

P02 00943

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY



A1

**KRISTÁLYOSODÓ POLIÉTER-POLIOLOK, ELJÁRÁS AZ
ELŐÁLLÍTÁSUKRA ÉS ALKALMAZÁSUK**

K I V O N A T

A találmány kristályosodó poliéter-poliolokra, előállításukra alkalmas eljárásra, valamint a poliéter-poliolok poliuretán anyagok, különösen poliuretánhabok, -elasztomerek és -bevonatok előállítására történő alkalmazására vonatkozik. A találmány szerinti poliéter-poliolok propilénoxid és polihidroxi-vegyületek cink- és/vagy alumíniumatomokat tartalmazó alkoxi-vegyület jelenlétében végzett reagáltatása, majd a kapott, 500-5000 átlagos móltömegű (M_n) kristályosodó poliéter-poliol és a kristályosodó poliol tömegére vonatkoztatva 10-90 tömeg% epoxid propilénoxidot nem sztereofajlagosan polimerizáló katalizátor jelenlétében végzett, 1000-20.000 átlagos móltömegű kristályosodó poliéter-poliollá történő továbbreagáltatásával állíthatók elő.

jelentés aláírás: Ø

P 0 2 0 0 9 4 3

KÖZZÉTÉTELI



A1

PÉLDÁNY

KRISTÁLYOSODÓ POLIÉTER-POLIOLOK, ELJÁRÁS AZ
ELŐÁLLÍTÁSUKRA ÉS ALKALMAZÁSUK

A találmány kristályosodó poliéter-poliolokra, előállításukra alkalmas eljárásra, valamint a poliéter-poliolok poliuretán anyagok, különösen poliuretánhabok, -elasztomerek és -bevonatok előállítására történő alkalmazására vonatkozik.

Kristályosodó poli(oxipropilén)poliolok ismertek, és a poliuretánkémiában történő alkalmazásuk a termékek mechanikai tulajdonságait javítja. A PUR-receptúrákban való alkalmazásuk szempontjából hátrányos a poliolok 60-100 °C-on, ömlesztett állapotban is nagy viszkozitása, amely gyakran a reagáltatáshoz oldószert is tesz szükségessé. A propilénoxid bázisú kristályosodó poliéter-poliolok előállítását és tisztítását is lényegesen nehezíti a nagy viszkozitás. A nagy viszkozitás oka lényegében az, hogy különösen nagy móltömegű polimer alkotóelemeket tartalmaznak.

A találmány feladata tehát propilénoxid bázisú, kristályosodó, csökkentett viszkozitású poliéter-poliolok előállítása volt, amelyekkel a feldolgozás során a fent említett hátrányok kiküszöbölhetők.

A találmány szerinti feladatot új, kristályosodó poliéter-poliolokkal oldottuk meg.

A találmány tehát kristályosodó poliéter-poliolokra vonatkozik, amelyek propilénoxid és polihidroxi-vegyületek cink- és/vagy alumíniumatomokat tartalmazó alkoxi-vegyület jelenlétében végzett reagáltatása, majd a kapott, 500-5000 átlagos móltömegű (M_n) kristályosodó poliéter-poliol és a kristályosodó poliol tömegére vonatkoztatva 10-90 tömeg% epoxid propilénoxidot nem sztereofajlagosan polimerizáló katalizátor jelenlétében végzett, 1000-20.000 átlagos móltömegű kristályosodó poliéter-poliollá történő továbbreagáltatásával állíthatók elő.



A jelen találmány további tárgya eljárás kristályosodó poliéter-poliolok előállítására, amelyre jellemző, hogy először propilénoxidot és polihidroxi-vegyületeket cink- és/vagy alumíniumatomokat tartalmazó alkoxi-vegyület jelenlétében reagáltunk, majd a kapott, 500-5000 átlagos móltömegű, kristályosodó poliéter-poliolt annak tömegére vonatkoztatva 10-90 tömeg% epoxiddal propilénoxidot nem sztereofajlagosan polimerizáló katalizátor jelenlétében továbbreagáltatjuk 1000-20.000 átlagos móltömegű kristályosodó poliéter-poliollá.

