



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

250038
(11) (B1)

[51] Int. Cl.⁴
C 08 G 63/12

[22] Prihlásené 29 11 85
[21] (PV 8676-85)

[40] Zverejnené 18 09 86

[45] Vydané 15 05 88

[75]

Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., člen korešpondent SAV,
PARTIZÁNSKE, STREŠINKA JOZEF ing. CSc., MOKRÝ JOZEF ing. CSc.,
MALČOVSKÝ EUGEN ing. CSc., RENDKO TIBOR ing., PRIEVIDZA

[54] Spôsob výroby polyesterpolyolov

1

2

Výroba polyesterpolyolov vhodných hlavne na výrobu polyuretánov sa uskutočňuje esterifikáciou, resp. preesterifikáciou a polyesterifikáciou v jednom alebo v dvoch stupňoch vedľajšieho kyslíkatého organického produktu z výroby cyklohexanónu a cyklohexanolu oxidáciou cyklohexánu, vodného podielu z vypierania reakčnej zmesi vodnou parou v expanznej nádobe po čiastočnom zahustení ako aj konkrétne vedľajšieho produktu oddeleného ako organický zvyšok z hydrolýzy oxidátu po oddelení nízkovráčich látok, ktorý má číslo kyslosti 150 až 310 (240 až 290) mg KOH/g a číslo zmydelnenia 250 až 480 (380 až 450) mg KOH/g.

Esterifikuje, resp. preesterifikuje a polyesterifikuje sa najmenej jedným diolom až polyolom (etylénglykol, dietylénglykol, propylénglykol, polyglykoly, pentaerytritol, dipentaerytritol, polyvinylalkohol a i.), resp. ich bezprostredným prekurzorom (alkyloxyrany, epichlórhydrín).

Vynález sa týka spôsobu výroby polyesterpolyolov z technicky ľahko dostupných, vrátane vedľajších kyslíkatých petrochemických surovín.

Polyesterpolyoly sú založené hlavne na kyseline adipovej a dvojmocných až viacmocných alkoholoch [Koršak, Gologubov: *Izv. Akad. nauk SSSR otd. chim.* **1949**, s. 379; USA pat. č. 3 010 943, 2 895 926, 2 916 464 a 3 018 256; V. Brit. pat. č. 823 089 a 797 576; NSR pat. č. 1 112 285, 1 166 852 a 1 178 528]. NSR pat. č. 1 112 285, 1 166 852 a 1 178 588).

Avšak kyselinu adipovú v niektorých prípadoch nahrádza sčasti alebo úplne kyselina ftalová (USA pat. č. 2 892 813 a číslo 2 905 652), prípadne iné dikarboxylové kyseliny, ako: jantárová, glutárová, pimelová, korková, sebaková a azelainová (Dobrov E. A.: *Polyuretány*. SNTL Praha 1961; BIOS Final Report No 1 498), ďalej kyselina linolová. Z aromatických kyselín sa vyrábajú polyoly hlavne pre elastoméry, ako reakciou 1,3-propándiolu a 1,4-butándiolu s kyselinou izoftalovou a tereftalovou (V. Brit. pat. číslo 1 313 678, 1 323 727 a 1 351 874); z laktónov sa využíva hlavne ϵ -kaprolaktón (*Ind. Eng. Prod. Res. and Develop.* **2**, 27 /1963/). Pritom vo všeobecnosti na výrobu polyesterpolyolov z dikarboxylových až polykarboxylových kyselín alebo ich anhydridov a dvojmocných až viacmocných alkoholov sa používa množstvo jednotlivých komponentov v závislosti od druhu použitých surovín a požadovaných vlastností finálneho polyesterpolyolu (Gee G.: *Trans. Plast. Inst., London* **26**, 187 /1958/; *Mod. Plast.* **35**, 9, 145 /1958/).

Polyesterifikácia sa uskutočňuje s uvedenými východiskovými surovinami spravidla za prítomnosti esterifikačného, či polyesterifikačného katalyzátora, resp. zmesi katalyzátorov, zvyčajne pri teplotách 130 až 240 stupňov C tlaku atmosferického alebo mierne zvýšenom, pri súčasnom oddeľovaní reakčnej vody inertným plynom alebo azeotropickou destiláciou, najčastejšie s xylénom, či iným „vynášačom“. Rozvoj takých výrob však obmedzujú nedostatočné zdroje dikarboxylových alebo polykarboxylových kyselín.

