

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 243542 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **437661**

(22) Data zgłoszenia: **2021.04.22**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.10.24 BUP 43/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.09.11 WUP 37/2023**

(51) MKP:

**C08G 71/04 (2006.01)**

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA GDAŃSKA, Gdańsk, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**KAMILA BŁAŻEK, Gdańsk, PL**

**JANUSZ DATTA, Gdynia, PL**

**PAULINA PARCHETA, Pruszcz Gdański, PL**

(74) Pełnomocnik:

**Justyna Pawłowska-Bajerska, Gdańsk, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób otrzymywania bezizocyjanianowych poliuretanów**

**PL 243542 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania bezizocyjanianowych poliuretanów. Wynalazek ma zastosowanie w szczególności w syntezie litych materiałów polimerowych np. jako materiały tłumiące drgania.

Synteza poliuretanów drogą bezizocyjanianową stanowi alternatywę dla komercyjnie stosowanych metod otrzymywania tych materiałów- metody jednoetapowej oraz dwuetapowej (tzw. prepolimerowej). Niedogodnością w stosowaniu tradycyjnej metody polegającej na reakcji poliaddycji di- lub poliizocyjanianów z poliolami oraz małowcząsteczkowymi przedłużaczami łańcucha jest zastosowanie monomerów izocyjanianowych. W celu wyeliminowania użycia di- lub poliizocyjanianów, które są związkami wrażliwymi na wilgoć oraz toksycznymi dla środowiska oraz organizmów żywych poszukiwanie nowych możliwości syntezy poliuretanów stało się koniecznością. Ponadto, najbardziej powszechny i komercyjnie wykorzystywany proces ich produkcji realizowany jest z wykorzystaniem silnie toksycznego fosgenu.

Bezizocyjanianowe poliuretany mogą być otrzymywane na drodze polikondensacji, poliaddycji, polimeryzacji z otwarciem pierścienia oraz w wyniku przegrupowań chemicznych. Twórcy przedmiotowego wynalazku uznali, że największy potencjał posiada metoda syntezy, którą jest poliaddycja pięcio-, sześć- lub siedmioczłonowych bis(cyklicznych węglanów) z di- lub/i poliaminami. Sposób ten prowadzony jest z wykorzystaniem związków posiadających w strukturze cykliczne ugrupowania węglanowe, które otrzymywane mogą być na drodze reakcji addycji związków epoksydowych z dwutlenkiem węgla. Zaletą tej metody oprócz szerokiego wyboru substratów (również surowców pochodzenia naturalnego) i wysokiej wydajności reakcji, jest również możliwość realizowania syntezy bez użycia toksycznych rozpuszczalników organicznych, czy katalizatorów, co jednak wymagało pracy naukowo-laboratoryjnej celem ustalenia warunków reakcji, etapów reakcji jak i doboru substratów.

Ze zgłoszenia patentowego P.427124 znany jest sposób otrzymywania pięcioczłonowych węglanów cyklicznych z poli(glikolu trimetylenowego) o średniej masie molowej od 250 do 2700 g/mol. W pierwszej kolejności polioliol polieterowy poddaje się reakcji z epichlorohydryną pochodzenia petrochemicznego w obecności katalizatora w temperaturze od 70 do 100°C. Następnie przeprowadza się dehydrochlorowanie za pomocą wodorotlenku w temperaturze od 40 do 60°C. W ostatnim etapie przeprowadza się cykloaddycję gazowego dwutlenku węgla w temperaturze od 70 do 140°C. Jako substrat stosuje się poli(glikol trimetylenowy) pochodzenia naturalnego o średniej masie cząsteczkowej od 250 do 2700 g/mol. Ostatni etap przeprowadza się pod ciśnieniem atmosferycznym z kontrolowaną prędkością przepływu gazu od 20 do 100 ml/min. Ten produkt może być wykorzystany do otrzymywania dalszych produktów jak np. poliuretanów metodą bezizocyjanianową. Tego ostatniego jednakże nie opisano w tym opisie. Z literatury [Błażek i wsp. *Diamine derivatives of dimerized fatty acids and biobased polyether polyol as sustainable platforms for the synthesis of non-isocyanate polyurethanes*, Polymer 2020, 205, 122768] znany jest sposób syntezy bezizocyjanianowych poliuretanów z wykorzystaniem cyklicznego węglanu otrzymanego z poli(glikolu trimetylenowego) o średniej masie molowej 250 g/mol oraz aminowych pochodnych zdimeryzowanych kwasów tłuszczowych (Priamine®). Znany z literatury sposób syntezy wykorzystuje, jako podstawowy monomer, bis(cykliczny węglan) o średniej masie molowej 250 g/mol, który otrzymywany jest w wyniku reakcji polioliolu polieterowego z epichlorohydryną pochodzenia petrochemicznego.

Z literatury [Błażek i wsp. *Synthesis and structural characterization of biobased bis(cyclic carbonate)s for the preparation of non-isocyanate polyurethanes*, Polym. Chem., 2021, 12, 1643–1652] znany jest sposób syntezy bezizocyjanianowych poliuretanów z wykorzystaniem cyklicznych węglanów otrzymanych z poli(glikolu trimetylenowego) o średniej masie molowej 250, 650 i 1000 g/mol oraz aminowych pochodnych zdimeryzowanych kwasów tłuszczowych (Priamine®). Niedogodnością przedstawionych sposobów otrzymywania bezizocyjanianowych poliuretanów jest zastosowanie epichlorohydryny pochodzenia petrochemicznego w syntezie eterów diglicydydowych, z których w drugim etapie w wyniku cykloaddycji dwutlenku węgla otrzymuje się bis(cykliczne węglany).

Z literatury [Camara i wsp. *Reactivity of secondary amines for the synthesis of non-isocyanate polyurethanes*, Eur. Polym. J., 2014, 55, 17–26] znany jest sposób syntezy bezizocyjanianowych poliuretanów z wykorzystaniem cyklicznych węglanów otrzymanych z 1,4-butanodiolu, trimetylopropanu i rezorcynolu. Jako drugi substrat zastosowano pierwszo- i drugorzędowe diaminy. Niedogodnością metody jest sposób otrzymywania cyklicznych węglanów, który wymaga wykorzystania toksycznego roz-

puszczalnika organicznego oraz podwyższonego ciśnienia wprowadzania dwutlenku węgla, co powoduje wyższe koszty produkcji. Ponadto, zastosowanie drugorzędowych diamin możliwe jest jedynie w wysokiej temperaturze sięgającej ponad 200°C.

Z literatury [Ke i wsp. *Non-isocyanate polyurethane/epoxy hybrid materials with different and controlled architectures prepared from a CO<sub>2</sub>-sourced monomer and epoxy via an environmentally-friendly route*, 2017, 7, 28841–28852] znany jest sposób syntezy cyklicznych węglanów z eterów diglicydylowych poli(glikolu propylenowego) (średnia masa molowa eteru glicydylowego wynosi 650 g/mol) otrzymanych w wyniku cykloaddycji dwutlenku węgla. W drugim etapie prowadzi się reakcję cyklicznych węglanów z 1,2-etylenodiaminą, dietylenotriaminą, trietylenotetraaminą w celu otrzymania prepolimeru zakończonych obustronnie grupami aminowymi. Reakcja prowadzona jest w obecności trietylenodiaminy, jako katalizatora. Otrzymany tym sposobem produkt stosowany jest w syntezie poliuretanowo-epoksydowych materiałów hybrydowych.

Ze względu na szerokie wykorzystanie bezizocyjanianowych poliuretanów wciąż poszukuje się bardziej efektywnych sposobów ich otrzymania, a zwłaszcza uzyskiwania produktów o pożądanych właściwościach, co stanowiło cel wynalazku. Celem było również opracowanie metody bezizocyjanianowej, w której można było zastosować substraty otrzymywane z surowców pochodzenia naturalnego a nie petrochemicznego.

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania bezizocyjanianowych poliuretanów z pięcioczłonowych bis(cyklicznych węglanów) syntezowanych z polieterodioli pochodzących z surowców roślinnych.

Istota polega na tym, że proces jest 3-etapowy: w I-szym etapie otrzymuje się eter diglicydylowy w wyniku reakcji addycji polioliu do bio-epichlorohydryny. W II-gim etapie otrzymuje się cykliczny węglan w reakcji cykloaddycji CO<sub>2</sub> do eterów diglicydylowych. W III-im etapie otrzymuje się bezizocyjanianowy poliuretan stosując reakcję poliaddycji bis(cyklicznych węglanów) do aminowych pochodnych zdimeryzowanych kwasów tłuszczowych o nazwie handlowej Priamine®.

Przeprowadza się zatem według wynalazku następujące reakcje:

I etap

poli(glikol trimetylenowy)+ bio-epichlorohydryna → eter diglicydylowy

II etap

eter diglicydylowy + CO<sub>2</sub> → bis(cykliczny węglan)

III etap

bis(cykliczny węglan)+ aminowe pochodne zdimeryzowanych kwasów tłuszczowych typu Priamine® → bezizocyjanianowy poliuretan

Istotą wynalazku jest zastosowanie dobranego substratu i parametrów metody tj. wykorzystanie połączenia tego bis(cyklicznego węglanu) z aminowymi pochodnymi zdimeryzowanych kwasów tłuszczowych. Zaś do otrzymania epichlorohydryny została użyta odpadowa gliceryna zwłaszcza z produkcji biodiesla.

Sposób według wynalazku charakteryzuje się tym, że jako stosuje się bis(cykliczny węglan) otrzymany z poli(glikolu trimetylenowego) pochodzenia roślinnego o średniej masie molowej od 250 do 2700 g/mol oraz bio-epichlorohydryny otrzymywanej z odpadowej gliceryny. Bis(cykliczny węglan) poddaje się reakcji z aminowymi pochodnymi zdimeryzowanych kwasów tłuszczowych z tym, że w pierwszym etapie poli(glikol trimetylenowy) miesza się z kompleksem trifluorok boru-eter etylowy i po ogrzaniu mieszaniny całość poddaje się reakcji z bio-epichlorohydryną otrzymując eter diglicydylowy, zaś w drugim etapie w temperaturze od 100 do 125°C eter diglicydylowy poddaje się reakcji z CO<sub>2</sub> otrzymując bis(cykliczny węglan), a następnie w trzecim etapie bis(cykliczny węglan) poddaje się reakcji addycji z aminowymi pochodnymi zdimeryzowanych kwasów tłuszczowych w temperaturze od 60 do 120°C w atmosferze powietrza lub gazu obojętnego.

Korzystnie, trzeci etap syntezy prowadzi się w stosunku molowym cyklicznych grup węglanowych do grup aminowych wynoszącym od 1:0,9 do 1:1,2. Korzystnie trzeci etap syntezy prowadzi się w obecności katalizatora w postaci 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-en w ilości od 0,2 do 1,5% wagowych w przeliczeniu na ilość mieszaniny reakcyjnej. Korzystnie reakcję poliaddycji prowadzi się w temperaturze od 60 do 120°C w atmosferze powietrza lub gazu obojętnego aż do przereagowania wszystkich cyklicznych grup węglanowych. Korzystnie, produkt umieszcza się w formie, a następnie sezonuje się od 24 do 72 godzin w suszarce laboratoryjnej w temperaturze od 100 do 125°C.

Sposób według wynalazku nie wymaga stosowania wysokiego ciśnienia. Sposób według wynalazku nie wymaga również zastosowania toksycznych rozpuszczalników organicznych. Wynalazek pozwala na prowadzenie reakcji bez konieczności zastosowania drogiej aparatury, co nie generuje dodatkowych kosztów produkcji. Otrzymane według wynalazku bezizocyjanianowe poliuretany stanowią

grupę produktów zawierających węgle pochodzenia roślinnego wprowadzone na miejsce węgla pochodzenia petrochemicznego i są materiałami charakteryzującymi się dużą zdolnością tłumienia drgań.

Wynalazek umożliwia łatwe zastępowanie surowców petrochemicznych przez substraty otrzymane z surowców pochodzenia naturalnego.

Wynalazek opisano bliżej w przykładzie wykonania oraz na rysunku, na którym na Fig. 1 przedstawiono widmo FTIR bezizocyjanianowego poliuretanu otrzymanego zgodnie z przykładem 1. Otrzymane sposobem według wynalazku produkty zobrazowano na widmach przedstawiających strukturę związków analizowaną metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera FTIR.

#### Przykład 1

##### ETAP I

W szklanym reaktorze z pokrywą trójścijną zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne, termometr i chłodnicę zwrotną umieszcza się zadaną ilość poli(glikolu trimetylenowego) o średniej masie cząsteczkowej 250 g/mol oraz kompleks trifluorek boru-eter etylowy w ilości 1,5% mas. Mieszaninę ogrzewa się stopniowo do osiągnięcia temperatury 80°C. Po osiągnięciu żądanej temperatury do reaktora dozuje się porcjami przez 30 minut bio-epichlorohydrynę w nadmiarze molowym równym 1:1,3. 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.

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 II

Do otrzymanej oleistej cieczy dodaje się bromek tetrabutylamoniowy w ilości 0,15% 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 100 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.

##### ETAP III

W szklanym reaktorze z pokrywą trójścijną zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne i termometr umieszcza się 100 g (0,222 mol) bis(cyklicznego węglanu) otrzymywanego z poli(glikolu trimetylenowego) o średniej masie molowej 250 g/mol oraz 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-en w ilości 1% wagowych mieszaniny reakcyjnej, jako katalizator. Do syntezy bis(cyklicznego węglanu) stosuje się w pierwszym etapie bio-epichlorohydrynę otrzymywaną z odpadowej gliceryny z produkcji biodiesla. Mieszaninę ogrzewa się stopniowo do osiągnięcia temperatury 80°C. Po osiągnięciu żądanej temperatury do reaktora dozuje się aminowe pochodne zdimeryzowanych kwasów tłuszczowych w stosunku molowym równym 1:1 (129,161 g). Reakcja prowadzona jest w 80°C pod ciśnieniem atmosferycznym z zastosowaniem ciągłego i intensywnego mieszania. Czas prowadzenia reakcji liczony jest od chwili dodania aminy i wynosi 4 godziny. Po upływie tego czasu zawartość reaktora umieszcza się w stalowej formie, a następnie w suszarce laboratoryjnej. Otrzymaną mieszaninę sezonuje się przez 48 godzin w temperaturze 110°C.

Strukturę chemiczną uzyskanego produktu zbadano metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera za pomocą spektrofotometru Nicolet 8700 (ThermoElectron Corporation). Zarejestrowane widmo FTIR w zakresie liczby falowej od 500 do 4000  $\text{cm}^{-1}$  przy rozdzielczości 4  $\text{cm}^{-1}$  pokazano na rysunku. Powstające pasmo absorpcyjne przy liczbie falowej 1700  $\text{cm}^{-1}$  odpowiada drganiom rozciągającym grupy karbonylowej ugrupowania uretanowego. Obecność charakterystycznych dla poliuretanów zidentyfikowanych na widmie grup funkcyjnych oraz zanik pasma charakterystycznego dla grupy karbonylowej w cyklicznym ugrupowaniu węglanowym (ok. 1800  $\text{cm}^{-1}$ ) potwierdza uformowanie się pożądanego struktury chemicznej charakterystycznej dla bezizocyjanianowych poliuretanów w końcowym produkcie. Otrzymany produkt posiada wysoką wartość współczynnika tłumienia oraz tłumienie rejestruje się w szerokim zakresie temperaturowym, przez co może znaleźć zastosowanie jako materiał tłumiący drgania.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania bezizocyjanianowych poliuretanów metodą poliaddycji pięciocząłowych bis(cyklicznych węglanów) otrzymanych z polieterodioli pochodzących z surowców roślinnych, **znamienny tym**, że stosuje się bis(cykliczny węglan) otrzymany z poli(glikolu trimetylenowego) pochodzenia roślinnego o średniej masie molowej od 250 do 2700 g/mol oraz bio-epichlorohydryny otrzymywanej z odpadowej gliceryny zaś bis(cykliczny węglan) poddaje się reakcji z aminowymi pochodnymi zdimeryzowanych kwasów tłuszczowych z tym, że w pierwszym etapie poli(glikol trimetylenowy) miesza się z kompleksem trifluorek boru-eter etylowy i po ogrzaniu mieszaniny całość poddaje się reakcji z bio-epichlorohydryną otrzymując eter diglicydyłowy, zaś w drugim etapie w temperaturze od 100 do 125°C eter diglicydyłowy poddaje się reakcji z CO<sub>2</sub> otrzymując bis(cykliczny węglan), a następnie w trzecim etapie bis(cykliczny węglan) poddaje się reakcji addycji z aminowymi pochodnymi zdimeryzowanych kwasów tłuszczowych w temperaturze od 60 do 120°C w atmosferze powietrza lub gazu obojętnego.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że trzeci etap syntezy prowadzi się w stosunku molowym cyklicznych grup węglanowych do grup aminowych wynoszącym od 1:0,9 do 1:1,2.
3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że trzeci etap syntezy prowadzi się w obecności katalizatora w postaci 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undek-7-en w ilości od 0,2 do 1,5% wagowych w przeliczeniu na ilość mieszaniny reakcyjnej.
4. Sposób otrzymywania według zastrz. 1 lub 2 lub 3, **znamienny tym**, że reakcję poliaddycji prowadzi się w temperaturze od 60 do 120°C w atmosferze powietrza lub gazu obojętnego aż do przereagowania wszystkich cyklicznych grup węglanowych.
5. Sposób według zastrz. 1 lub 2 lub 3 lub 4, **znamienny tym**, że produkt umieszcza się w formie, a następnie sezonuje się od 24 do 72 godzin w suszarce laboratoryjnej w temperaturze od 100 do 125°C.

## Rysunek

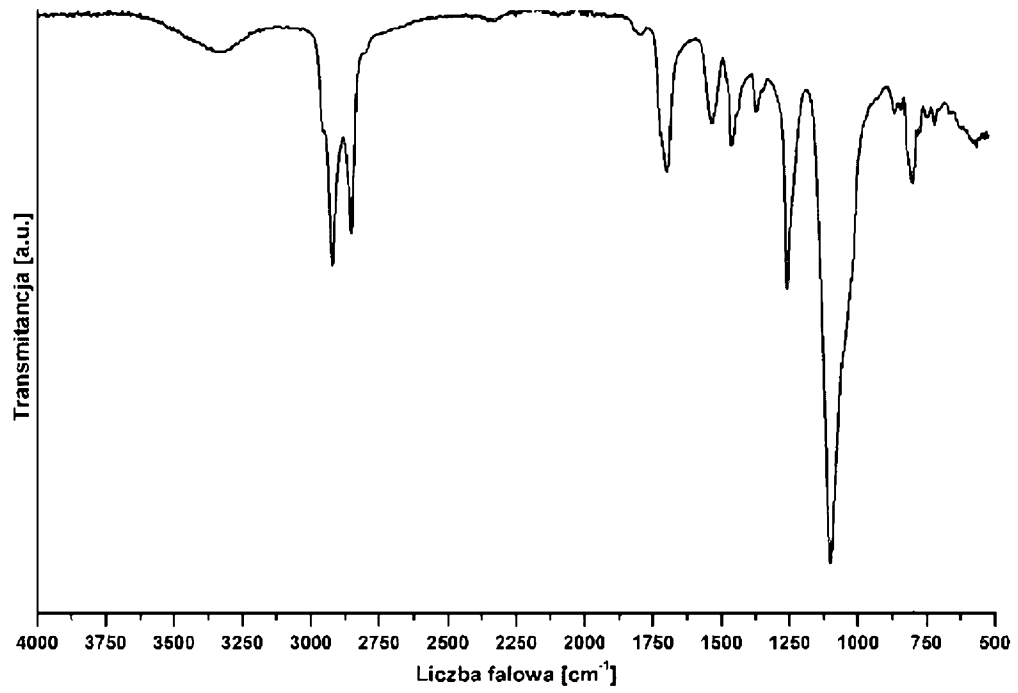


Fig. 1