wykorzystanie zwłaszcza w syntezie, materiałów poliuretanowych metodą bezizocyjanianową.

Węglany cykliczne stanowią ważną grupę związków organicznych, które znajdują zastosowanie jako rozpuszczalniki, plastyfikatory, surfaktanty, a także substraty w syntezie związków wielkocząsteczkowych. Znaną metodą otrzymywania pięcioczłonowych węglanów cyklicznych, w której otrzymuje się produkt z wysoką wydajnością, jest addycja dwutlenku węgla do pierścieni epoksydowych. Sposób ten prowadzony jest z zastosowaniem katalizatorów, z których najczęściej stosuje się czwartorzędowe sole amoniowe. Znane są sposoby addycji dwutlenku węgla do oksiranów z wykorzystaniem substancji syntetycznych.

Z literatury [*Nanclares i wsp. Segmented polyurethane elastomers by nonisocyanate route, J. Appl. Polym. Sci. 2015, 42492–42492*] znany jest sposób syntezy węglanu cyklicznego poli(glikolu tetrametylenowego) o średniej masie cząsteczkowej 1000 g/mol. W wyniku reakcji poli(glikolu tetrametylenowego) z epichlorohydrną w obecności kompleksu trifluorek boru-eter etylowy jako katalizatora otrzymuje się eter diglicydydowy. Kolejny etap obejmuje cykloaddycję dwutlenku węgla, w celu utworzenia pierścieni pięcioczłonowych. Etap ten prowadzono z zastosowaniem bromku tetrabutylamonioowego jako katalizatora. Otrzymany produkt wykorzystano jako monomer do syntezy bezizocyjanianowych termoplastycznych poliuretanów. Metoda dotyczy stosowania polieterodioli wytworzonego z surowców trudnoodnawialnych – ropa naftowa. Dwutlenek węgla wprowadzany jest do reaktora pod ciśnieniem 0,758 MPa, co zazwyczaj powoduje podwyższenie kosztów instalacji.

Z literatury [*Hoşgör i wsp. Preparation and characterization of phosphine oxide based polyurethane/silica nanocomposite via non-isocyanate route, Prog. Org. Coat. 2010, 69, 366–375*] znany jest sposób cykloaddycji dwutlenku węgla w warunkach nadkrytycznych do eteru diglicydydowego poli(glikolu propylenowego) o masie cząsteczkowej 640 g/mol. Reakcję prowadzono w obecności bromku tetrabutylamonioowego jako katalizatora. Otrzymanie cyklicznego węglanu następuje po 3 godzinach prowadzenia syntezy w temperaturze 80°C. Niedogodnością metody jest wprowadzanie dwutlenku węgla w warunkach nadkrytycznych, co powoduje wyższe koszty produkcji.

Z publikacji [*Camara i wsp. Reactivity of secondary amines for the synthesis of Non Isocyanate Polyurethanes, Eur. Polym. J. 2014, 55, 17–26*] znany jest sposób wbudowania dwutlenku węgla do eteru diglicydydowego butanodioli, eteru diglicydydowego rezorcyny oraz eteru triglicydydowego trimetylolopropanu. Wykorzystane etery diglicydydowe otrzymane zostały z surowców naturalnych. Sposób ten prowadzono w dimetyloformamidzie z zastosowaniem bromku litu jako katalizatora. Dwutlenek węgla wprowadzany był pod ciśnieniem 1 MPa. Niedogodnością tej metody jest konieczność prowadzenia reakcji w toksycznym rozpuszczalniku organicznym oraz w warunkach podwyższonego ciśnienia. Aktualnie technologie rozpuszczalnikowe wycofywane są z przemysłowego stosowania.

Z literatury [*Fleischer i wsp. Glycerol-, pentaerythritol- and trimethylolpropane- based polyurethanes and their cellulose carbonate composites, prepared via the non-isocyanate route with catalytic carbon dioxide fixation, Green Chem. 2013, 15, 934–942*] znany jest sposób syntezy pięcioczłonowych węglanów cyklicznych z wykorzystaniem glicerolu, pentaerytrytoli i trimetylolopropanu otrzymywanych z surowców odnawialnych. Addycja dwutlenku węgla do eterów glicydydowych prowadzona jest pod ciśnieniem równym 3 MPa. Reakcję prowadzi się w obecności bromku tetrabutylamonioowego jako katalizatora. Niedogodnością metody jest konieczność stosowania podwyższonego ciśnienia, co powoduje podwyższenie kosztów aparatury.

