

2

LUZBOWY

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

65 336

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 15.VI.1966 (P 115 139)

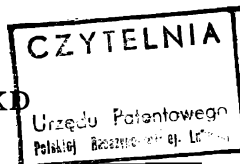
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.IV.1972

Kl. 39b⁵,23/00

MKP C08g 23/00

UKD



Współtwórcy wynalazku: Tadeusz Śnieżek, Józef Obłój

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia
Śląska (Polska)

Sposób wytwarzania polieterów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polieterów stosowanych do produkcji poliuretanów o zwiększonej odporności termicznej i zmniejszonych właściwościach palnych przez wprowadzenie do ich struktury rodników arylowych wraz z grupami chlorowcowymi, lub chlorowca wbudowanego w łańcuch polieterowy.

Polietry, podstawowy surowiec do pianek, włókien, lakierów i innych tworzyw poliuretanowych, otrzymuje się w znany sposób działając na związki zawierające aktywny wodór, na przykład polialkohole, wieloaminy, wielokwasy i inne, α -tlenkami alkilenowymi wobec katalizatorów.

Powstałe polietry zawierają w zależności od użytego wyjściowego surowca, dwa lub więcej łańcuchów polialkilenotlenkowych zakończonych grupami hydroksylowymi i nadają się po oczyszczeniu do addycji z dwu- lub poliizocyjanianami.

W ten sposób uzyskane polietry zawierają w swej budowie duże ilości tlenu i dzięki temu gotowe wyroby poliuretanowe są materiałem łatwopalnym. Ta wada znacznie obniża wartość poliuretanów a w wielu przypadkach uniemożliwia ich stosowanie.

W związku z powyższym w celu uzyskania poliuretanów o zmniejszonych właściwościach palnych lub samogasnących wprowadzano do masy podczas wytwarzania poliuretanów związki nieorganiczne (na przykład związki antymonu, fosforu, sole am-

2

nowe) lub związki organiczne zawierające w swej budowie fosfor, chlorowce lub azot. Związki te tworzą z poliuretanami mieszaniny fizyczne, z których mogą być łatwo wyeliminowane przez wymywanie, wypocenie lub w inny sposób.

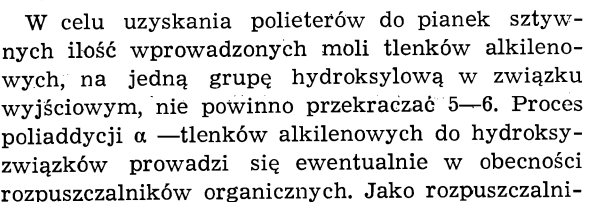
Można również wprowadzić azot, fosfor i chlorowce do drobiny poliuretanów w formie estrów, jednak połączenia te ulegają łatwo hydrolizie i ze względu na inne jeszcze wady są wypierane przez tanie polietry, do których dodaje się związki organiczne fosforowo-chlorowcowe.

Inny ze znanych sposobów wprowadzenia chlorowca do poliuretanów polega na wprowadzeniu go do związku izocyjanianowego, lecz wadą tego procesu jest między innymi wysoki koszt produkcji.

Celem wynalazku było wytworzenie polieterów zawierających w swej budowie elementy zwiększające odporność termiczną oraz niepalność otrzymywanych z nich poliuretanów, a jednocześnie nie ulegających hydrolizie oraz przemianom fizycznym takim, jak migracja, wypocenie lub wymywanie.

W sposobie według wynalazku zastosowano łatwo dostępne i tanie surowce pozwalające na znaczne obniżenie kosztów wytwarzania polieterów przy zachowaniu wysokiej jakości produktu i nieskomplikowanej technologii.

Sposobem według wynalazku wytwarza się polietry o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza wiązanie węglowodorowe, mostek tlenowy grupę $-\text{SO}_2-$, dwuwartościowy rodnik taki jak $-\text{CH}_2-$,



Ciśnienie podczas reakcji wynosi 4 atmosfery. Szybkość dozowania mieszaniny uzależniona jest od

szybkości odbioru ciepła wydzielonego podczas reakcji.

Tlenki można dozować porcjami lub w sposób ciągły, zważając, by temperatura nie przekroczyła 140°C. Gdy cała mieszanina zostanie wprowadzona, usuwa się za pomocą azotu resztki tlenu i katalizator. Po odwodnieniu produktu przez destylację próżniową uzyskuje się polieter o średnim ciężarze cząsteczkowym 2800—3000 nadający się do produkcji pianek elastycznych samogasnących. Otrzymany polieter posiada barwę brązową i stanowi gęstą ciecz o lepkości 2500 cP oznaczonej w temperaturze 25°C i wykazuje liczbę hydroksylową $L_{OH} = 38$ mg KOH/g.

Przykład IV. Do reaktora opisanego w przykładzie I wprowadza się 364 g 4,4'-dihydroxy-3,3',5,5'-tetrachlorodwufenylo-dwumetyloetanu, 250 g benzenu jako rozpuszczalnika oraz 40 g kompleksu katalitycznego, otrzymanego przez zmieszanie chlorku żelazowego z tlenkiem propylenu.

Następnie przedmuchuje się autoklaw azotem i podwyższa temperaturę do 80°C. Przy czym wprowadza się, ciągle mieszając 760 g mieszaniny składającej się z 470 g epichlorohydryny i 290 g tlenu propylenu. Proces prowadzi się pod ciśnieniem 3 atmosfer, przy czym temperatura nie może przekroczyć 150°C.