Avšak, okrem prípravy polyesterpolyolov z definovaných čistých dikarboxylových kyselín alebo ich anhydridov sú známe postupy výroby polyesterpolyolov i z destilačného zvyšku z výroby kyseliny tereftalovej alebo jej dimetylésteru (čs. autorské osvedčenie č. 218 170).

Takéto polyesterpolyoly napriek mnohým zrejším technickým výhodám nespĺňajú všetky požiadavky pre niektoré vybrané aplikácie a navyše, surovinové zdroje pre také polyesterpolyoly sa zmenšujú so stálym zvyšovaním selektivity oxidácie p-xylénu na kyselinu tereftalovú a dimetyltereftalát.

Využitie vedľajších kyslíkatých organických zlúčenín z výroby cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu oxidáciou cyklohexánu

na výrobu polyesterpolyolov esterifikáciou a/alebo preesterifikáciou a/alebo polyesterifikáciou s diolmi až tetraolmi je chránené čs. AO č. 229 429.

Nevýhodou uvedeného postupu je využívanie len prevažne destilačného zvyšku z výroby cyklohexanónu s vysokým obsahom tmavých, živičnatých zlúčenín, ktoré v niektorých prípadoch spôsobujú pri ďalšom spracovaní technické problémy. Pre viaceré aplikačné účely je preto potrebné vychádzať z jednotlivých samostatných fondov vedľajších organických zlúčenín z výroby cyklohexanónu oxidáciou cyklohexánu (napr. produktu z DK-109) alebo spracovávať produkty so živičnatými zlúčeninami za zmenených reakčných podmienok.

Uvedený problém rieši spôsob výroby polyesterpolyolov esterifikáciou a/alebo preesterifikáciou a/alebo polyesterifikáciou organických di- až polyhydrozlučenín s vedľajším kyslíkatým organickým produktom z výroby cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu oxidáciou cyklohexánu tak, že sa ako kyselinovej zložky použije vedľajšieho produktu oddeleného ako organický zvyšok z vypierania reakčnej zmesi vodnou parou a/alebo z hydrolýzy oxidátu po oddelení neskonvertovaného cyklohexánu, hlavného produktu a časti predného organického podielu i vody, prípadne s prísadou dikarboxylových kyselín a/alebo ich anhydridov.

Výhodou spôsobu výroby podľa tohto vynálezu je významné technické využitie vedľajšieho produktu predovšetkým z výroby cyklohexanónu a cyklohexanolu oxidáciou cyklohexánu, ale pre niektoré polyesterpolyoly aj vedľajšie produkty z výroby trimetylolpropánu a pentaerytritolu. Potom jeho flexibilita podľa kvalitatívnych požiadaviek finálneho polyesterpolyolu ako aj dostupnosti ďalších surovinových komponentov.

Esterifikácia, preesterifikácia ako aj polyesterifikácia podľa tohto vynálezu môže síce prebiehať aj bez katalyzátorov, ale vhodnejšie je realizovať spôsob kataliticky. Ako esterifikačné, preesterifikačné i polyesterifikačné katalyzátory prichádzajú do úvahy silné minerálne kyseliny, ako kyselina sírova, kyselina trihydrogénfosforečná, ďalej organické sulfokyseliny, ako kyselina benzénsulfónová, kyselina p-toluénsulfónová, kyselina naftalénsulfónová, najmä však zlúčeniny olova, cínu, antimónu, mangánu, titánu, germánia, molybdénu ap. Túto frakciu však môžu plniť aj prímеси zlúčenín kovov, najmä kobaltu, prítomné vo vedľajšom produkte z výroby cyklohexanolu a/alebo cyklohexanónu, prípadne i s nepatrnými prímесami množstiev zlúčenín železa, mangánu, titánu, zinku, chrómu a ďalších.

Ako dioly pre uskutočnenie spôsobu podľa tohto vynálezu prichádzajú do úvahy:

etylénglykol,
dietylénglykol,

polyglykol,
1,2-propándiol,
1,4-butándiol,
dipropylénglykol,
neopentylglykol,
1,6-hexándiol,
diizopropanolamín ap.

Ako trioly hlavne trimetylolpropán, glycerol, trietanolamín, propylénoxidom a/alebo etylénoxidom polypropoxylovaný a/alebo polyetoxylovaný trimetylolpropán, podobne glycerol ap.