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania pięcioczłonowych węglanów cyklicznych z polioli polieterowych pochodzących z surowców naturalnych.

Celem wynalazku jest otrzymanie pięcioczłonowych węglanów cyklicznych z polioli polieterowych pochodzenia naturalnego o różnej średniej masie cząsteczkowej metodą bezciśnieniową.

Sposób, otrzymywania pięcioczłonowych węglanów cyklicznych z polioli polieterowych pochodzenia naturalnego polegający na tym, że w pierwszym etapie polioli polieterowy poddaje się reakcji z epichlorohydrną w obecności katalizatora w temperaturze od 70 do 100°C, w drugim etapie przeprowadza się dehydrochlorowanie za pomocą wodorotlenku w temperaturze od 40° do 60°C, zaś w trzecim etapie przeprowadza się cykloaddycję gazowego dwutlenku węgla w temperaturze od 70 do 140°C, charakteryzuje się według wynalazku tym, że jako substrat stosuje się poli(glikol trimetylenowy) pocho-

dzenia naturalnego o średniej masie cząsteczkowej od 250 do 2700 g/mol, zaś trzeci etap przeprowadza się pod ciśnieniem atmosferycznym z kontrolowaną prędkością przepływu gazu od 20 do 100 ml/min.

Korzystnie, w pierwszym etapie syntezę eteru diglicydylowego prowadzi się przy nadmiarze molowym epichlorohydryny do poli(glikolu trimetylenowego) wynoszącym od 1:2 do 1:5. Korzystnie, w pierwszym etapie syntezę eteru diglicydylowego prowadzi się w obecności katalizatora w postaci kompleksu trifluorek boru-eter etylowy w ilości od 0,25 do 3,5% masowych w przeliczeniu na ilość polioliu polieterowego.

Korzystnie, w drugim etapie stosuje się wodny roztwór wodorotlenków litowców o stężeniu procentowym równym od 35 do 60%. Korzystnie, w trzecim etapie reakcję cykloaddycji dwutlenku węgla do eteru diglicydylowego polioliu polieterowego prowadzi się w obecności katalizatora w postaci bromku tetra-n-butyloamoniowego lub jodku tetra-n-butyloamoniowego lub mieszaniny bromku tetra-n-butyloamoniowego z jodkiem tetra-n-butyloamoniowym lub mieszaniny bromku tetra-n-butyloamoniowego z jodkiem sodu lub mieszaniny jodku tetra-n-butyloamoniowego z jodkiem sodu, przy czym katalizator stosuje się w ilości od 0,1 do 1,5% masowych w przeliczeniu na ilość eteru diglicydylowego. Korzystnie, w trzecim etapie reakcję cykloaddycji dwutlenku węgla do eteru diglicydylowego przeprowadza się, aż do całkowitego przereagowania grup epoksydowych.

Sposób otrzymywania pięcioczłonowych węglanów cyklicznych z poli(glikolu trimetylenowego) pochodzenia naturalnego polegający na tym, że w pierwszym etapie polieterodiol o średniej masie cząsteczkowej od 250 do 2700 g/mol poddaje się reakcji z nadmiarem molowym epichlorohydryny w obecności katalizatora typu Lewisa. Uzyskaną mieszaninę ogrzewa się do temperatury z zakresu od 70 do 100°C przy intensywnym mieszaniu i syntezę prowadzi się przez okres od 4 do 8 godzin. W drugim etapie mieszaninę poddaje się dehydrochlorowaniu z zastosowaniem wodnych roztworów wodorotlenków litowców w temperaturze z zakresu od 40 do 60°C. Fazę nieorganiczną oddziela się, a następnie nieprzereagowaną epichlorohydrynę odbiera się podczas destylacji. W trzecim etapie otrzymany eter diglicydytowy poddaje się działaniu dwutlenku węgla pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze z zakresu od 70 do 120°C. Dwutlenek węgla wprowadzany jest do makrocząsteczki z kontrolowaną prędkością od 20 do 100 ml/min. Sposób ten prowadzi się w obecności katalizatora. Sposób według wynalazku charakteryzuje się tym, że umożliwił otrzymanie pięcioczłonowego węglanu cyklicznego o różnej średniej masie cząsteczkowej od 250 do 2700 g/mol z polioliu polieterowego pochodzenia naturalnego. Sposób według wynalazku pozwala na przeprowadzenie reakcji bez użycia toksycznych rozpuszczalników. Ponadto, dzięki prowadzeniu reakcji cykloaddycji CO<sub>2</sub> do eterów diglicydytowych pod ciśnieniem atmosferycznym z kontrolowaną prędkością przepływu gazu- w ustalonych parametrach, sposób zapewnia otrzymanie oligomeroli z kontrolowaną ilością CO<sub>2</sub> wbudowanego do makrocząsteczki. Wynalazek pozwala na prowadzenie reakcji bez konieczności zastosowania drogiej aparatury, co nie generuje dodatkowych kosztów produkcji i zapewnia większe bezpieczeństwo.

