



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 15.07.74 (P. 172752)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 31.01.76

Opis patentowy opublikowano: 15.05.1978

MKP C08g 23/02

Int. Cl.² C08G 65/02

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Marianna Lisiak-Spadło, Jerzy Wojciechowski, Zofia Kubica, Krystian Weber, Janina Bojdys

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

Sposób wytwarzania polieterów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polieterów przeznaczonych do wytwarzania poliuretanów głównie spienionych.

Polieter, podstawowy surowiec do wytwarzania pianek, włókien, lakierów i innych tworzyw poliuretanowych, otrzymuje się działając na związki zawierające aktywny wodór, na przykład polialkohole, wieloaminy α -tlenkami alkilenowymi w obecności katalizatorów anionowych względnie kationowych na przykład KOH, SrCO_3 , NaOH, AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 , AlCl_3 oraz BF_3 najkorzystniej w postaci kompleksu z eterem.

Reakcję poliaddycji prowadzi się w temperaturze 80—100°C pod ciśnieniem 1—10 atmosfer. Tak otrzymane polietera oczyszcza się od katalizatorów przez neutralizację kwasami mineralnymi, a następnie odwadnia pod zmniejszonym ciśnieniem i filtruje od soli. Jak podaje literatura publikowana przez przodujące w dziedzinie poliuretanów firmy, do otrzymywania pianek sztywnych używa się przedmieszki polieterowej, które są uzyskiwane przez wymieszanie w odpowiednim stosunku polieterów w oparciu o różne inicjatory lub też przez oksyalkilenowanie mieszanin różnych inicjatorów.

Według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych nr 3 213 598 polietera przeznaczone do otrzymywania pianek sztywnych otrzymuje się przez oksypropylenowanie mieszaniny gliceryny i sacharozy. Reakcję poliaddycji prowadzi się wobec KOH

2

w temperaturze 120—140°C. Według innego rozwiązania patentowego oksypropylenuje się mieszaninę sacharozy i dwugliceryny — opis patentowy japoński 73.00996 (CA. vol. 79 6095 n) otrzymując polietera o zakresie liczby hydroksylowej 400—700. Nie stwierdzono rozwiązań patentowych, w których oksyalkilenowaniu poddaje się mieszaninę wieloalkoholi i kwasów w kierunku otrzymywania polietero-poliestrów.

W literaturze opisano reakcję kwasów karboksylowych z α -tlenkami wobec katalizatorów zasadowych (Kinetyka i kataliz 5, 3/1964 (446—453), brak jest natomiast danych na temat zastosowania powyższych produktów do otrzymywania poliuretanów, wiąże się to z odpowiednim sposobem prowadzenia poliaddycji oraz oczyszczania od katalizatora.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania polieterów, które stanowią gotowe przedmieszki polieterowe, przez oksyalkilenowanie mieszanin alkoholi, kwasów i estrów stanowiących pozostałość podestylacyjną w procesie utleniania cykloheksanu do cykloheksanonu i cykloheksanolu.

Istotą wynalazku jest otrzymywanie polieterów stosowanych następnie do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych przez poliaddycję tlenków alkilenowych do pozostałości podestylacyjnej uzyskiwanej w procesie utleniania cykloheksanu do

cykloheksanonu i cykloheksanolu o składzie: 1—5% wagowych mieszaniny cykloheksanonu i cykloheksanolu, 15—20% wagowych mieszaniny kwasów adypinowego, bursztynowego i glutarowego, 30—35% wagowych kwasów o wyższym ciężarze cząsteczkowym, ich oligomerów i związków obojętnych, 35—40% wagowych mieszaniny kwasu ϵ -hydroksykapronowego, δ -walerolaktonu, ϵ -kaprolaktonu, kwasu δ -hydroksywalerianowego, monoaldehydów kwasów dwukarboksylowych, dimerów i trimerów monoaldehydów kwasów dwukarboksylowych, ketokwasów i ketoalkoholi, 1-cykloheksylideno-cykloheksanonu-2, przy czym 1 część pozostałości ewentualnie oksyalkilenuje się w mieszaninie z 1—4 częściami alkoholi wielowodorotlenowych o 2—4 grupach OH.