A találmány értelmében a közbenső termékként kapott kristályosodó poliéter-poliol és az epoxid reakciója tetszőlegesen katalizálhatjuk, például savas, bázikus vagy koordinációs katalízissel; előnyösen alkálifém-hidroxidot vagy kettős fémcianid katalizátort alkalmazunk.

Megjegyzendő, hogy a közbenső termékként kapott kristályosodó poliéter-poliolból az előállításához használt katalizátort nem kell elválasztani az epoxiddal történő továbbreagáltatás előtt.

Polihidroxi-vegyületként a találmány értelmében bármely, epoxiddal való reagáltatásra ismert polihidroxi-vegyület jöhet számításba, különösen előnyösek a molekulánként 2-6 hidroxilcsoportot tartalmazó, 90-2000 móltömegű, előnyösen 200-1500 móltömegű polihidroxi-vegyületek. Főleg polipropilénglikolok, polietilénglikolok, dihidroxi-polietilénoxid-polipropilénoxid-tömbpolimerek és statistikailag felépülő EO/PO-kopolimerek jönnek számításba. Az ilyen vegyületeket lásd Kirk-Othmer (3) 1, 754-789.

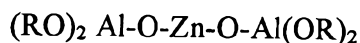
Előnyös polihidroxi-vegyületként az alábbiakat soroljuk fel: etilénglikolon, dietilénglikolon, dipropilénglikolon, propilénglikolon, 1,4-butándiolon, 1,6-hexándiolon, glicerinen, trimetilol-propánon, pentaeritriten, szorbiton vagy szacharózon indított, 200-2000 átlagos móltömegű polipropilénglikolok, vagy etilénglikolon, propilénglikolon, 1,4-butándiolon, glicerinen vagy trimetilol-propánon indított, 200-



2000 átlagos móltömegű propilénoxid/etilénoxid-keverékpolicerek, valamint a felsorolt polihidroxi-vegyületek egymással alkotott elegyei.

A (közbenső termék) kristályosodó poliéter-poliol előállítására olyan katalizátort alkalmazunk, amely propilénoxidot sztereofajlagosan polimerizálni képes. Ezek az ismert katalizátorok alumínium- és/vagy cinkatomokat tartalmazó alkoxi-vegyületek, amelyek esetleg még alumínium- és/vagy cinkalkilcsoportot is tartalmaznak (Encycl. of Polym. Sci. and Engineering 6, 284-307).

A sztereofajlagos polimerizáláshoz előnyösen két fémet, alumínium- és cinkatomokat tartalmazó μ -oxoalkoxidokat alkalmazunk, mint amilyeneket US 3432445 ír le. Különösen az



általános képletű, alumínium- és cinkatomokat tartalmazó μ -oxoalkoxid-katalizátorok előnyösek (un. Teyssie-katalizátorok), amelyek képletében R jelentése C_2-C_{12} -alkilcsoport.

Az alkilcsoport lehet például etil-, propil-, izopropil-, butil-, izobutil-, pentil-, hexil-, decil-, undecil- vagy dodecilcsoport; előnyös a propil-, izopropil-, butil- és izobutil-csoport.

Alkalmazás előtt a fent leírt, alumínium- és/vagy cinkatomokat tartalmazó alkoxi-vegyületeket általában a start-poliollal kezeljük és módosítjuk (ahogy ezt a DE 19 748 359 leírja).

A közbenső termékként kapott kristályosodó poliéter-poliolok és az epoxid nem-sztereofajlagos reagáltatása során katalizátorként előnyösen az alábbiakat alkalmazzuk: alkálifém-hidroxidok, így kálium- és/vagy cézium-hidroxid, alkáliföldfém-hidroxidok, így stroncium- és/vagy bárium-hidroxid vagy kettős fémcianid-katalizátorok (DMC-katalizátorok) (lásd például Kirk-Othmer (3), 18, 616-645).