Otrzymane według wynalazku pięcioczłonowe węglany cykliczne stanowią grupę półproduktów zwierających węgle pochodzenia roślinnego wprowadzone na miejsce węgla pochodzenia petrochemicznego i są związkami o właściwościach przydatnych do syntezy poliuretanów metodą bezizocyjanianową.

Wynalazek opisano bliżej w przykładach wykonania oraz na rysunku, na których na:

Fig. 1 przedstawiono widmo FTIR cyklicznego węglanu otrzymanego zgodnie z przykładem 1;

Fig. 2 – widmo FTIR cyklicznego węglanu otrzymanego zgodnie z przykładem 2;

Fig. 3 – widmo FTIR cyklicznego węglanu otrzymanego zgodnie z przykładem 3;

Fig. 4 – widmo FTIR cyklicznego węglanu otrzymanego zgodnie z przykładem 4.

Otrzymane sposobem według wynalazku produkty zobrazowano na wykresach przedstawiających strukturę związków analizowaną metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera FTIR.

#### P r z y k ł a d 1

##### Etap I

W szklanym reaktorze z pokrywą trójszyjną zaopatrzoną w mieszadło mechaniczne, termometr i chłodnicę zwrotną umieszcza się 100 g poli(glikolu trimetylenowego) otrzymywanego z surowców pochodzenia naturalnego o średniej masie cząsteczkowej 250 g/mol oraz kompleks trifluorek boru-eter etylowy w ilości 1 g (co wynosi 1% mas.). Mieszaninę ogrzewa się stopniowo do osiągnięcia temperatury 80°C. Po osiągnięciu żądanej temperatury do reaktora dozuje się porcjami przez 30 minut epichlorohydrynę w ilości 111 g (nadmiar molowy równy 1:3). Reakcja prowadzona jest w 80°C pod ciśnieniem

atmosferycznym z zastosowaniem ciągłego i intensywnego mieszania. Czas prowadzenia reakcji liczony jest od chwili dodania ostatniej porcji epichlorohydryny i wynosi 6 godzin. Po upływie tego czasu zawartość reaktora schładza się do temperatury 50°C, nie przerywając przy tym mieszania.

#### Etap II

Po ochłodzeniu mieszaniny dozuje się porcjami wodny roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu procentowym równym 45% przez 15 minut. Reakcja prowadzona jest pod ciśnieniem atmosferycznym z zastosowaniem ciągłego i intensywnego mieszania przez 4 godziny. Następnie powstały osad odfiltrowuje się, a otrzymany roztwór oczyszcza w celu otrzymania czystego eteru diglicydylowego.

#### Etap III

Do otrzymanej oleistej cieczy dodaje się bromek tetra-n-butyloamoniowy w ilości 0,25% masowych w przeliczeniu na ilość eteru diglicydylowego i mieszaninę ogrzewa się do temperatury 110°C z zastosowaniem ciągłego mieszania. Następnie wprowadza się gazowy dwutlenek węgla, z prędkością przepływu 40 ml/min. Reakcja cykloaddycji prowadzona jest pod ciśnieniem atmosferycznym z zastosowaniem ciągłego i intensywnego mieszania. Reakcję prowadzi się aż do momentu przereagowania grup epoksydowych. Konwersja grup epoksydowych do cyklicznych węglanów, wynosi 94%. Otrzymany produkt może zostać wykorzystany w syntezie poliuretanów metodą bezizocyjanianową.