Charakterystyka fizykochemiczna stosowanej kwaso-estrowej pozostałości podestylacyjnej jest następująca:

liczba kwasowa 150—200 mg KOH/g
liczba estrowa 200—250 mg KOH/g

pH = 4—5, zawartość H_2O wynosi do 4%,
gęstość d_{25} wynosi 1,0—1,1 lepkość η_{25} 400—1700 cP

W pierwszym etapie procesu produkcji kaprolaktamu następuje uwodornienie benzenu do cykloheksanu, cykloheksan następnie utlenia się otrzymując mieszaninę cykloheksanonu i cykloheksanolu oraz pozostałość zawierającą kwasy mono- i dwukarboksylowe (C_1 — C_6) estry tych kwasów i cykloheksanolu, alkohole, hydroksykwasy, laktony, produkty smoliste, po czym przeprowadza się hydrolizę w wyniku której rozkłada się estry, a z parą wodną oddestylowuje się cykloheksanon, cykloheksanol i lotne związki. Pozostałość podestylacyjna o omówionym wcześniej składzie pozostająca w kubie zostaje zastosowana do otrzymywania polieterów sposobem według wynalazku.

Sposobem według wynalazku z pozostałości podestylacyjnej uzyskuje się polietera przeznaczone do wyrobu poliuretanów głównie spienionych. Polietera te otrzymuje się przez poliaddycję tlenków alkilenowych do kwaso-estrowej pozostałości podestylacyjnej w pierwszym etapie w obecności katalizatorów kwaśnych natomiast w drugim etapie w obecności katalizatorów zasadowych lub też przez poliaddycję tlenków alkilenowych do mieszaniny pozostałości podestylacyjnej z alkoholami wielowodorotlenowymi (glikol etylenowy, gliceryna, pentaerytryt). Mieszaninę pozostałości podestylacyjnych i alkoholi wielowodorotlenowych przed prowadzeniem procesu oksyalkilenowania poddawano odwodnieniu przez destylację azeotropową, destylację pod próżnią lub też destylację z równoczesnym przepływem gazu obojętnego. Katalizatory oksyalkilenowania dodawano w ilości 1% wagowy w stosunku do substratów przy czym dodawano je przed prowadzeniem odwodnienia.

Sposobem według wynalazku poliaddycję tlenków alkilenowych do pozostałości podestylacyjnej przeprowadzono w pierwszej fazie w środowisku kwaśnym w obecności $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ (kompleksu eterowego) dodając katalizator porcjami w czasie reakcji. Reakcję poliaddycji prowadzono w temperaturze 110—150°C najkorzystniej 120—140°C

stosując na 1 część wagową pozostałości podestylacyjnej 1—3 części wagowe tlenku alkilenu. Jako tlenki alkilenowe zastosowano tlenek propylenu i tlenek etylenu. Otrzymany produkt posiadał liczbę kwasową 3—20. W celu uzyskania produktu o liczbie kwasowej poniżej 0,5, następny etap poliaddycji przeprowadzono w środowisku alkalicznym w obecności NaOH, KOH, Na_2CO_3 użytych w ilości 0,5% wagowych w stosunku do wagi końcowego produktu.

Otrzymane polietera oczyszczano znanymi metodami przez zobojętnienie kwasami najkorzystniej kwasem solnym lub fosforowym do uzyskania pH 6—7 i następną filtrację soli po odwodnieniu polietera lub też przepuszczając polietera przez złoża kationitowe.

Prowadząc proces sposobem według wynalazku uzyskuje się polietera, które stanowią już gotowe przedmieszki polieterowe, gdyż prowadzi się poliaddycję tlenków alkilenowych do mieszaniny alkoholi, kwasów oraz estrów i tym samym omija się niedogodne operacje otrzymywania przedmieszek.

Polietera otrzymane sposobem według wynalazku charakteryzują się niższym współczynnikiem lepkości w stosunku do polieterów otrzymanych w oparciu o alkohole wielowodorotlenowe. Stosując je w procesie spieniania przy użyciu p,p'-dwiizocyjanianodwufenylometanu otrzymuje się pianki poliuretanowe o własnościach fizyko-chemicznych pozwalających na zastosowanie tych pianek jako materiałów izolacyjnych.

Wykorzystanie dotychczas niezagospodarowanego odpadu w celu otrzymania polieterów z zastosowaniem do sztywnych poliuretanów prowadzi do potania produkcji polieterów i w efekcie do obniżenia kosztów otrzymywanych na ich bazie pianek poliuretanowych.