Az epoxidoknak a közbenső termékként kapott kristályosodó poliéter-poliolokra való poliaddicionáltatásához alkalmas kettős fémcianid-katalizátorok (DMC-katalizátorok) általánosan ismertek (lásd például US 3 404 109, US 3 829 505, US 3 941 849 és US 5 158 922). Ezeknek a katalizátoroknak az alkalmazása poliéter-poliolok előállításában főleg azzal az előnnyel jár, hogy - a hagyományos alkálifém-katalizátorokhoz, például alkálifém-hidroxidokhoz viszonyítva - a terminális kettős-kötést tartalmazó, monofunkcionális poliéterek, az un. monoolek részaránya csökken. A DMC-katalizátorokat általában úgy állítják elő, hogy fémsó vizes oldatát fémcianid vizes oldatával kis móltömegű szerves komplexligandum, például éter jelenlétében reagáltatják. Tipikus eljárás szerint például feleslegben vett cinkklorid-oldatot és káliumhexaciano-kobaltát-oldatot összekevernek, majd a kapott szuszpenzióhoz dimetoxi-etánt (glim) adnak. A katalizátort szűrik, vizes glim-oldattal mossák; a kapott katalizátor aktív, képlete



(lásd például EP 700 949).

Javított tulajdonságú DMC-katalizátorok (lásd például EP-A 700 949, EP-A 761 708, WO 97/40086, WO 98/16310, DE-A 197 45 120, DE-A 197 57 574 és DE-A 198 102 269) igen nagy aktivitásúak, ezért a katalizátor koncentrációját olyan alacsony értéken lehet tartani, hogy a kész poliolból a katalizátort már nem kell elválasztani.

A közbenső termékre való addicionáltatáshoz epoxidként előnyösen propilén-oxidot, butilénoxidot, etilénoxidot vagy sztiroloxidot, különösen előnyösen propilén-oxidot alkalmazunk. Természetesen az epoxidok egymással alkotott elegyeit is alkalmazhatjuk.

Az alumínium- és/vagy cinkatomokat tartalmazó alkoxi-vegyületek említett módosítása céljából az alkoxivegyületet a start-poliollal reagáltatjuk kb. 20-200 °C-



on, ennek során az alkoxi- vagy az alkil-csoport a start-poliol-csoportra cserélődik. A reagáltatás úgy történik, hogy egy ekvivalens start-poliolt annyi katalizátorral reagáltatunk, amely összesen 10^{-3} – 1 mól, előnyösen 10^{-2} – 0,6 mól alumínium- és/vagy cinkatomot tartalmaz. Az Al/Zn-atomokat tartalmazó alkoxi-vegyület módosított formája előnyös. A helyettesítés során keletkező alkoholokat, ill. esetleg alkánokat például vákuumban történő melegítéssel eltávolíthatjuk.

Az így a start-poliollal, azaz a fent említett polihidroxi-vegyületekkel módosított, a megadott képlettel rendelkező, előnyösen alkalmazott „Teysse-katalizátorok”-hoz majd 50-150 °C-on, előnyösen 80-160 °C-on, $(0,5-20) \times 10^5$, előnyösen $(1-5) \times 10^5$ Pa össznyomás mellett propilénoxidot adunk, mégpedig olyan mennyiségben (g), hogy a start-poliol g-ban kifejezett mennyiségének és a propilén-oxid g-ban kifejezett mennyiségének összege és a start-poliol mólszámának aránya 600-3000, előnyösen 800-2500 g/mól-nak feleljen meg.

A közbenső termékként kapott, kb. 20-60 °C-on, előnyösen 20-40 °C-on kristályosodó, 500-5000, előnyösen 600-3000 átlagos móltömegű poliéter-poliolhoz utána egy előnyös kiviteli mód szerint bázisként alkálifém-hidroxiddal és/vagy alkáli-földfém-hidroxidot adunk, mégpedig 100 g poliéter-poliolra 0,1-2 g, előnyösen 0,2-1 g bázist számítunk. Az adagolás során esetleg keletkező víz vagy illékony szerves vegyületek vákuumban történő melegítéssel eltávolíthatók.