Strukturę chemiczną uzyskanego produktu zbadano metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera za pomocą spektrofotometru Nicol et 8700 (Thermo Electron Corporation). Zarejestrowane widmo FTIR w zakresie liczby falowej od 500 do 4000  $\text{cm}^{-1}$  przy rozdzielczości 4  $\text{cm}^{-1}$  pokazano na Rysunku 1. Powstające pasmo absorpcyjne przy liczbie falowej 1800  $\text{cm}^{-1}$  odpowiada drganiom rozciągającym wiązania C=O tworzącego się podczas wbudowywania dwutlenku węgla w strukturę makrocząsteczki podczas reakcji. Analiza widma FTIR potwierdza obecność charakterystycznych dla pięciocłonowych węglanów cyklicznych grup funkcyjnych.

#### Przykład 2

##### Etap I

W szklanym reaktorze z pokrywą trójszyjną zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne, termometr i chłodnicę zwrotną umieszcza się 100 g poli(glikolu trimetylenowego) otrzymywanego z surowców pochodzenia naturalnego o średniej masie cząsteczkowej 1000 g/mol oraz kompleks trifluorek boru-eter etylowy w ilości 2 g (co wynosi 2% mas.). Mieszaninę ogrzewa się stopniowo do osiągnięcia temperatury 80°C. Po osiągnięciu żądanej temperatury do reaktora dozuje się porcjami przez 30 minut epichlorohydrynę w ilości 37 g (nadmiar molowy równy 1:4). Reakcja prowadzona jest w 80°C pod ciśnieniem atmosferycznym z zastosowaniem ciągłego i intensywnego mieszania. Czas prowadzenia reakcji liczony jest od chwili dodania ostatniej porcji epichlorohydryny i wynosi 6 godzin. Po upływie tego czasu zawartość reaktora schładza się do temperatury 55°C, nie przerywając przy tym mieszania.

##### Etap II

Po ochłodzeniu mieszaniny dozuje się porcjami wodny roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu  $C_p = 50\%$  przez 15 minut. Reakcja prowadzona jest pod ciśnieniem atmosferycznym z zastosowaniem ciągłego i intensywnego mieszania przez 5 godzin. Następnie powstały osad odfiltrowuje się, a otrzymany roztwór oczyszcza w celu otrzymania czystego eteru diglicydylowego.

##### Etap III

Do otrzymanej oleistej, cieczy dodaje się bromek tetrabutylamoniowy w ilości 0,3% masowych w przeliczeniu na ilość eteru diglicydylowego i mieszaninę ogrzewa się do temperatury 110°C z zastosowaniem ciągłego mieszania. Następnie wprowadza się gazowy dwutlenek węgla z prędkością przepływu 80 ml/min. Reakcja cykloaddycji prowadzona jest pod ciśnieniem atmosferycznym z zastosowaniem ciągłego i intensywnego mieszania. Reakcję prowadzi się aż do momentu przereagowania grup epoksydowych. Po zakończeniu procesu zawartość reaktora schładza się do temperatury pokojowej, nie przerywając przy tym mieszania. Konwersja grup epoksydowych do cyklicznych węglanów wynosi 96%. Otrzymany produkt może zostać wykorzystany w syntezie bezizocyjanianowych poliuretanów.

Strukturę chemiczną uzyskanego produktu zbadano metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera za pomocą spektrofotometru Nicolet 8700 (Thermo Electron Corporation). Zarejestrowane widmo FTIR w zakresie liczby falowej od 500–4000  $\text{cm}^{-1}$  przy rozdzielczości 4  $\text{cm}^{-1}$  pokazano na Rysunku 2. Powstające pasmo absorpcyjne przy liczbie falowej 1800  $\text{cm}^{-1}$  odpowiada drganiom rozciągającym wiązania C=O tworzącego się podczas wbudowywania dwutlenku węgla w strukturę makrocząsteczki podczas reakcji. Analiza widma FTIR potwierdza obecność charakterystycznych dla pięciocłonowych węglanów cyklicznych grup funkcyjnych.

### Przykład 3

#### Etap I

W szklanym reaktorze z pokrywą trójszyjną zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne, termometr i chłodnicę zwrotną umieszcza się 100 g poli(glikolu trimetylenowego) otrzymywanego z surowców pochodzenia naturalnego o średniej masie cząsteczkowej 250 g/mol oraz kompleks trifluorok boru-eter etylowy w ilości 1,5 g (co wynosi 1,5%mas.). Mieszaninę ogrzewa się stopniowo do osiągnięcia temperatury 80°C. Po osiągnięciu żądanej temperatury do reaktora dozuje się porcjami przez 30 minut epichlorohydrynę w ilości 92,52 g (nadmiar molowy równy 1:2,5). Reakcja prowadzona jest w 80°C pod ciśnieniem atmosferycznym z zastosowaniem ciągłego i intensywnego mieszania. Czas prowadzenia reakcji liczony jest od chwili dodania ostatniej porcji epichlorohydryny i wynosi 6 godzin. Po upływie tego czasu zawartość reaktora schładza się do temperatury 50°C, nie przerywając przy tym mieszania.

