

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

95675

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 11.07.74 (P. 172643)

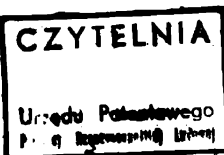
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 31.01.76

Opis patentowy opublikowano: 15.04.1978

MKP C08g 23/02

Int. Cl.² C08G 65/02



Twórcy wynalazku: Tadeusz Śnieżek, Jerzy Wojciechowski, Zdzisław Maciejewski

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób wytwarzania rozgałęzionych polieterów przeznaczonych do produkcji poliuretanów o podwyższonej termoodporności

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polioli rozgałęzionych przeznaczonych do produkcji poliuretanów głównie spienionych o zmniejszonej palności, o podwyższonej termoodporności i zawierających w swej budowie pierścienie arylowe oraz drugo i trzeciorzędowy azot.

W technice stosowane są szeroko poliole zawierające pierścienie arylowe powstałe przez kondensację fenoli i jego pochodnych a następnie oksyalkilenowanie powstałych żywic. W opisie patentowym nr 52 936 przedstawiono sposób otrzymywania podobnych polioli z oksyalkilenowanych arylohydroksy — związków poddawanych kondensacji z chloralem i formaldehydem.

Według opisu patentowego nr 65 336 otrzymuje się polieter zawierające w swej budowie elementy zwiększające odporność termiczną oraz niepalność otrzymanych z nich poliuretanów.

Jako elementy obniżające palenie w procesie stosuje się związki arylowe zawierające podstawniki chlorowcowe w pierścieniu jak 4,4'-dwohydroksy 3,5, 3'5'-czterochlorodwufenylotrójchloroetan, 4,4'-dwohydroksy-3,3', 5,5'-czterochlorodwufenylodwumetyloetan oraz epichlorowcohydryny, które wprowadzają chlorowce do łańcucha polieterowego.

W rozwiązaniu opisanym w opisie patentowym nr 68 773 polieter o zmniejszonych własnościach palnych i samogasnących, stosowane do produkcji poliuretanów wytwarza się przez poliaddycję pi-

2

rokatechiny, rezorcyny, hydrochinonu, dianu lub frakcji pirokatechinowych z tlenkami alkilenowymi i/lub epichlorowcohydrami oraz kondensację tych produktów z chloralem.

5 W opisie patentowym nr 58 921 ujawniony jest proces, w którym poprawienie własności polieteru, zwłaszcza odporności termicznej ma miejsce przez wprowadzenie do związku azotu trzeciorzędowego pochodzącego od kwasu cyjanurowego oraz chlorowca od epichlorowcohydryny.

10 Według opisu patentowego nr 77 917 otrzymuje się polieter przeznaczony do produkcji poliuretanów o zwiększonej odporności termicznej przez poliaddycję oksyalkilenowanych fenoli, naftoli i pochodnych tych związków z aldehydami i/lub żywicami węglowodorowymi oraz kondensację chloralem, a według opisu patentowego nr 70 298 przez poliaddycję krezoli i/lub ksylenoli i/lub fenol i/lub alkilofenoli z tlenkami alkilenowymi i/lub epichlorowcohydrami oraz kondensacji z nadmiarem chloralu.

15 Znany jest również sposób wytwarzania antypirenow o dużej zawartości chloru (opis patentowy nr 79 085), przez kondensację kwaśnych estrów kwasu fosforowego i arylohydroksyzwiązków, które stosowane są jako dodatki obniżające palność do innych polieterów, względnie kondensuje z chloralem dając polieter zwiększające termoodporność poliuretanów.

20 30 Wszystkie wymienione polieter po spienieniu

tworzą produkty poliuretanowe samogasnące o zwiększonej odporności termicznej w granicy temperatur rzędu 120°C, którą uzyskuje się przez odpowiednie usieciowanie polieterów oraz wprowadzenie do struktury związku pierścieni arylowych.