Po zakończeniu reakcji, to znaczy po upływie 8 godzin z produktu odpędza się rozpuszczalnik pod próżnią. Następnie miesza się otrzymany polieter ze 100 g wymiennika kationowego, który po jednogodzinnym działaniu odsąca się, a produkt miesza się następnie jeszcze przez 1 godzinę z wymiennikiem anionowym, po czym odsąca się czysty produkt. W ten sposób wytworzony polieter posiada ciężar drobinowy około 1000 i stanowi gęstą brązową ciecz o lepkości 8000 cP oznaczonej w temperaturze 25°C. Liczba hydroksylowa produktu wynosi $L_{OH} = 110$ m KOH/g. Polieter zawiera około 28% wagowych chloru i może służyć jako dodatek do polieterów klasycznych, stosowanych do produkcji pianek sztywnych i półsztywnych, w celu obniżenia palności gotowych wyrobów.

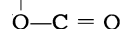
Przykład V. Do autoklawu jak w przykładzie I, o pojemności 10 litrów wprowadza się 318 g (1 mol) fenoltaleiny, 500 g osuszonego benzenu i 300 g kompleksu katalitycznego sporządzonego z chlorku żelazowego i tlenu propylenu. Następnie przedmuchuje się autoklaw azotem i ogrzewa zawartość do 80°C. Po czym wprowadza się przy ciągłym mieszanii w czasie 2 godzin pod ciśnieniem 10 atmosfer mieszaninę składającą się z 3720 g epichlorohydryny i 2520 g tlenu propylenu, zważając, by temperatura nie przekroczyła 150°C. Optymalna temperatura tej reakcji wynosi 125°C ± 5°.

Po wprowadzeniu mieszaniny, całość ogrzewa się jeszcze w ciągu 1 godziny, utrzymując temperaturę 125°C ± 5°, po czym odprowadza się wytworzone w czasie reakcji produkty gazowe przez wypieranie ich za pomocą azotu.

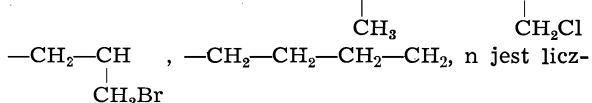
Po odpędzeniu rozpuszczalnika i oczyszczeniu polieteru sposobem jak w przykładzie IV, otrzymano produkt, zawierający 23% chloru, przydatny do wytwarzania elastycznych pianek poliuretanowych. Produkt stanowi brązową gęstą ciecz o następujących własnościach: Ciężar drobinowy około 6000, lepkość w 25°C ponad 1200 cP, liczba hydroksylowa $L_{OH} = 38$ mg KOH/g. Polieter może być stosowany do wytwarzania elastycznych i niepalnych tworzyw poliuretanowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polieterów o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza wiązanie węglowodorowe, mostek tlenowy, grupę $-\text{SO}_2-$, dwuwartościowy rodnik taki jak $-\text{CH}_2-$, $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$, $\text{CCl}_3-\text{C}-\text{H}$, $\text{H}-\text{C}-\text{Ar}$, $-\text{C}-\text{Ar}$, w których symbol Ar oznacza



rodnik arylový, X oznacza chlorowec, wodór, grupę $-\text{CH}_3$, Y oznacza chlorowec, wodór, grupę $-\text{CH}_3$ lub łańcuch polieterowy o wzorze $-\text{O}-(\text{RO})_n-$ ($\text{R}_1\text{O})_m-\text{H}$, w którym R i R_1 stanowią rodniki takie jak $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}-$,



ba całkowitą o wartości 1—20, a m jest liczbą całkowitą o wartości 0—20, **znamienny tym**, że na związki o ogólnym wzorze 2, w którym A i X mają wyżej podane znaczenie, a Y_1 oznacza wodór, chlorowec, grupę CH_3 lub grupę $-\text{OH}$, działa się w temperaturze 80—200°C i pod normalnym lub zwiększonym ciśnieniem w granicach 1—10 atn i w atmosferze azotu, tlenkami α -alkilenowymi takimi jak, tlenek etylenu, tlenek propylenu lub tetrahydrofuranem, epichlorowcohydrynami, mieszaniną tych związków lub tymi związkami na przemian w obecności katalizatora i ewentualnie rozpuszczalnika organicznego, a uzyskany polieter oczyszcza się za pomocą jonitów lub w inny znany sposób.

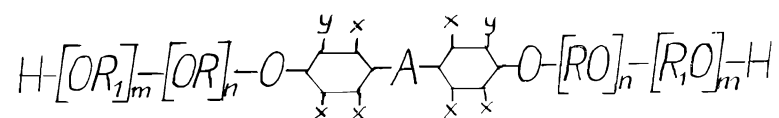
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się węglowodory aromatyczne, chlorowcopochodne węglowodorów alifatycznych, etery alifatycznoaromatyczne, najkorzystniej benzen, toluen, ksylen, anizol lub czterochlorek węgla.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2 **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 120—150°C.

4. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się pod ciśnieniem 2—4 atn.

5. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako katalizatory stosuje się katalizatory anionowe, kationowe takie jak KOH, S_2CO_3 , NaOH, AlCl_3 , FeCl_3 najlepiej w postaci kompleksu z tlenkiem propylenowym, BF_3 najkorzystniej w postaci kompleksu z eterem.

Wzór 1



Wzór 2