#### Etap II

Po ochłodzeniu mieszaniny dozuje się porcjami wodny roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu 50% przez 15 minut. Reakcja prowadzona jest pod ciśnieniem atmosferycznym z zastosowaniem ciągłego i intensywnego mieszania przez 4 godziny. Następnie powstały osad odfiltrowuje się, a otrzymany roztwór oczyszcza w celu otrzymania czystego eteru diglicydylowego.

#### Etap III

Do otrzymanej oleistej cieczy dodaje się bromek tetrabutylamoniowy w ilości 0,16% masowych w przeliczeniu na ilość eteru diglicydylowego oraz jodek sodu w ilości 0,09% masowych w przeliczeniu na ilość eteru diglicydylowego i mieszaninę ogrzewa się do temperatury 110°C z zastosowaniem ciągłego mieszania. Następnie wprowadza się gazowy dwutlenek węgla z prędkością przepływu 20 ml/min. Reakcja cykloaddycji prowadzona jest pod ciśnieniem atmosferycznym z zastosowaniem ciągłego i intensywnego mieszania. Reakcję prowadzi się aż do momentu przereagowania grup epoksydowych. Po zakończeniu procesu zawartość reaktora schładza się do temperatury pokojowej, nie przerywając przy tym mieszania. Konwersja grup epoksydowych do cyklicznych węglanów wynosi 91%. Otrzymany produkt może zostać wykorzystany w syntezie bezizocyjanianowych poliuretanów.

Strukturę chemiczną uzyskanego produktu zbadano metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera za pomocą spektrofotometru Nicolet 8700 (Thermo Electron Corporation). Zarejestrowane widmo FTIR w zakresie liczby falowej od 500–4000  $\text{cm}^{-1}$  przy rozdzielczości 4  $\text{cm}^{-1}$  pokazano na Rysunku 3. Powstające pasmo absorpcyjne przy liczbie falowej 1800  $\text{cm}^{-1}$  odpowiada drganiom rozciągającym wiązania C=O tworzącego się podczas wbudowywania dwutlenku węgla w strukturę makrocząsteczki podczas reakcji. Analiza widma FTIR potwierdza obecność charakterystycznych dla pięciocłonowych węglanów cyklicznych grup funkcyjnych.

### Przykład 4

#### Etap I

W szklanym reaktorze z pokrywą trójszyjną zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne, termometr i chłodnicę zwrotną umieszcza się 100 g poli(glikolu trimetylenowego) otrzymywanego z surowców pochodzenia naturalnego o średniej masie cząsteczkowej 2700 g/mol oraz kompleks trifluorok boru-eter etylowy w ilości 3 g (co wynosi 3%mas.). Mieszaninę ogrzewa się stopniowo do osiągnięcia temperatury 100°C. Po osiągnięciu żądanej temperatury do reaktora dozuje się porcjami przez 30 minut epichlorohydrynę w ilości 17,12 g (nadmiar molowy równy 1:5). Reakcja prowadzona jest w 100°C pod ciśnieniem atmosferycznym z zastosowaniem ciągłego i intensywnego mieszania. Czas prowadzenia reakcji liczony jest od chwili dodania ostatniej porcji epichlorohydryny i wynosi 8 godzin. Po upływie tego czasu zawartość reaktora schładza się do temperatury 50°C, nie przerywając przy tym mieszania.

#### Etap II

Po ochłodzeniu mieszaniny dozuje się porcjami wodny roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu 60% przez 15 minut. Reakcja prowadzona jest pod ciśnieniem atmosferycznym z zastosowaniem ciągłego i intensywnego mieszania przez 5 godzin. Następnie powstały osad odfiltrowuje się, a otrzymany roztwór oczyszcza w celu otrzymania czystego eteru diglicydylowego.