Otrzymane znanymi sposobami poliiole są bądź bardzo lepkie, trudne w maszynowej przeróbce, bądź zawierają wysoki procent jednofunkcyjnych produktów obniżających termoodporność powstałych na ich bazie poliuretanów spienionych oraz wykazują obniżone parametry wytrzymałościowe.

Celem wynalazku było wyeliminowanie tych niedogodności przez usieciowanie związków arylowych bez zwiększenia ich lepkości a następnie poprawienie własności przetwórczych polioli przez wprowadzenie azotu trzeciorzędowego zastępującego katalizator aminowy łatwo ulegający dezaktywacji. Wprowadzenie większej ilości azotu do cząstki zwiększa odporność produktu na palenie.

Sposobem według wynalazku polietero rozgałęzione przeznaczone do produkcji poliuretanów o podwyższonej termoodporności otrzymuje się przez wprowadzenie do żywicy uzyskanej przez kondensację alkilenowanych arylohydroksyzwiązków z formaldehydem, aldehydem octowym, furfurolem, chlorałem względnie mieszaniną tych związków, niżej opisanych dodatków jak: żywicę mocznikowo-formaldehydową, tiomocznikowoformaldehydową, żywicę melaminowoformaldehydową lub mieszaniną tych żywic.

Proces poliaddycji tlenków alkilenowych np. epichlorowcohydryn z fenolem, alkilofenolem, krezolami, ksylenolami, pirokatechiną, rezorcyną, hydrochinonem lub ich pochodnymi, dianem, alkoholem 3-fenoksy-2-hydroksypropylowym, naftolami lub mieszaninami tych związków prowadzi się, aż do uzyskania produktu zawierającego 1—10 moli tlenków alkilenowych na 1 mol stosowanego hydroksyzwiązku.

Następnie na produkty poliaddycji działa się wobec katalizatorów kwaśnych, korzystnie HCOOH, HCl, HBr, H₃PO₄, H₂SO₄, POCl₃, PCl₃, PCl₅ lub silnie kwaśnych kationitów, formaldehydem, aldehydem octowym, furfurolem, chlorałem, lub mieszaniną tych aldehydów, lub wymienionymi aldehydami na przemian w stosunku molowym oksyalkilatu do aldehydu wynoszącym 1:0,3—1,2 najlepiej 1:0,5—0,9. Po czym do środowiska reakcji wprowadza się 2—80% wagowych w odniesieniu do masy reakcyjnej, najlepiej 10—25% wagowych politlenków alkilenowych amin, uzyskanych przez działanie tlenkami alkilenowymi i/lub epichlorowcohydrynami na anilinę, chlorowcoaniliny, nitroanilinę, toluidynę, anizydynę fenylenodwuaminę, benzydynę, toluilenodwuaminę, naftyloaminy, hydroksyaminy, najlepiej p-aminofenol, kwas ortoamino-benzoesowy, lub mieszaniny tych związków.

W procesie można w miejsce alkilenowanych amin stosować częściowo wolne aminy w ilości do 20% wagowych liczonych od ilości wprowadzonych alkilenowanych amin.

Proces kondensacji prowadzi się w temperaturze 60—120°C najlepiej w temperaturze 80—100°C, otrzymując produkt o wysokiej lepkości rzędu 7000 cP.

W celu obniżenia lepkości produktu wprowadza się 5—50% wagowych, korzystnie 5—15% wagowych żywicy toluenowo-formaldehdowej liczonej w stosunku do ilości produktu kondensacji. Natomiast dla zwiększenia usieciowania polieteru stosuje się dodatek żywicy mocznikowo-formaldehdowej i/lub melaminowo-formaldehdowej i/lub tiomocznikowo-formaldehdowej w ilości 0,1—1 mola w odniesieniu do 1 mola adduktu politlenkowego.

Zywicę wprowadza się w formie stężonego roztworu wodnego lub lepiej w formie możliwie bezwodnej w ilości od 0—1 mola licząc na 1 mol adduktu politlenkowego najlepiej 0,2 mola do 0,7 mola na 1 mol adduktu, najlepiej po usunięciu katalizatorów lecz przed odwodnieniem żywicy podstawowej ponieważ dalsza kondensacja zachodzi w łagodny sposób podczas odwodnienia.