Przykład I. Do kolby trójszyjnej o pojemności 500 ml zaopatrzonej w mieszaninę, termometr i chłodnicę zwrotną i wkraplacz — umieszczonej w termostatowanej łaźni olejowej wprowadzono 100 g pozostałości podestylacyjnej o następującej charakterystyce fizyko-chemicznej

$L_K = 174$ mg KOH/g
 $L_E = 223$ mg KOH/g
pH = 4,6
zawartość $H_2O = 3,89\%$
 $d_{25}^\circ C = 1,099$ g/cm³
 $\eta_{25}^\circ C = 566,4$ cP

Po ogrzaniu zawartości kolby do 120°C dodano 0,2 g $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ i dozowano porcjami tlenek propylenu — dodając następną porcję po przereagowaniu poprzedniej. Wdozowano 30 g tlenku propylenu, dodano znów 0,2 g katalizatora i następną porcję tlenku propylenu w ilości 50 g. Liczba kwasowa uzyskanego w ten sposób produktu wynosiła 20. Po dodaniu 0,5 g KOH prowadzono nadal poliaddycję. Wdozowano 100 g tlenku propylenu. Otrzymano 270 g produktu, który zobojętniono H_3PO_4 do pH 6—7, oddestylowano wodę, przefiltrowano od soli. Charakterystyka produktu: $L_{OH} = 320$ mg KOH/g $L_{KW} = 0,1$ mg KOH/g pH = 6,2 $d_{25}^\circ C = 1,089$ g/cm³ $\eta_{25}^\circ C = 865,7$ cP.

Przykład II. Do kolby jak w przykładzie I wprowadzono 100 g pozostałości podestylacyjnej o następującej charakterystyce fizyko-chemicznej

$L_k = 182 \text{ mg KOH/g}$
 $L_E = 215 \text{ KOH/g}$
 $\text{pH} = 4,3$
 zawartość $\text{H}_2\text{O} = 2,95\%$
 $d_{25}^\circ\text{C} = 1,099 \text{ g/cm}^3$
 $\eta_{25}^\circ\text{C} = 615 \text{ cP}$

100 g gliceryny i 2 g NaOH. Kolbę połączono z nasadką Deana-Stardka i w temperaturze 130—140°C przeprowadzono w czasie 6 godzin odwadnianie używając jako czynnika azeotropującego toluenu w ilości 50 g. Odebrano 18 g wody oraz niskocząsteczkowych produktów rozkładu. Po oddestylowaniu toluenu przeprowadzono poliaddycję tlenku propylenu w temperaturze 130—140°C. Użyto 1180 g tlenku propylenu. Po oczyszczeniu jak w przykładzie I uzyskano 360 g polieteru o następującej charakterystyce:

$L_{OH} = 350 \text{ mg KOH/g}$ $L_{kw} = 0,13 \text{ mg KOH/g}$
 $\text{pH} = 6,2$ $d_{25}^\circ\text{C} = 1,072 \text{ g/cm}^3$ $\eta_{25}^\circ\text{C} = 642 \text{ cP}$

Przykład III. Do kolby trójszyjnej o pojemności 1,5 l zaopatrzonej w mieszadło, termometr, chłodnicę zwrotną i wkraplacz umieszczonej w termostatowanej łaźni olejowej wprowadzono 525 g pozostałości podestylacyjnej o następującej charakterystyce fizyko-chemicznej

$L_k = 195 \text{ mg KOH/g}$
 $L_E = 205 \text{ mg KOH/g}$
 $\text{pH} = 4,4$
 zawartość $\text{H}_2\text{O} = 3,25\%$
 $d_{25}^\circ\text{C} = 1,099$
 $\eta_{25}^\circ\text{C} = 4,85 \text{ cP}$

oraz 175 g gliceryny i 28 g 20% wodnego roztworu Na_2CO_3 .

Po wymieszaniu składników, przeprowadzono odwodnienie pod próżnią około 100 mm Hg w temperaturze 140—160°C w czasie 4 godzin. Uzyskano 614 g produktu o liczbie kwasowej około 50. W temperaturze 120—140°C przeprowadzono reakcję uzyskanego produktu z tlenkiem propylenu, który użyto w ilości 543 g. Polieter następnie zobojętniono 25% HCl użytym w ilości 8,5 g, oddestylowano z polieteru wodę i przefiltrowano od wytrąconej soli.

Charakterystyka produktu:

$L_{OH} = 300,6 \text{ mg KOH/g}$ $L_{kw} = 0,18 \text{ mg KOH/g}$
 $\text{pH} = 6,5$ $d_{25}^\circ\text{C} = 1,055 \text{ g/cm}^3$ $\eta_{25}^\circ\text{C} = 428,5 \text{ cP}$

Przykład IV. Do kolby trójszyjnej o pojemności 750 ml zaopatrzonej w mieszadło, termometr, chłodnicę zwrotną i wkraplacz umieszczonej w termostatowanej łaźni olejowej wprowadzono 305 g pozostałości podestylacyjnej o następującej charakterystyce:

$L_k = 160 \text{ mg KOH/g}$
 $L_E = 231 \text{ mg KOH/g}$
 $\text{pH} = 4,1$
 zawartość wody = 3,15%
 $d_{25}^\circ\text{C} = 1,099$
 $\eta_{25}^\circ\text{C} = 615 \text{ cP}$

305 g glikolu etylowego i 12 g 40% NaOH. Po wymieszaniu składników przeprowadzono odwod-

nienie pod próżnią około 100 mm Hg w temperaturze 100—120°C w czasie 4 godzin. Uzyskiwano 541 g produktu o liczbie kwasowej 34. W temperaturze 120—140°C w reaktorze o pojemności 2 l przeprowadzono reakcję uzyskanego produktu z tlenkiem etylenu używając 150 g tlenku etylenu a następnie z tlenkiem propylenu którego użyto 330 g.

Otrzymano 1013 g polieteru, który zobojętniono następnie przy pomocy 1,2 g 25% HCl. Po oddestylowaniu wody, polieter przefiltrowano.

Charakterystyka polieteru:

$L_{OH} = 541,7 \text{ mg KOH/g}$ $L_{kw} = 0,56 \text{ mg KOH/g}$
 $\text{pH} = 8,4$ $d_{25}^\circ\text{C} = 1,070 \text{ g/cm}^3$ $\eta_{25}^\circ\text{C} = 139,3 \text{ cP}$

Przykład V. Do kolby jak w przykładzie IV wprowadzono 100 g pentaerytrytu, 25 g pozostałości podestylacyjnej o następującej charakterystyce:

$L_k = 180 \text{ mg KOH/g}$
 $L_E = 220 \text{ mg KOH/g}$
 $\text{pH} = 4,2$
 zawartość wody = 3,5%
 $d_{25}^\circ\text{C} = 1,099$
 $\eta_{25}^\circ\text{C} = 635 \text{ cP}$

20 g gliceryny i 2,5 g KOH. Po wymieszaniu składników przeprowadzono odwodnienie pod próżnią około 100 mm Hg w temperaturze 130—150°C.

Uzyskano 125 g produktu o liczbie kwasowej 41. W temperaturze 120—140°C przeprowadzono reakcję uzyskanego produktu z tlenkiem propylenu którego użyto 290 g. Otrzymano 410 g polieteru który zobojętniono następnie przy pomocy 2 g 25% HCl. Po oddestylowaniu wody polieter przefiltrowano.

Charakterystyka polieteru:

$L_{OH} = 492 \text{ mg KOH/g}$ $L_{kw} = 0,47 \text{ mg KOH/g}$
 $\text{pH} = 8,2$ $d_{25}^\circ\text{C} = 1,072 \text{ g/cm}^3$ $\eta_{25}^\circ\text{C} = 945 \text{ cP}$

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polieterów przeznaczonych do wytwarzania poliuretanów głównie spienionych, **znamienny tym**, że pozostałość podestylacyjną uzyskaną w procesie utleniania cykloheksanu do cykloheksanolu i cykloheksanonu o następującym składzie: 1—5% wagowych mieszaniny cykloheksanonu i cykloheksanolu, 15—20% wagowych mieszaniny kwasów adypinowego, bursztynowego i glutarowego, 30—35% wagowych kwasów o wyższym ciężarze cząsteczkowym, ich oligomerów i związków obojętnych oraz 35—40% wagowych kwasu ϵ -hydroksykapronowego, δ -walerolaktonu, ϵ -kaprolaktonu, kwasu δ -hydroksywalerianowego, monoaldehydów kwasów dwukarbonsylogowych, dimerów i trimerów monoaldehydów kwasów dwukarbonsylogowych, ketokwasów i ketoalkoholi, 1-cykloheksylideno-cykloheksanonu-2, poddaje się reakcji z tlenkami alkilenowymi, bezpośrednio, prowadząc proces w dwóch fazach początkowo w obecności katalizatora kwaśnego $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ dodawanego porcjami, a następnie

w środowisku alkalicznym w obecności NaOH, KOH lub Na_2CO_3 w temperaturze 120—140°C lub oksyalkilenuje się mieszaninę pozostałości i alkoholi wielowodorotlenowych zawierających 2—4 grup wodorotlenowych, przy czym stosunek wagowy pozostałości podestylacyjnej do tlenku alkilenu wynosi 1:3, natomiast stosunek wagowy pozostałości podestylacyjnej do alkoholi wielowodo-

rotlenowych wynosi 1:1—4, po czym otrzymane polietery oczyszcza się znanym sposobem.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako tlenki alkilenowe używa się tlenek etylenu lub propylenu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako alkohol wielowodorotlenowy używa się glikol etylenowy, glicerynę, pentaerytryt.