#### Etap III

Do otrzymanej oleistej cieczy dodaje się bromek tetra-n-butyloamoniowy w ilości 0,15% masowych w przeliczeniu na ilość eteru diglicydylowego oraz jodku tetra-n-butyloamoniowego w ilości 0,15% masowych w przeliczeniu na ilość eteru diglicydylowego i mieszaninę ogrzewa się do temperatury 115°C z zastosowaniem ciągłego mieszania. Następnie wprowadza się gazowy, dwutlenek węgla z prędkością przepływu 100 ml/min. Reakcja cykloaddycji prowadzona jest pod ciśnieniem atmosferycz-

nym z zastosowaniem ciągłego i intensywnego mieszania. Reakcję prowadzi się aż do momentu prze-reagowania grup epoksydowych. Po zakończeniu procesu zawartość reaktora schładza się do tempera-tury pokojowej, nie przerywając przy tym mieszania. Konwersja grup epoksydowych do cyklicznych wę-glanów wynosi 88%. Otrzymany produkt może zostać wykorzystany w syntezie poliuretanów metodą bezizocyjanianową.

Strukturę chemiczną uzyskanego produktu zbadano metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera za pomocą spektrofotometru Nicolet 8700 (Thermo Electron Corporation). Za-rejestrowane widmo FTIR w zakresie liczby falowej od 500–4000  $\text{cm}^{-1}$  przy rozdzielczości 4  $\text{cm}^{-1}$  poka-zano na Rysunku 3. Powstające pasmo absorpcyjne przy liczbie falowej 1800  $\text{cm}^{-1}$  odpowiada drganiom rozciągającym wiązania C=O tworzącego się podczas wbudowywania dwutlenku węgla w strukturę ma-krocząsteczki podczas reakcji. Analiza widma FTIR potwierdza obecność charakterystycznych dla pię-ciocłonowych węglanów cyklicznych grup funkcyjnych.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania pięciocłonowych węglanów cyklicznych z polioliu polieterowych pocho-dzenia naturalnego polegający na tym, że w pierwszym etapie polioliu polieterowy poddaje się reakcji z epichlorohydryną w obecności katalizatora w temperaturze od 70 do 100°C, w drugim etapie przeprowadza się dehydrochlorowanie za pomocą wodorotlenku w temperaturze od 40 do 60°C, zaś w trzecim etapie przeprowadza się cykloaddycję gazowego dwutlenku węgla w temperaturze od 70 do 140°C, **znamienny tym**, że jako substrat stosuje się poli(glikol tri-metylenowy) pochodzenia naturalnego o średniej masie cząsteczkowej od 250 do 2700 g/mol, zaś trzeci etap przeprowadza się pod ciśnieniem atmosferycznym z kontrolowaną prędkością przepływu gazu od 20 do 100 ml/min.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie syntezę eteru diglicydylo-wego, prowadzi się przy nadmiarze molowym epichlorohydryny do poli(glikolu trimetyleno-wego) wynoszącym od 1:2 do 1:5.
3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie syntezę eteru diglicy-dyowego prowadzi się w obecności katalizatora w postaci kompleksu trifluorek boru-eter ety-lowy w ilości od 0,25 do 3,5% masowych w przeliczeniu na ilość polioliu polieterowego.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w drugim etapie stosuje się wodny roztwór wodorotlenków litowców o stężeniu procentowym równym od 35 do 60%.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w trzecim etapie reakcję cykloaddycji dwutlenku węgla do eteru diglicydyłowego polioliu polieterowego prowadzi się w obecności katalizatora w postaci bromku tetra-n-butyloamoniowego lub jodku tetra-n-butyloamoniowego lub miesza-niny bromku tetra-n-butyloamoniowego z jodkiem tetra-n-butyloamoniowym lub mieszaniny bromku tetra-n-butyloamoniowego z jodkiem sodu lub mieszaniny jodku tetra-n-butyloamoni-owego z jodkiem sodu, przy czym katalizator stosuje się w ilości od 0,1 do 1,5% masowych w przeliczeniu na ilość eteru diglicydyłowego.
6. Sposób według zastrz. 1 lub 5, **znamienny tym**, że w trzecim etapie reakcję cykloaddycji dwutlenku węgla do eteru diglicydyłowego przeprowadza się aż do całkowitego przereagowa-nia grup epoksydowych.

### Rysunki

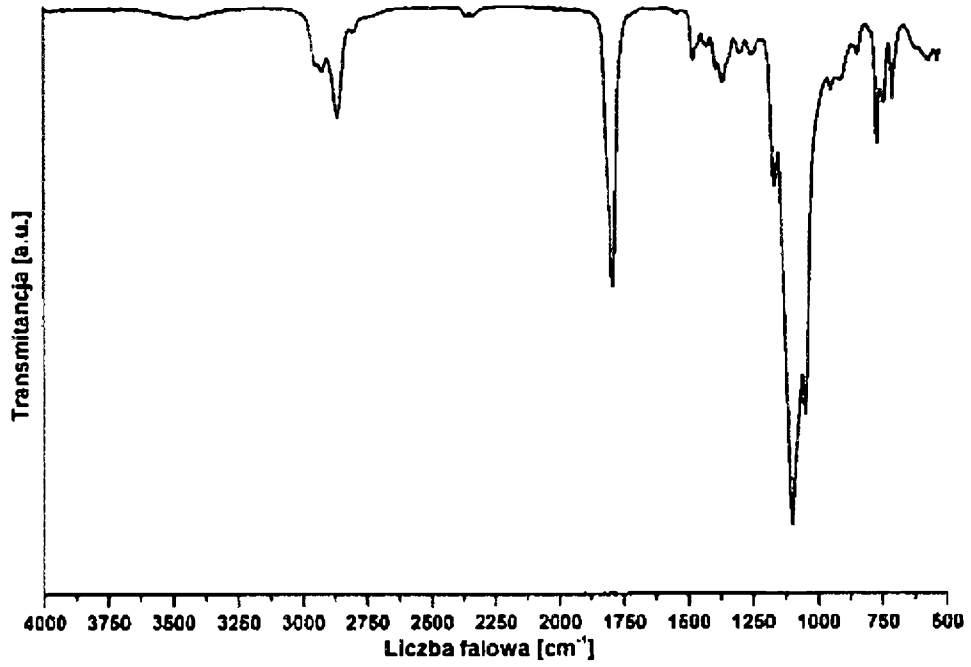


Fig. 1

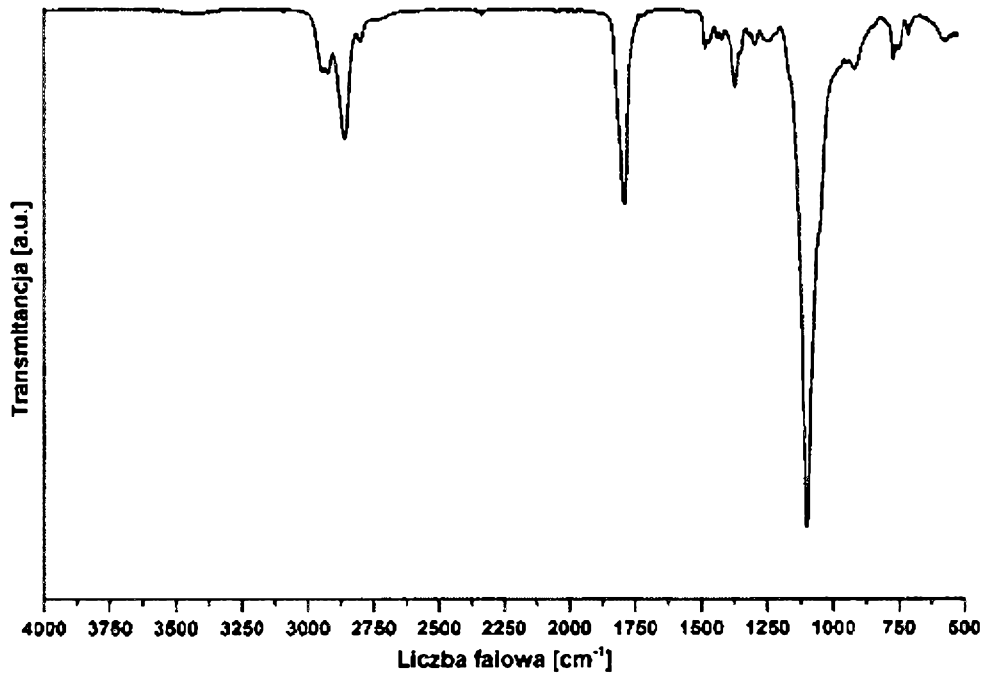


Fig. 2.