A közbenső termékből az epoxid addicionáltatása előtt a katalizátort eltávolíthatjuk, például savval történő reagáltatás és a keletkező fémsók eltávolítása útján. Előnyösebb azonban, ha a katalizátort a végtermékből távolítjuk el.

Az epoxid addicionáltatása a közbenső termékként kapott kristályosodó poliéter-poliolhoz légköri nyomáson vagy $(0,5-20) \times 10^5$ Pa, előnyösen $(1-5) \times 10^5$ Pa (abszolút) össznyomásán és 80-200 °C, előnyösen 90-150 °C hőmérsékleten történhet. Az epoxid mennyiségét úgy választjuk meg, hogy 1000-20.000, előnyösen 1500-



10.000 átlagos móltömegű hidroxipropiléter keletkezik, GPC-n keresztül (polisztirol mint etalon) vagy a terminális hidroxilcsoportok mennyisége alapján meghatározva.

A találmány értelmében az epoxid és a közbenső termékként kapott, kristályosuló poliéter-poliol reakcióját egy másik előnyös kiviteli mód szerint alkálifém- vagy alkáliföldfém-hidroxid helyett kettős fémcianid-katalizátorral is katalizálhatjuk. Itt is előnyös, ha az alumínium- és/vagy cinkatomokat katalizátort még nem távolítjuk el.

A kettős fémcianid-katalizátor koncentrációját úgy választjuk meg, hogy az adott reakciókörülmények között az epoxid poliaddicionáltatása jól kézben tartható legyen. A katalizátor koncentrációja általában 0,0005-1 tömeg%, előnyösen 0,001-0,1 tömeg%, az előállítani kívánt poliéter-poliol tömegére vonatkoztatva. A kettős fémcianid-katalizátor jelenlétében végzett poliaddicionáltatás $(0,5-20) \times 10^5$ Pa, előnyösen $(1-5) \times 10^5$ Pa nyomáson, valamint 50-200 °C, előnyösen 70-160 °C hőmérsékleten valósítható meg.

A részben kristályos poliéter-poliol és a propilénoxid reagáltatásának egyik lehetősége például, hogy a katalizátor, a részben kristályos poliéter-poliol és az adott esetben oldószert is tartalmazó propilénoxid elegyét olyan reaktorba tápláljuk, amelyben az exoterm reakció beindulása után például nagy reaktorfelület révén a hő gyors elvezetése biztosított. A reakció teljessé tétele érdekében a reakcióelegyet cirkuláltathatjuk is.

Az epoxiddal való reagáltatás után a találmány szerint előállított poliéter-poliolt a fémtartalom eltávolítása, ill. csökkentése érdekében savval kezeljük, ≤ 6 pH-értéket beállítva. Ez természetesen csak akkor szükséges, ha az alumínium- és/vagy cinkatomokat tartalmazó katalizátort nem távolítottuk el közvetlenül a közbenső termék előállítását után. A keletkező fémsókat vizes extrahálással vagy kicsapással, adott esetben alkalmas oldószer, például toluol adagolása mellett távolítjuk el a poliéter-poliolból. Savként például sósav, foszforsav, kénsav, benzoésav, citromsav és/vagy



tejsav jöhet számításba. Kevésbé előnyös, de lehetséges feldolgozási mód az ioncselőrő gyantával vagy adszorbenssel végzett kezelés.

A közbenső termékként kapott poliéter-poliol és az epoxid poliaddíciós reagáltatása oldószer nélkül vagy közömbös szerves oldószer, például toluol és/vagy tetrahidrofurán jelenlétében lehetséges. Az oldószer mennyisége általában 10-30 tömeg%, az előállítani kívánt poliéter-poliol tömegére vonatkoztatva.

A találmány szerinti eljárással előállított kristályosodó poliéter-poliolok kiválóan alkalmazhatók poliuretánanyagok, például PUR-elasztomerek, PUR-habok és PUR-bevonatok előállítására. Az ilyen PUR-anyagok előállítása ismert, lásd például *Kunststoff-Handbuch*, 7. köt., 3. kiadás, Carl Hanser Verlag, 1983.