Zywicę sieciującą można też wprowadzać na początku reakcji kondensacji do wsadu w formie gotowej lub lepiej w formie składników wyjściowych na przykład formaldehydu i mocznika, lecz w tym wypadku wymagane jest przestrzeżenie ściśle pH roztworu reagującego innego najczęściej dla różnych żywic. Zywicę tę wprowadza się najlepiej na początku kondensacji razem z politlenkami fenolu i jego pochodnymi lecz nie później niż przed wprowadzeniem żywic aminowo-formaldehdowych. Katalizatorami kondensacji są ogólnie stosowane katalizatory, najlepiej kwasy mineralne jak HCl, HBr, H₃PO₄, H₂SO₄ lub chlorki POC₃, PCl₃, PCl₅, ich bromopochodne, kwas solny znajdujący się w technicznym chlorału lub silnie kwaśne kationity. Chlorki kwasowe najlepiej wprowadza się w formie 50% roztworu w benzenie, toluenie lub chlorkach alkilowych.

Katalizatory używa się w ilościach od 0,1—5% w stosunku do wsadu a konkretne ilości dobierane są w zależności od użytego katalizatora, temperatury kondensacji oraz substratów wyjściowych. Katalizatory usuwa się przez neutralizację, destylację, wiązanie przy pomocy związków najlepiej dwuepoksydowych i sześciometylenoczeroaminę natomiast kationity sączy się lub sedymentuje. Neutralizację prowadzi się przy pomocy na przykład wodorotlenku barowego w wypadku kwasu siarkowego, alkoholanów glinu, potasu, sodu, ługu sodowego lub potasowego.

Przykład I. Do reaktora emaliowanego o pojemności 10 l zaopatrzonego w mieszało, termometr, manometr, system grzewczy i chłodzący wprowadza się 808 g — to jest 1 mol oksypropylenowanego dianu o liczbie hydroksylowej 139, 1130 g, to jest 5 moli oksyetylenowanego fenolu o liczbie hydroksylowej 248, 337 g, to jest 1,5 mola oksyetylenowanej aniliny o liczbie hydroksylowej 250, 54,5 g, to jest 0,5 mola p-aminofenolu, 228 g, to jest 3 mole tiomocznika, 250 g żywicy toluenowo-formaldehdowej, 1060 g formaliny około 35% a po wymieszaniu całości wolno wprowadza się 60 g stężonego HCl.

Zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 80°C w ciągu 1 godziny a następnie podnosi temperaturę do 110°C utrzymując nadciśnienie w układzie 0,7 atn w ciągu 6—7 godzin. Następnie rozpoczyna się odwodnienie żywicy początkowo pod

normalnym ciśnieniem a następnie pod zmniejszonym. Po uzyskaniu żywicy o zawartości około 1% wody produkt neutralizuje się dodając stężonego roztworu wodnego sześciometylenoczweroaminy do uzyskania pH około 6—6,5 i odwadnia produkt pod próżnią do uzyskania produktu o zawartości poniżej 0,2% wody. Otrzymany produkt posiada barwę jasnobrązową, wykazuje pH 6—6,5, zawiera poniżej 0,2% wody i posiada liczbę hydroksylową 180 mg KOH/g.

Przykład II. Do reaktora jak w przykładzie I wprowadza się oksyetylenowany ksylenol w ilości 3430 g, to jest 10 moli o liczbie hydroksylowej 163, oksypropylenowany hydrochinon w ilości 1375 g, to jest 3 mole o liczbie hydroksylowej 245, 1070 g, to jest 2 mole oksyetylenowanej benzydyny o liczbie hydroksylowej 418, żywicy toluenowoformaldehydowej 500 g uzyskanej przez kondensację toluenu z formaldehydem wobec kwaśnych katalizatorów, 252 g melaminy, 1200 g formaldehydu 35% i 240 g furfuruolu. Całość miesza się, po czym wolno wprowadza się 150 g tlenochlorku fosforu w roztworze benzenowym i ogrzewa całość do temperatury 80°C, utrzymując tę temperaturę w czasie 2 godzin, a następnie podnosi się temperaturę do 100—110°C i ogrzewa jeszcze przez 6—7 godzin pod ciśnieniem 0,5—1,2 atn.

Po tym czasie produkt odwadnia się pod próżnią a po uzyskaniu poziomu 1—1,5% wody, neutralizuje pozostały katalizator przy pomocy alkoholu glinu doprowadzając pH do 6,5—7,5 a następnie odwadnia pod próżnią do uzyskania 0,1—0,2% wody. Produkt sączy się na gorąco z dodatkiem węgla aktywnego lub innego środka wybielającego. Uzyskany produkt o barwie żółtej do jasnobrązowej posiada pH 6,5—7,5, zawartość wody poniżej 0,2% i liczbę hydroksylową około 192 mg KOH/g.

Przykład III. Do reaktora jak w przykładzie I, wprowadza się 250 g oksypropylenowanego nonylofenolu o liczbie hydroksylowej 210, 150 g oksyetylatu alkoholu 3-fenoksy-2-hydroksypropylowego o liczbie hydroksylowej 215, 830 g aldehydu mrówkowego o stężeniu 35%, 250 g aldehydu octowego, 400 g oksyetylenowanej o-bromoaniliny, 250 g p-aminofenolu oksypropylenowanego, 200 g bromoaniliny, 600 g żywicy mocznikowo-formaldehydowej oraz 120 g melaminy.

Po wymieszaniu składników wprowadza się do układu 200 g kwasu fosforowego, jako katalizatora i ogrzewa całość do temperatury 80°C pod ciśnieniem 1,7 atmosfery. Reakcję prowadzi się w ciągu 8 godzin a z uzyskanego produktu o barwie jasnobrązowej odpędza się wodę, początkowo pod normalnym ciśnieniem a następnie pod ciśnieniem zmniejszonym, aż do zawartości 0,1% wody. Resztki katalizatora z produktu oddziela się przez neutralizację ługiem sodowym. Następnie żywicę sączy się z dodatkiem wybielacza optycznego. Tak sporządzony polieter wykazuje termoodporność na temperaturę ok. 170°C, wykazuje L_{OH} — 180, pH — 6,5 i zawiera poniżej 0,2% wody.

Przykład IV. Próbę przeprowadza się podobnie jak w przykładzie I wprowadzając do reaktora 3500 g oksyetylenowanego o-krezolu o licz-

bie hydroksylowej 205, 2500 g pirokatechiny oksypropylenowanej o liczbie hydroksylowej 185, 1200 g aldehydu mrówkowego, 250 g chloralu, 400 g produktu oksyetylenowania o-bromoaniliny o liczbie hydroksylowej 305, 250 g toluidyny oksyetylenowanej tlenkiem etylenu o liczbie hydroksylowej 358, 500 g żywicy mocznikowo-formaldehydowej a po wymieszaniu zawartości reaktora wprowadza się powoli dozując 300 g kwasu mrówkowego jako katalizatora.

Całość miesząc ogrzewa się do temperatury 100°C pod ciśnieniem 1 atmosfery i utrzymując tę temperaturę w ciągu 8 godzin. Następnie z produktu reakcji odpędza się wpięrk pod ciśnieniem 1 atmosfery a potem pod obniżonym ciśnieniem powstała w wyniku reakcji wodę do zawartości 0,1%, po czym usuwa się resztki katalizatora przez neutralizację, dodając środka wybielającego i oddziela przez filtrację. Otrzymany produkt posiada liczbę hydroksylową 181, wykazuje pH — 7,0 i zawiera 0,1% wody.

Przykład V. Proces prowadzi się podobnie jak według przykładu I stosując 3500 g m-krezolu oksyetylowanego tlenkiem etylenu o liczbie hydroksylowej 232, 2500 g produktu reakcji rezorcyny z tetrahydrofuranem i epichlorohydryną o liczbie hydroksylowej 168, 950 g trioksanu, 400 g furfuruolu, 250 g nitroaniliny oksyetylowanej o liczbie hydroksylowej 380, 400 g fenylenodwuaminy oksypropylenowanej o liczbie hydroksylowej 460, 200 g toluilenodwuaminy, 250 g żywicy tiomocznikowo-formaldehydowej oraz 400 g żywicy mocznikowo-formaldehydowej. Całość miesza się a następnie powoli wdozowuje się do środowiska reakcji 150 g pięciochlorku fosforu i ogrzewa do temperatury 120°C pod ciśnieniem 1,5 atmosfery utrzymując tę temperaturę w ciągu 7 godzin.

Z produktu reakcji odpędza się pod zmniejszonym ciśnieniem wodę, aż do zawartości jej poniżej 0,2% w produkcie. Resztki katalizatora rozkłada się przez neutralizację, produkt oddziela się przez filtrację i wybiela. Otrzymany polieter posiada liczbę hydroksylową 215, wykazuje pH 6,8 i zawiera poniżej 0,2% wody.

Przykład VI. Podobnie jak w przykładzie I wprowadza się do reaktora 1500 g alkoholu 3-fenoksy-2-hydroksy-propylowego oksyetylenowanego o liczbie hydroksylowej 215, 2500 g β -naftolu oksyetylenowanego o liczbie hydroksylowej 280, 800 g paraformaldehydu, 150 g aldehydu octowego, 600 g toluilenodwuaminy oksypropylenowanej o liczbie hydroksylowej 360, 400 g oksyetylenowanego kwasu antranilinowego (kwas o-aminobenzoesowy) o liczbie kwasowej 385, 100 g aniliny, 500 g żywicy toluenowo-formaldehydowej oraz 400 g żywicy tiomocznikowo-formaldehydowej.

Po wymieszaniu zawartości reaktora wprowadza się do środowiska 100 g kwasu bromowodorowego, jako katalizatora. Całość ogrzewa się powoli do temperatury 70°C i utrzymuje w tej temperaturze w czasie 8 godzin. Po zakończeniu reakcji produkt odwadnia się pod zmniejszonym ciśnieniem, aż do osiągnięcia zawartości 0,1% wody w produkcie. Pozostały w produkcie katalizator neutralizuje się

za pomocą wodorotlenku baru. Tak otrzymany polieter posiada liczbę hydroksylową 215, pH — 6,8.

Przykład VII. Próbę prowadzi się sposobem podanym w przykładzie I, stosując 3000 g produktu reakcji fenolu z epichlorowcohydryną o liczbie hydroksylowej 250, 1500 g β -naftolu oksypropylenowanego, 400 g chloralu, 300 g anizydyny oksypropylenowanej o liczbie hydroksylowej 410, 100 g naftyloaminy oksyetylenowanej o liczbie hydroksylowej 355, 200 g kwasu antranilowego, 400 g żywicy toluenowo-formaldehdowej, 400 g żywicy melaminowo-formaldehdowej oraz 250 g melaminy.

Całość miesza się i wprowadza do środowiska reakcji 200 g stężonego kwasu siarkowego jako katalizatora i ogrzewa do temperatury 100°C pod ciśnieniem 1,5 atmosfery. Po czasie 8 godzin produkt odwadnia się, neutralizuje resztki katalizatora wodorotlenkiem baru, odsącza i wybiela. Otrzymany polieter zawiera poniżej 0,2% wody, wykazuje pH 7,0 i liczbę hydroksylową 250.

Przykład VIII. Do reaktora wprowadza się kolejno 3000 g oksyetylenowanego fenolu o liczbie hydroksylowej 250, 2500 g oksypropylenowanego krezolu o liczbie hydroksylowej 200, 1500 g paraaldehdu, 350 g oksyetylowanej naftyloaminy, 100 g chloroaniliny, 150 g toluidyny oraz 300 g żywicy melaminowo-formaldehdowej. Po wymieszaniu zawartości reaktora dodaje się 150 g POCl₃ i całość ogrzewa do temperatury 80°C. Proces prowadzi się pod ciśnieniem 1 atmosfery w czasie 9 godzin. Następnie odwadnia się produkt reakcji, neutralizuje ługiem sodowym, sączy i wybiela. Otrzymany polieter charakteryzuje się liczbą hydroksylową 255, pH 7,0 i zawiera poniżej 0,2% wody.

Przykład IX. Polieter dający produkty o termoodporności ok. 170°C otrzymuje się w procesie opisanym w przykładzie I, stosując 3000 g m-krezolu oksyetylenowanego o liczbie hydroksylowej 240, 1000 g dianu oksypropylenowanego o liczbie hydroksylowej 200, 1450 g aldehydu mrówkowego, 400 g paraaminofenolu oksyetylenowanego o liczbie hydroksylowej 240, 100 g fenylenodwuaminy, 100 g kwasu antranilowego, 400 g żywicy toluenowoformaldehdowej, 100 g mocznika, oraz 250 g melaminy.

Po dokładnym wymieszaniu wprowadza się do reaktora 150 g katalizatora trójchlorku fosforu ogrzewa zawartość do temperatury 90°C pod ciśnieniem 0,7 atmosfery. Po czasie 7 godzin produkt odwadnia się, neutralizuje ługiem potasowym, są-

czy i wybiela. Uzyskany polieter wykazuje liczbę hydroksylową 237, pH = 6,7 i zawiera poniżej 0,2% wody.

Przykład X. W reaktorze miesza się 3000 g fenolu oksyetylenowanego o liczbie hydroksylowej 284, z 1500 g pirokatechiny oksypropylenowanej o $\sigma_{\text{LOH}} = 200$, 1550 g trioksanu, 200 g benzydyny oraz 250 g tiomocznika. Poczym do mieszaniny wprowadza się 400 g silnie kwaśnego katicnitu w roli katalizatora i ogrzewa do temperatury 110°C prowadząc reakcję w czasie 8 godzin.

Produkt reakcji odwadnia się, sączy i wybiela otrzymując polieter, którego liczba hydroksylowa wynosi 245, pH — 6,6 a zawartość wody 0,15%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania rozgałęzionych polieterów przeznaczonych do produkcji poliuretanów o podwyższonej termoodporności z produktów poliaddycji tlenków alkilenowych z ewentualnie podstawionym fenolem lub ich mieszaninami, **znamienny tym**, że naprodukty poliaddycji zawierające 1—10 moli tlenków alkilenowych na 1 mol hydroksyzwiązku działa się wobec katalizatorów alkalicznych lub kwaśnych, korzystnie HCOOH, HCl, HBr, H₃PO₄, H₂SO₄, POCl₃, PCI₃, PCI₅ lub silnie kwaśnych kationitów, formaldehydem, aldehydem octowym, furfulem, chloralem względnie mieszaniną tych związków stosując 0,3—1,2 mola aldehydu na 1 mol oksyalkilatu, a następnie politlenkami alkilenowymi amin, z ewentualnym dodatkiem do 20% wolnych amin, stosowanymi w ilości 2—80% wagowych w stosunku do masy reakcyjnej, a proces kondensacji prowadzi się w temperaturze 60—120°C, po czym produkt kondensacji traktuje się żywicą toluenowo-formaldehdową w ilości 5—50% wagowych w stosunku do masy reakcyjnej, oraz żywicą mocznikowoformaldehdową, tiomocznikowoformaldehdową, melaminowoformaldehdową lub ich mieszaninami, które stosuje się w ilości 0,1—1 mola w stosunku do 1 mola adduktu politlenkowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako politlenki alkilenowe stosuje się produkty reakcji tlenków alkilenowych z aniliną, chlorowcoaniliną, nitroaniliną, toluidyną, anizydyną, fenylenodwuaminą, benzydyną, toluilenodwuaminą, naftyloaminą, hydroksyaniliną, kwasem ortoamino-benzoesowym.