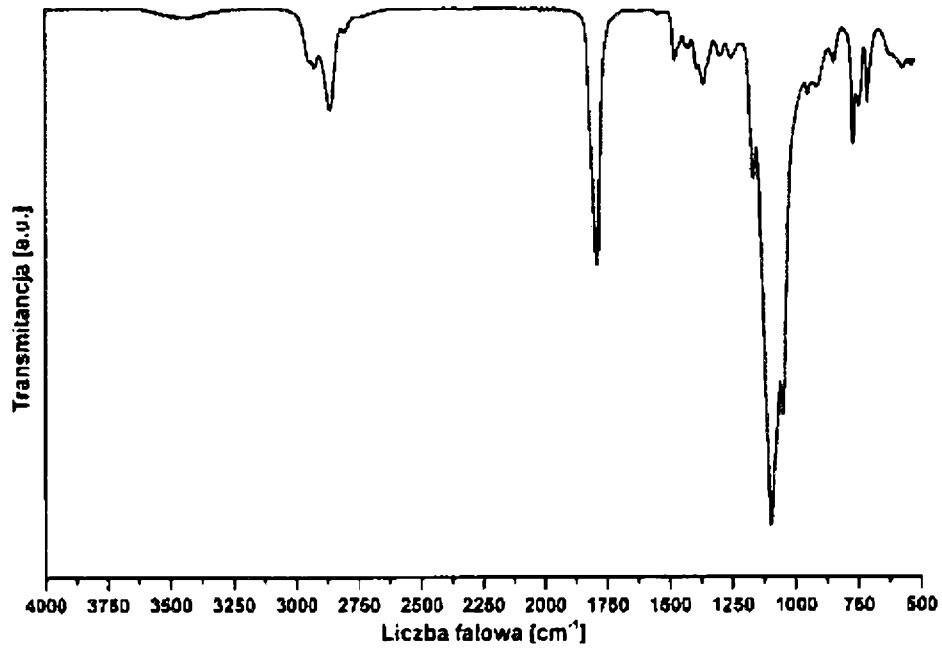


Fig. 3.

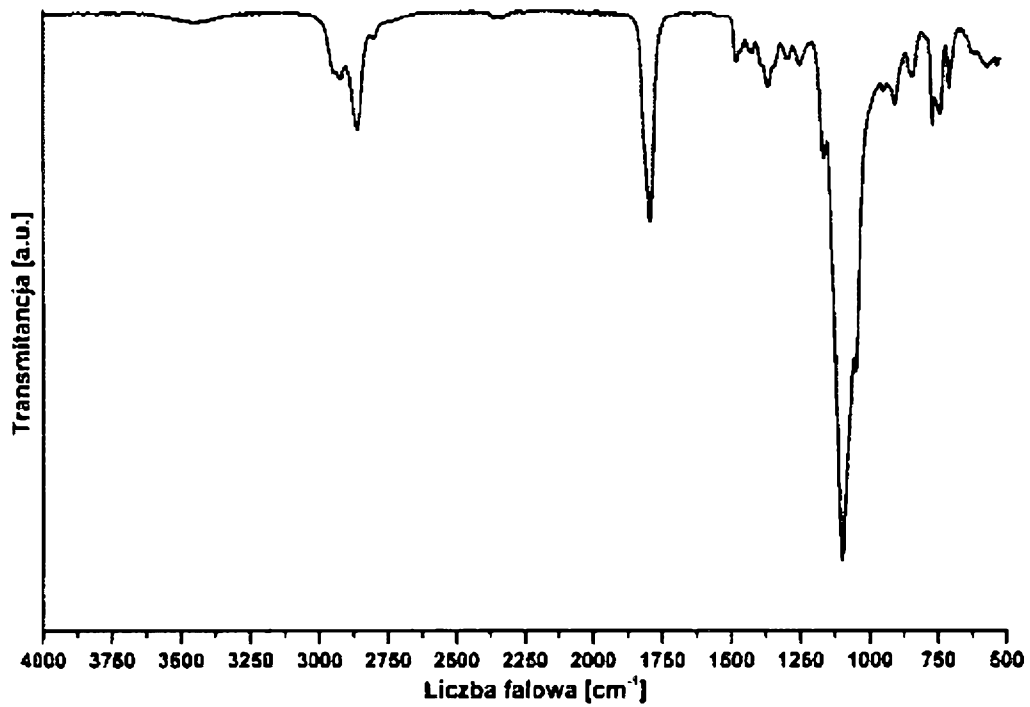


Fig. 4.