Meglepőnek kell tekinteni, hogy sikerül 20 °C felett kristályosodó poliéter-poliolok előállítani, amelyek kristályossága megmarad annak ellenére, hogy az első lépésben kapott kristályosodó poliéter-poliolokat a viszkozitás (több, mint 50 %-os) csökkentése érdekében utólag egy nem-sztereofajlagos reakcióban epoxidokkal tovább polimerizáljuk.

1. példa

Trimetilol-propánon indított propilénoxid bázisú hidroxipoliéter (OH-szám 380 mg KOH/g) 440 tömegrészéhez 40 tömegrész 0,35 M di- μ -oxo[bisz(1-metil-etil-oxi)-alumínium]-cink-oldatot adunk és az elegyet 3 órán át 130 °C-on tartjuk. A reakcióelegyet 95 °C-ra hűtjük és egy órán át vákuum (30 Pa) alatt tartjuk. Utána 100 tömegrész toluolt adagolunk, majd a toluolt 30 Pa nyomáson ledesztilláljuk, míg a hőmérséklet el nem éri a 130 °C-ot.

Utána az elegyhez 110 °C-on 400 tömegrész propilénoxidot csepegtetünk olyan ütemben, hogy a hőmérséklet 80 °C alá ne csökkenjen.



Ezt követően 0,1 tömegrész kettős fémcianid-katalizátort (előállítva EP 743 093 szerint), majd 110 °C-on 1160 tömegrész propilénoxidot adagolunk.

Ha a visszafolyás megszűnt, a terméket diklór-metánban felvesszük és 10 %-os kénsavval a pH-értéket < 5-re állítjuk. A terméket vízzel, majd semlegesítés céljára vizes hidrogénkarbonát-oldattal, majd megint vízzel mossuk. A szerves fázist elválasztjuk és oldószermentesítjük.

A 25 °C-on kristályosodó termék GPC (polisztirol mint etalon) szerinti átlagos móltömege 2190, viszkozitása $\eta = 260$ mPas (60 °C).

Összehasonlító példa

Trimetilol-propánon indított propilénoxid bázisú hidroxipoliéter (OH-szám 380 mg KOH/g) 440 tömegrészéhez 40 tömegrész 0,35 M di- μ -oxo[bisz(1-metil-etil-oxi)-alumínium]-cink-oldatot adunk és az elegyet 3 órán át 130 °C-on tartjuk. A reakcióelegyet 95 °C-ra hűtjük és egy órán át vákuum (30 Pa) alatt tartjuk. Utána 100 tömegrész toluolt adagolunk, majd a toluolt 30 Pa nyomáson ledesztilláljuk, míg a hőmérséklet el nem éri a 130 °C-ot.

Utána az elegyhez 110 °C-on 1560 tömegrész propilénoxidot csepegtetünk. Ha a visszafolyás megszűnt, a terméket diklór-metánban felvesszük és 10 %-os kénsavval a pH-értéket < 5-re állítjuk. A terméket vízzel, majd semlegesítés céljára vizes hidrogénkarbonát-oldattal, majd megint vízzel mossuk. A szerves fázist elválasztjuk és oldószermentesítjük.

A 25 °C-on kristályosodó termék GPC (polisztirol mint etalon) szerinti átlagos móltömege 2230, viszkozitása $\eta = 16800$ mPas (60 °C).

2. példa

Propilénglikolon indított propilénoxid bázisú hidroxipoliéter (OH-szám 265 mg KOH/g) 420 tömegrészéhez 40 tömegrész 0,35 M di- μ -oxo[bisz(1-metil-etil-oxi)-



alumínium]-cink-oldatot adunk és az elegyet 3 órán át 130 °C-on tartjuk. A reakció-elegyet 95 °C-ra hűtjük és egy órán át vákuum (30 Pa) alatt tartjuk. Utána 100 tömegrész toluolt adagolunk, majd a toluolt 30 Pa nyomáson ledesztilláljuk, míg a hőmérséklet el nem éri a 130 °C-ot.