K tetrapolyolom až polyolom patria hlavne pentaerytritol, dipentaerytritol, vedľajší produkt, tzv. sirupy z výroby pentaerytritolu, ako aj z výroby trimetylolpropánu, monosacharidy, disacharidy, polysacharidy, zvlášť hydrogenované monosacharidy až polysacharidy, zhydrolyzované, či zmydelnené polysacharidy, parciálne zmydelnený polyvinylacetát, polyvinylalkohol, parciálne alebo úplne zhydrolyzovaný alebo zmydelnený kopolymér etylén/vinylacetát ap.

K diolom až polyolom pre uskutočnenie spôsobu podľa tohto vynálezu počítame aj „bezprostredne prekurzory“ diolov až polyolov, ako sú:

etylénoxid (oxirán),
propylénoxid (metyloxirán),
epichlórhydrín,
alkén oxidy C₁₀ až C₁₄,
butandiéndioxid,
cyklopentadiénmonoxid,
cyklopentadiéndioxid,
dicyklopentadiénmonoxid,
dicyklopentadiéndioxid,
epoxidovaná kyselina olejová a
epoxidované nenasýtené tuky ap.

Uvedené a ďalšie známe bezprostredné prekurzory diolov až polyolov reagujú hlavne pri esterifikácii a polyesterifikácii analogicky ako dioly až polyoly, len neodpadá reakčná voda a teda odpadá potreba „odťahovania“ väčších množstiev vody, čo sa v konečnom dôsledku prejavuje zvýšením celkovej rýchlosti výroby polyesterpolyolu.

Vedľajším produktom oddeleným ako organický zvyšok z hydrolýzy oxidátu po oddelení neskonvertovaného cyklohexanónu, hlavného produktu (cyklohexanón, cyklohexanol) a časti predného organického podielu i vody, je hlavne destilačný zvyšok z varáka hydrolyzačnej kolóny výrobné cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu po oddelení spravidla podstatnej časti vody (napr. kolónou D 110). Tento spravidla máva pri teplote 20 °C hustotu 1 010 až 1 115 kg · m⁻³; obsah vody 4 až 10 % hmot; číslo kyslosti 150 až 310 mg KOH/g; číslo zmydelnenia 250 až 480 mg KOH/g; bromové číslo 18 až 55 g Br/100 g; obsah hydroxylových skupín 3,5 až 7,5 % hmot.

Pozostáva zo zmesi monokarboxylových a dikarboxylových kyselín, hydroxy- a keto-kyselín, ich cyklohexylestero. Ďalej sú prítomné laktóny v monomérskej forme, ale aj diméry a polyméry.

Identifikovali sa monokarboxylové kyseliny (kyselina maslová, kaprónová, valerová), ďalej dikarboxylové kyseliny (jantárová, glutárová, adipová) a hydroxykyseliny (delta-hydroxymaslová kyselina, delta-hydroxyvalerová kyselina, hydroxykaprónová kyselina). Potom estery uvedených a ďalších kyselín (valeran cyklohexylnatý, kaprónan cyklohexylnatý; glutaran dicyklohexylnatý; adipan cyklohexylnatý). Okrem toho obsahujú prímеси zlúčenín kobaltu, železa, niklu, titánu a zinku.

Tento vedľajší produkt oddelený ako organický zvyšok pre uskutočnenie spôsobu podľa tohto vynálezu možno v prípade potreby tiež predčistiť, napr. parciálnou hydrogenáciou, pôsobením peroxidu vodíka, chlóru, resp. chlórnanu alkalických kovov, adsorbentov, destiláciou, najmä filmovou destiláciou za zníženého tlaku. Mnohé z týchto postupov možno aplikovať aj na dočistenie konečného produktu — polyesterpolyolu.

Na uskutočnenie spôsobu výroby polyesterpolyolov podľa tohto vynálezu navyše vedľajšieho kyslíkatého organického produktu z výroby cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu možno použiť aj prísady jednej alebo viac známych dikarboxylových kyselín alebo ich anhydridov.

Spôsob výroby podľa tohto vynálezu sa uskutočňuje obvykle oddestilovaním vody, predovšetkým reakčnej, prípadne aj alkoholov a ďalších vysokotekavých podielov uvoľňovaných preesterifikáciou za atmosférického alebo zníženého tlaku, ale môže sa uskutočňovať aj za zvýšeného tlaku, najmä v prípade kontinuálneho uskutočňovania spôsobu. V prípade diskontinuálneho alebo polopretržitého spôsobu najmä vtedy, ak sa spôsob uskutočňuje bez katalyzátorov.

Oddelovanie vody a ďalších vysokotekavých podielov sa robí oddestilovaním spravidla ako azeotrop, najmä s pridaným xylenom, či iným „vynášačom“ vody, obvykle tiež za spolupôsobenia prefukovaného plynu, spravidla inertného plynu (dusík, oxid uhličitý, argón), cez lapač kvapiek, najčastejšie cez stúpačku vyplnenú náplňou tak, aby sa zabránilo nežiadúcemu únosu cenných reakčných komponentov, ako glykolov, viacmocných alkoholov ap.

Proces výroby podľa tohto vynálezu možno uskutočňovať kontinuálne, polokontinuálne, ale výhodne, s prihliadnutím na definované kolísanie zloženia surovín hlavne diskontinuálne.

Niektoré ďalšie podrobnosti spôsobu výroby ako aj ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Do štvorhrdlej esterifikačnej banky o objeme 4 dm³, opatrenej miešadlom, regulátorom teploty, stúpačkou s náplňou temperovanou na teplotu 105 °C a prívodom inertného plynu sa naváži 2 530 g organického zvyšku z varáka hydrolyzačnej kolóny výrobné cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu oxidáciou cyklohexánu (číslo kyslosti 267,4 mg KOH/g, číslo zmydelnenia 420,2 mg KOH/g, hydroxylové číslo 163,4 mg KOH/g, bromové číslo 27,4 g Br/100 g) sa pridá 840 gramov etylénglykolu a 840 g dipentaerytritolu.

Polyesterifikácia a preesterifikácia sa uskutočňuje za miešania pri teplote 200 °C za nepretržitého odvádzania nízkomolekulárnych produktov reakcie z reakčného prostredia prúdom inertného plynu počas 10 h. Získa sa 3 450 g tmavosfarbeného polyesterpolyolu o čísle kyslosti 0,5 mg KOH/g, číslo zmydelnenia 281,2 mg KOH/g, hydroxylovom čísle 435,0 mg KOH/g a viskozite 850 mPas pri 25 °C.

Príklad 2

Postupom popísaným v príklade 1 sa esterifikuje a reesterifikuje 2 530 g organického destilačného zvyšku z varáka hydrolyzačnej kolóny po odstránení časti vody z výrobné cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu oxidáciou cyklohexánu za prítomnosti 840 g etylénglykolu, 756 g pentaerytritolu a 84 g dipentaerytritolu počas 8 h pri teplote 220 °C. Získa sa 3 460 g tmavo hnedosfarbeného polyesterpolyolu o čísle kyslosti 1,2 mg KOH/g, čísla zmydelnenia 285 mg KOH/g a hydroxylovom čísle 505 mg KOH/g.

Príklad 3

Postupom popísaným v príklade 1 sa v banke o objeme 1 dm³ esterifikuje a reesterifikuje 425 g organického zvyšku z varáka hydrolyzačnej kolóny výrobné cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu oxidáciou cyklohexanónu za prítomnosti 141 g etylénglykolu, 107 g sacharózy pri teplote 200 °C počas 11 h. Získa sa polyesterpolyol o čísle kyslosti 8,45 mg KOH/g, čísla zmydelnenia 265,2 mg KOH/g, hydroxylovom čísle 307,6 miligramov KOH/g a viskozite 456 mPas pri 25 °C.

Príklad 4

Postupom popísaným v príklade 1 sa v banke o objeme 1 dm³ esterifikuje a reesterifikuje 425 g organického zvyšku z varáka hydrolyzačnej kolóny po odstránení časti vody z výrobné cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu oxidáciou cyklohexánu za prítomnosti 53 g pentaerytritolu a 53 g sacharózy počas 11 h pri teplote 200 °C. Získa sa tmavý polyesterpolyol s číslom kyslosti 8,7

miligramov KOH/g, číslom zmydelnenia 278 miligramov KOH/g, hydroxylovom čísle 401,5 miligramov KOH/g a viskozite 620 mPas pri 25 °C.

Príklad 5

Postupom popísaným v príklade 1 sa v banke o objeme 1 dm³ esterifikuje a reesterifikuje 425 g organického zvyšku z varáka hydrolyzačnej kolóny výrobné cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu oxidáciou cyklohexánu pri teplote 110 až 220 °C za prítomnosti 141 g etylénglykolu a 300 g melasy z výroby sacharózy počas 13 h. Získa sa tmavý polyesterpolyol s číslom kyslosti 4,2 mg KOH/g, čísle zmydelnenia 270 mg KOH/g, hydroxylového čísla 380 mg KOH/g a viskozite 468 mPas.

Príklad 6

Postupom popísaným v príklade 1 sa v banke o objeme 2 dm³ esterifikuje a reesterifikuje 425 g organického zvyšku z varáka hydrolyzačnej kolóny výrobné cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu oxidáciou cyklohexánu a 106 g kyseliny adipovej za prítomnosti 298 g dietylénglykolu, 70 g pentaerytritolu a 70 g sacharózy pri teplote 180 °C počas 14 h. Získa sa 605 g produktu s číslom kyslosti 4,2 mg KOH/g, číslom zmydelnenia 302 mg KOH/g, hydroxylovým číslom 430 mg KOH/g a viskozitou 630 mPas pri 25 °C.

Príklad 7

Postupom popísaným v príklade 1 sa v štvorhrdlej banke o objeme 2 dm³ esterifikuje a reesterifikuje 425 g organického zvyšku z varáka hydrolyzačnej kolóny výrobné cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu oxidáciou cyklohexánu za prítomnosti 140 g etylénglykolu, 105 g sacharózy a 5 g vodného roztoku polyvinylalkoholu, resp. parciálne zmydelneného polyvinylacetátu (sušina 16,5 % hmot., viskozita 4 % vodného roztoku = 12 mPas, číslo kyslosti 3,8 mg KOH/g, číslo zmydelnenia 132 mg KOH/g, hydroxylové číslo 13,4 mg KOH/g pri teplote 200 °C po dobu 12 h. Získa sa 570 g produktu o čísle kyslosti 0,9 mg KOH/g, čísle zmydelnenia 290 mg KOH/g, hydroxylovom čísle 445 mg KOH/g a viskozite 1,6 mPas pri 25 °C.

Príklad 8

Postupom popísaným v príklade 1 sa v banke 2 dm³ esterifikuje a reesterifikuje 425 g organického zvyšku z varáka hydrolyzačnej kolóny výrobné cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu oxidáciou cyklohexanónu, špecifikovaného v príklade 1, 120 g dietylénglykolu, 20 g epichlórhydrínu a 130

gramov dipentaerytritolu. Esterifikácia sa uskutočňuje pri teplote 210 °C počas 10 h. Získa sa 480 g produktu s číslom kyslosti 2,8 mg KOH/g, číslom zmydelnenia 315 mg KOH/g, hydroxylovým číslom 85 mg KOH/g a viskozitou 320 mPas pri 25 °C.

Príklad 9

Príprava polyesterpolyolu sa uskutočňuje v banke o objeme 1 dm³ postupom popísaným v príklade 1. Ako kyselinová zložka sa použije vodný podiel z vypierania reakčnej zmesi po oxidácii cyklohexánu vodnou pa-

rou v expanznej nádobe, po čiastočnom zahustení. Potom 500 g tohto vedľajšieho produktu (obsah vody 18,6 % hmot., číslo kyslosti 305 mg KOH/g, obsah esterov a iných zlúčenín 32,1 % hmot., hydroxylové číslo 106 mg KOH/g) sa esterifikuje, polyesterifikuje a sčasti preesterifikuje zmesou 152 g etylénglykolu a 112 g pentaerytritolu pri teplote 200 °C počas 8 h. Získa sa polyesterpolyol o čísle kyslosti 2,8 mg KOH/g, hydroxylovom čísle 536,3 mg KOH/g, čísle zmydelnenia 326 mg KOH/g a dynamickej viskozite 695 mPas/25 °C.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby polyesterpolyolov esterifikáciou a/alebo preesterifikáciou a/alebo polyesterifikáciou organických di- až polyhydroxyzlúčenín s vedľajším kyslíkatým organickým produktom z výroby cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu oxidáciou cyklohexánu, vyznačený tým, že sa ako kyselinovej zložky použije vedľajšieho produktu oddeleného ako organický zvyšok z vypierania reakčnej zmesi vodnou parou a/alebo z hydrolýzy oxidátu po oddelení neskonver-

tovaného cyklohexánu, hlavného produktu a časti predného organického podielu i vody, prípadne s prísadou dikarboxylových kyselín a/alebo ich anhydridov.

2. Spôsob výroby polyesterpolyolov podľa bodu 1, vyznačený tým, že vedľajší produkt oddelený ako organický zvyšok má číslo kyslosti 150 až 310 mg KOH/g, s výhodou 240 až 290 mg KOH/g a číslo zmydelnenia 250 až 480 mg KOH/g, s výhodou 380 až 450 miligramov KOH/g.