

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY 97203

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 19.09.75 (P. 183424)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 14.08.76

Opis patentowy opublikowano: 15.09.1979

MKP C08g 23/00

Int. Cl.<sup>2</sup>. C08G 65/34

CLYPERIA

Urząd Patentowy  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Tadeusz Matynia, Wojciech Zgrajka, Tadeusz Guziak

Uprawniony z patentu : Uniwersytet Marii Curie Skłodowskiej,  
Lublin (Polska)

## Sposób wytwarzania polihydroksyeterów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polihydroksyeterów w procesie polimeryzacji epichlorohydryny ze związkami zawierającymi grupy alkoholowe.

Polihydroksyetera wytwarza się znanymi sposobami w reakcji polimeryzacji epichlorohydryny ze związkami zawierającymi grupy alkoholowe uzyskując w zależności od funkcyjności użytego związku, liniowe lub rozgałęzione polieterole, z tym, że o funkcyjności uzyskanego oligomeru decyduje funkcyjność stosowanego związku zawierającego grupy alkoholowe.

Obecnie stwierdzono, że polihydroksyetera o wysokiej funkcyjności można uzyskać poddając uzyskane oligomery epichlorohydryny dalszemu ogrzewaniu ze związkami zawierającymi grupy alkoholowe, przy jednoczesnym dodawaniu wodorotlenku alkalicznego. Jako oligomery epichlorohydryny nadają się zwłaszcza związki o wzorze ogólnym 1 i 2, w których odpowiednio  $(m+n)$  i  $x$  wynosi od 0 do 40,  $k$  od 1 do 4, a  $R$  oznacza resztę użytego alkoholu lub glikolu, uzyskane przez ogrzewanie epichlorohydryny ze związkami zawierającymi grupy alkoholowe. Do reakcji w sposobie według wynalazku, jako związki zawierające grupy alkoholowe stosuje się korzystnie alkohole zawierające od 1 do 11 atomów węgla w cząsteczce, glikole zawierające od 2 do 4 atomów węgla w cząsteczce, i/lub glikol dwuetylenowy i dwupropylenowy, przy czym na każdy mol końcowych grup glicydowych zawartych w wymienionych wyżej oligomerach epichlorohydryny stosuje się co najmniej od 1 do 20 moli użytego alkoholu lub glikolu. Reakcję przeprowadza się przy użyciu wodorotlenku sodu lub potasu, w postaci roztworu wodnego o stężeniu 10–50%, korzystnie stosując wodny roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu 33%, w ilości stechiometrycznej lub z dziesięciomolowym nadmiarem w stosunku do ilości obliczonej na podstawie zawartości chloru w użytym oligoeterze. Przy stosowaniu wymienionych wyżej komponentów, reakcję przeprowadza się przez ogrzewanie mieszaniny od temperatury 60°C do temperatury 200°C.

Usuwanie nieprzereagowanych produktów i wydzielanie polihydroksyetera z mieszaniny poreaekcyjnej przeprowadza się znanymi sposobami, na przykład przez przemywanie wodą, azeotropowe oddestylowanie wody, odfiltrowanie zanieczyszczeń stałych oraz oddestylowanie lotnych składników mieszaniny reakcyjnej.

Uzyskane sposobem według wynalazku polihydroksyeter y są cieczami i ze względu na wielofunkcyjność mogą być stosowane jako środki pomocnicze w syntezie tworzyw sztucznych.

Przykład. Do roztworu 925 g epichlorohydryny i 186 g glikolu etylenowego, ogrzewanego do temperatury 60°C dodano porcjami 1 g eterowego kompleksu fluorku baru, w takim tempie, aby temperaturę reagujących komponentów utrzymać w zakresie temperatur 60–70°C. Po zakończeniu egzotermicznej reakcji polimeryzacji, w celu całkowitego przereagowania substratów, całość ogrzewano do temperatury 120°C, w przeciągu 2 godzin. Otrzymano 1106 g oligomeru epichlorohydryny o ciężarze cząsteczkowym około 340 i liczbie hydroksylowej LOH 325.

Do 340 g uzyskanego oligomeru epichlorohydryny dodano 150 g glikolu etylenowego, ogrzano do temperatury 110°C i dodano porcjami 300 g 33% roztworu wodorotlenku sodu w przeciągu 1 godziny.

Celem zakończenia reakcji mieszaninę reakcyjną ogrzewano jeszcze przez przeciąg 2 godzin. Na koniec nadmiar nieprzereagowanego glikolu dwuetylenowego oddestylowano najpierw pod normalnym, a następnie pod zmniejszonym ciśnieniem. Uzyskany polihydroksyeter rozpuszczano w 300 g alkoholu butylowego, przefiltrowano i poddano destylacji azeotropowej celem całkowitego usunięcia wody. Nadmiar rozpuszczalnika oddestylowano najpierw pod normalnym, a na koniec pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 350 g polihydroksyeteru o liczbie hydroksylowej LOH = 540.

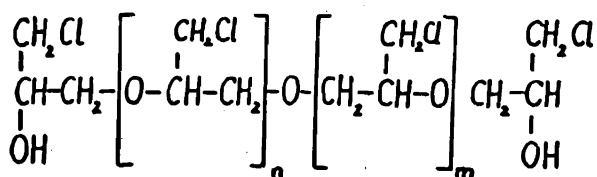
Uzyskany produkt stanowi ciecz o niewielkiej lepkości.

### Zastrzeżenia patentowe

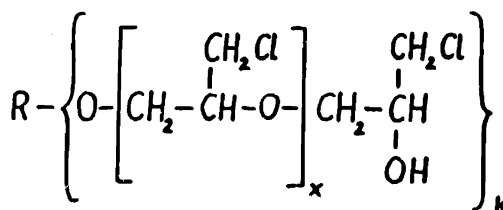
1. Sposób wytwarzania polihydroksyeterów w procesie polimeryzacji epichlorohydryny ze związkami zawierającymi grupy hydroksylowe, z n a m i e n n y t y m, że uzyskano oligomery epichlorohydryny, a zwłaszcza związki o wzorach ogólnych 1 i 2 w których odpowiednio (m + n) i x wynosi od 0 do 40, k od 1 do 4, a R oznacza resztę użytego alkoholu lub glikolu poddaje się dalszej reakcji przez ogrzewanie ze związkami zawierającymi grupy alkoholowe, przy jednoczesnym dodawaniu wodorotlenków alkalicznych.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako związki zawierające grupy alkoholowe stosuje się korzystnie alkohole zawierające od 1 do 11 atomów węgla w cząsteczce, glikole zawierające od 2 do 4 atomów węgla w cząsteczce i/lub glikol dwuetylenowy i dwupropylenowy.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że na każdy mol końcowych grup glicydowych zawartych w oligomerze epichlorohydryny stosuje się co najmniej 1–20 moli alkoholu i/lub glikolu.



WZÓR 1



WZÓR 2