Utána az elegyhez 110 °C-on 750 tömegrész propilénoxidot csepegtetünk olyan ütemben, hogy a hőmérséklet 80 °C alá ne csökkenjen. 0,05 tömegrész kettős fémcianid-katalizátort, majd 110 °C-on 850 tömegrész propilénoxidot adagolunk.

Ha a visszafolyás megszűnt, a terméket toluolban felvesszük és 10 %-os kénsavval a pH-értéket < 5-re állítjuk. A terméket vízzel mossuk.

Semlegesítés céljára a terméket vizes hidrogénkarbonát-oldattal, majd megint vízzel mossuk. A szerves fázist elválasztjuk és oldószermentesítjük.

A 25 °C-on kristályosodó termék GPC (polisztirol mint etalon) szerinti átlagos móltömege 2150, viszkozitása $\eta = 510$ mPas (60 °C).

3. példa

Glicerinen indított propilénoxid bázisú hidroxipoliéter (OH-sz-m 250 mg KOH/g) 400 tömegrészéhez 40 tömegrész 0,35 M di- μ -oxo[bisz(1-metil-etil-oxi)-alumínium]-cink-oldatot adunk és az elegyet 3 órán át 130 °C-on tartjuk. A reakció-elegyet 95 °C-ra hűtjük és egy órán át vákuum (30 Pa) alatt tartjuk. Utána 100 tömegrész toluolt adagolunk, majd a toluolt 30 Pa nyomáson ledesztilláljuk, míg a hőmérséklet el nem éri a 130 °C-ot.

Utána az elegyhez 110 °C-on 400 tömegrész propilénoxidot csepegtetünk olyan ütemben, hogy a hőmérséklet 80 °C alá ne csökkenjen. 0,02 tömegrész kettős fémcianid-katalizátort, majd 110 °C-on 1000 tömegrész propilénoxidot adagolunk.

Ha a visszafolyás megszűnt, a terméket toluolban felvesszük és 10 %-os kénsavval a pH-értéket < 5-re állítjuk. A terméket vízzel mossuk.



Semlegesítés céljára a terméket vizes hidrogénkarbonát-oldattal, majd megint vízzel mossuk. A szerves fázist elválasztjuk és oldószermentesítjük.

A 25 °C-on kristályosodó termék GPC (polisztirol mint etalon) szerinti átlagos móltömege 3406, viszkozitása $\eta = 670 \text{ mPas}$ (60 °C).



Szabadalmi igénypontok

1. Kristályosodó poliéter-poliolok, amelyek propilénoxid és polihidroxi-vegyületek cink- és/vagy alumíniumatomokat tartalmazó alkoxi-vegyület jelenlétében végzett reagáltatása, majd a kapott, 500-5000 átlagos móltömegű (M_n) kristályosodó poliéter-poliol és a kristályosodó poliol tömegére vonatkoztatva 10-90 tömeg% epoxid propilénoxidot nem sztereofajlagosan polimerizáló katalizátor jelenlétében végzett, 1000-20.000 átlagos móltömegű kristályosodó poliéter-poliollá történő továbbreagáltatásával állíthatók elő.
2. Eljárás kristályosodó poliéter-poliolok előállítására, *azzal jellemezve*, hogy először propilénoxidot és polihidroxi-vegyületeket cink- és/vagy alumíniumatomokat tartalmazó alkoxi-vegyület jelenlétében reagáltatunk, majd a kapott, 500-5000 átlagos móltömegű, kristályosodó poliéter-poliolt annak tömegére vonatkoztatva 10-90 tömeg% epoxiddal propilénoxidot nem sztereofajlagosan polimerizáló katalizátor jelenlétében továbbreagáltatjuk 1000-20.000 átlagos móltömegű kristályosodó poliéter-poliollá.
3. Az 1. igénypont szerinti kristályosodó poliéter-poliolok alkalmazása poliuretán anyagok, különösen poliuretán-habok, -elasztomerek és -bevonatok előállítására.

Moldal kérés

Oldal rajz

Moldal

FR

A meghatalmazott: