



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

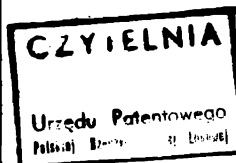
Zgłoszono: 13.06.78 (P. 207659)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.01.80

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1983

Int. Cl.³ C07C 93/04
C07C 93/14



Twórcy wynalazku: Marian Kowalski, Marianna Szymroszczyk, Wojciech Zagórski, Stanisław Makarski, Janina Bojdys, Waldemar Lipiński, Irena Hetper, Leonard Muchowski, Franciszek Brzuchacz, Kazimierz Stelmarszyk, Karolina Kasperczyk, Tadeusz Wilusz

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej
„BLACHOWNIA”, Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Sposób wytwarzania alifatyczno-aromatycznych poliestrów aminowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania alifatyczno-aromatycznych poliestrów aminowych, przeznaczonych do wytwarzania poliuretanów, głównie spienionych.

Polieter, jeden z podstawowych surowców do wytwarzania pianek, elastomerów, włókien, lakierów i innych tworzyw poliuretanowych, otrzymuje się działając na związki zawierające aktywny wodór, na przykład polialkohole lub poliaminy, tlenkami alkilenowymi w obecności katalizatorów aminowych względnie kationowych, takich, jak KOH, NaOH, SrCO₃, AlCl₃, FeCl₃, ZnCl₂, oraz BF₃, najkorzystniej w postaci kompleksu eterowego.

Reakcję poliaddycji prowadzi się w temperaturze 80—140° C pod ciśnieniem 0,1—1 MPa. Tak otrzymane polietera oczyszcza się od katalizatorów przez neutralizację kwasami mineralnymi lub kwaśnymi solami, a następnie odwadnia pod zmniejszonym ciśnieniem i odfiltrowuje od wytrąconej soli.

Alifatyczne polietera aminowe otrzymuje się głównie przez oksyalkilenowanie etanoloamin, etylenodwuamin lub izopropanoloaminy. Reakcje te, prowadzone bez udziału katalizatora z zewnątrz, wykorzystując katalityczne działanie amin prowadzą do niskiego stopnia oksyalkilenowania — przy użyciu powyżej 1 mola tlenu propylenu na jeden czynny wodór aminy alifatycznej stosuje się katalizatory alkaliczne takie, jak NaOH, KOH, metanolan sodu (Encyklopedia Polymer Science and Technology t XI). Oksypropylenowanie czystej trójetanoloaminy jest również znane.

Aromatyczne polietera aminowe otrzymuje się głównie przez oksypropylenowanie żywicy anilinowo-formaldehy-

2

dowych (opisy patentowe brytyjskie nr nr 1 073 663, 1 073 664 i 1 142 667).

Zgodnie z opisem patentowym brytyjskim nr 1 073 663, żywicy anilinowo-formaldehdy, otrzymaną przez reakcję aniliny lub chloroaniliny z formaldehydem w obecności kwasu solnego zneutralizowanego wodorotlenkiem potasu i poddano addycji z tlenkiem propylenu w wyniku czego otrzymano polieter o liczbie hydroksylowej 300—500 mg KOH/g. Wadą tych polieterów jest ich wysoka lepkość, np. polieter o liczbie hydroksylowej 390 mg KOH/g posiada lepkość 312000 mPa · s w temperaturze 45° C.

Otrzymane w ten sposób polietera aminowe, celem spienienia poddawane są reakcji z poliizocyjanianem, charakteryzującym się funkcyjnością 2,1—2,6, przy czym używany jest surowy 4,4' dwu-izocyjanianodwufenylometan lub modyfikowany toluilenodwuzocyjanian zawierający do 15% polimerycznych poliizocyjanianów.

Proces spieniania prowadzony jest przy użyciu trójklorofluorometanu w ilości 25—35 części wagowych i 4—9 części wagowych wody w stosunku do masy przedmieszki polioliowej jako czynników ekspandujących, 0,1—3 części wagowych silikonów jako substancji powierzchniowo-czynnych oraz 0,05—5 części wagowych katalizatorów aminowych takich, jak czterometylenodwuamina i czterometylenoguanidyna.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania polieterów aminowych bardziej reaktywnych w stosunku do poliizocyjanianów niż polietera znane z opisów patentowych brytyjskich 1 073 663, 1 073 664 i 1 142 667 oraz posiadających znacznie niższą lepkość.

Istota sposobu wytwarzania alifatyczno-aromatycznych polieterów aminowych przez poliaddycję tlenku alkilenu do pochodnych aminowych, w temperaturze 80–140°C, pod ciśnieniem 0,1–0,4 MPa w obecności NaOH lub KOH jako katalizatorów, polega na tym, że 20–80 części wagowych toluilenodwuamin, pochodzących z procesu oczyszczania mieszaniny izomerów 2,4- i 2,6-toluilenodwuamin i stanowiących frakcję, odbieraną w temperaturze 140–165°C pod ciśnieniem 1,3–2,0 Pa, zawierającą 2–35 części wagowych sumy izomerów 2,4- i 2,6-toluilenodwuamin oraz 65–98 części wagowych sumy izomerów 3,4-2,3- i 2,5-toluilenodwuamin dodaje się do 80–20 części wagowych trójetanoloaminy lub gliceryny i poddaje się reakcji z tlenkiem alkilenu, korzystnie z tlenkiem propylenu, stosowanym w ilości 1,0–2,8 części wagowych na 1 część wagową mieszaniny toluilenodwuamin z trójetanoloaminą, lub gliceryną, w temperaturze 80–140°C pod ciśnieniem 0,1–0,4 MPa, przy użyciu jako katalizatorów NaOH lub KOH w ilości 0,1–0,3 części wagowych w stosunku do produktu końcowego.

Wariant sposobu wytwarzania alifatyczno-aromatycznych polieterów aminowych przez poliaddycję tlenku alkilenu do pochodnych aminowych w temperaturze 80–140°C, pod ciśnieniem 0,1–0,4 MPa, w obecności NaOH lub KOH jako katalizatorów polega na tym, że 20–80 części wagowych trójetanoloaminy lub gliceryny, dodaje się do 80–20 części wagowych mieszaniny o-toluilenodwuamin z oligomerami dwuaminodwufenylometanu, będącymi produktem kondensacji aniliny z formaliną w środowisku kwaśnym i stanowiącymi pozostałość po częściowym oddestylowaniu 4,4'-dwuaminodwufenylometanu, w temperaturze 232°C, przy ciśnieniu 1,3 Pa, w stosunku wagowym 30–70 części wagowych o-toluilenodwuamin, stanowiących mieszaninę 2–35 części wagowych sumy izomerów 2,4- i 2,6-toluilenodwuamin i 65–98 części wagowych sumy izomerów 3,4-2,3- i 2,5-toluilenodwuamin do 70–30 części wagowych oligomerów dwuaminodwufenylometanu, stanowiących mieszaninę 5–30 części wagowych sumy izomerów 4,4'-, 2,4- i 2,2'-dwuaminodwufenylometanu o wzorze 1, gdy $n = 0$ oraz 70–95 części wagowych poliarylopoliamin o wzorze 1, gdy $n = 1–7$, po czym całość poddaje się reakcji z tlenkiem alkilenu, korzystnie tlenkiem propylenu w ilości 1,0–2,8 części wagowych tlenku na 1 część wagową, mieszaniny amin w temperaturze 80–140°C, pod ciśnieniem 0,1–0,4 MPa przy użyciu NaOH lub KOH jako katalizatorów w ilości 0,1–0,3 części wagowych w stosunku do produktu końcowego.

W trakcie prowadzenia procesu spieniania polieterów otrzymanych sposobem według wynalazku nieoczekiwanie stwierdzono bardzo dużą reaktywność tych polieterów z izocyjanianami w stosunku do znanych polioli, otrzymanych w oparciu o glicerynę, sacharozę, sorbit czy pentaerytryt. Pozwala to na spienienie polieterów otrzymanych sposobem według wynalazku bez użycia katalizatorów aminowych czy metaloorganicznych.

Sposobem według wynalazku uzyskuje się polieter y o liczbach hydroksylowych 300–600 mg KOH/g, ciężarze cząsteczkowym 200–800 oraz lepkości 2000–7200 mPa·s znacznie niższej niż w przypadku znanych, podobnych polieterów.

Sposób otrzymywania polieterów według wynalazku pozwala na zagospodarowanie niewykorzystywanych dotychczas pozostałości podestylacyjnych przy produkcji 4,4'-dwuaminodwufenylometanu oraz odpadowego des-

tylatu uzyskanego w trakcie oczyszczania mieszaniny 2,4- i 2,6-toluilenodwuamin. Dodatek polieterów otrzymanych sposobem według wynalazku do polieterów na bazie pentaerytrytu, gliceryny, sacharozy, sorbitolu obniża koszty wytwarzanych mieszanek polieterowych. W miejsce trójetanoloaminy można stosować glicerynę, uzyskując polieter polihydroksyloaminowy.

Polieter y wytworzone sposobem według wynalazku zostały przedstawione na rysunkach (wzory 2 i 3).

Przykład I. Do autoklawu o pojemności 2 l zaopatrzonego w mieszkadło, manometr, termometr wprowadzono 500 g mieszaniny o składzie: 20 części wagowych o-TDA i 80 części wagowych TEA oraz 3,2 g 40% NaOH. Skład wagowy o-TDA wynosi: 2 części wag. sumy izomerów 2,4- i 2,6-toluilenodwuamin zwane meta TDA oraz 98 części wag. sumy izomerów 3,4-, 2,3- i 2,5-toluilenodwuamin zwane orto TDA. Reaktor przeazotowano i w temperaturze 110–115°C dozowano pod ciśnieniem 0,2–0,3 MPa 640 g tlenku propylenu. Czas dozowania 2,5 godz. Następnie produkt wygrzewano przez 2 godz. w temperaturze reakcji przy ciągłym mieszanii, po czym reaktor przeazotowano dla usunięcia nieprzereagowanego tlenku propylenu. Po schłodzeniu produktu do temperatury 50°C wprowadzono 11,7 g 10% kwasu solnego i mieszano całość przez 0,5 godziny. Po tym okresie czasu oddestylowano pod próżnią wodę oraz odfiltrowano powstałą w trakcie neutralizacji sól. Otrzymano 1109 g polieteru o następującej charakterystyce:

$$L_{OH} = 585 \frac{\text{mg KOH}}{\text{g}}; \text{pH} = 11,7.$$

$$\eta_{25^{\circ}\text{C}} = 2158 \text{ mPa}\cdot\text{s} \quad d_{25^{\circ}\text{C}} = 1.064 \text{ g/cm}^3$$

Przykład II. Do autoklawu, jak w przykładzie I wprowadzono 500 g mieszaniny o składzie 80 części wagowych o-TDA i 20 części wag. TEA oraz 8,8 g 40% NaOH. Skład wagowy o-TDA jest następujący: 35 części wagowych meta TDA i 65 części wagowych orto TDA. Reaktor przeazotowano i w temperaturze 120–125°C pod ciśnieniem 0,3–0,4 MPa wdozowano 1250 g tlenku propylenu w czasie 3 godzin. Następnie przez 2 godziny wygrzewano produkt w temperaturze reakcji przy ciągłym mieszanii. Następnie reaktor przeazotowano w celu usunięcia resztek nieprzereagowanego tlenku propylenu. Po schłodzeniu produktu do temperatury 50°C wprowadzono 32,1 g 10% kwasu solnego mieszając całość przez 0,5 godz. Po tym okresie czasu oddestylowano pod próżnią wodę, a następnie odfiltrowano powstałą w trakcie neutralizacji sól. Otrzymano 1712 g polieteru o następującej charakterystyce:

$$L_{OH} = 362 \frac{\text{mg KOH}}{\text{g}}; \text{pH} = 11,1.$$

$$\eta_{25^{\circ}\text{C}} = 5112 \text{ mPa}\cdot\text{s}; \quad d_{25^{\circ}\text{C}} = 1.072 \text{ g/cm}^3$$

Przykład III. Do autoklawu, jak w przykładzie I, wprowadzono 500 g mieszaniny o składzie: 40 części wagowych o-TDA i 60 części wagowych TEA. Skład wagowy o-TDA wynosi: meta TDA-20 części wagowych oraz orto TDA-80 części wagowych. Poza tym do reaktora wprowadzono 7,5 g 40%-wego NaOH. Reaktor przeazotowano i w temperaturze 115–120°C pod ciśnieniem 0,2–0,3 MPa wprowadzono 1000 g tlenku propylenu w ciągu 2 godzin. Następnie przez 2 godziny wygrzewano produkt w temperaturze reakcji, po czym reaktor przeazotowano celem usunięcia resztek nieprzereagowanego tlenku propylenu. Po schłodzeniu produktu do temperatury 50°C

5

wprowadzono 27,5 g 10% kwasu solnego i całość wymieszano w ciągu 0,5 godz. Po tym okresie czasu oddestylowano pod próżnią wodę, a następnie odfiltrowano powstałą w trakcie neutralizacji sól. Otrzymano 1464 g polieteru o następującej charakterystyce

$$\text{LOH} - 475 \frac{\text{mg KOH}}{\text{g}}; \text{pH} - 10,2.$$

$$\eta_{25^\circ\text{C}} - 3864 \text{ mPa} \cdot \text{s}; \quad d_{25^\circ\text{C}} - 1,061 \text{ g/cm}^3$$

Przykład IV. Do autoklawu, jak w przykładzie I wprowadzono 500 g mieszaniny o składzie: 80 części wagowych o-TDA + oligomery MDA i 20 części wagowych TEA oraz 14,2 g 40% KOH. Skład wagowy mieszaniny o-TDA z oligomerami MDA jest następujący: 30 części wagowych o-TDA zawierającej 2 części wagowych meta TDA i 98 części wagowych orto TDA oraz 70 części wagowych oligomerów MDA zawierających 5 części wagowych sumy izomerów 4,4'; 2,4 i 2,2' dwuaminodwufenylo-

$$\text{LOH} - 323 \frac{\text{mg KOH}}{\text{g}}; \text{pH} - 11,8.$$

$$\eta_{25^\circ\text{C}} - 7200 \text{ mPa} \cdot \text{s}; \quad d_{25^\circ\text{C}} - 1,063 \text{ g/cm}^3$$

Przykład V. Do autoklawu, jak w przykładzie I wprowadzono 500 g mieszaniny o składzie: 20 części wagowych o-TDA + oligomery MDA i 80 części wagowych TEA oraz 3,8 g 40% KOH. Skład wagowy mieszaniny o-TDA z oligomerami MDA jest następujący: 70 części wagowych o-TDA zawierającej 35 części wagowych meta TDA i 65 części wagowych orto TDA oraz 30 części wagowych oligomerów MDA zawierających 30 części wagowych MDA i 70 części wagowych poliarylopoliamin MDA. Po przeazotowaniu autoklawu w temperaturze 110—115°C i pod ciśnieniem 0,2—0,3 MPa wdozowano w ciągu 2 godzin 500 g tlenu propylenu. Następnie produkt wygrzewano w temperaturze reakcji w ciągu 2 godzin, po czym schłodzono do temperatury 50°C przeazotowując reaktor w celu usunięcia nieprzereagowanego tlenu propylenu. Wprowadzono 24,3 g 10% kwasu solnego i mieszano całość w ciągu 0,5 godzin. Po tym okresie czasu oddestylowano pod próżnią wodę, a następnie odfiltrowano powstałą w neutralizacji sól. Otrzymano 968 g polieteru o następującej charakterystyce:

$$\text{LOH} - 614 \frac{\text{mgr KOH}}{\text{g}}; \text{pH} - 11,3.$$

$$\eta_{25^\circ\text{C}} - 3780 \text{ mPa} \cdot \text{s}; \quad d_{25^\circ\text{C}} - 1,072 \text{ g/cm}^3$$

Przykład VI. Do autoklawu, jak w przykładzie I wprowadzono 500 g mieszaniny o składzie 40 części wagowych o-TDA + oligomery MDA i 60 części wagowych TEA oraz 5,5 g 40% NaOH. Skład wagowy mieszaniny o-TDA z oligomerami MDA jest następujący: 50 części

6

wagowych o-TDA zawierającej 20 części wagowych meta TDA i 80 części wagowych orto TDA oraz 50 części wagowych oligomerów MDA zawierających 12 części wagowych MDA i 88 części wagowych poliarylopoliamin MDA. Reaktor przeazotowano i w temperaturze 115—120°C pod ciśnieniem 0,2—0,3 MPa wprowadzono 1000 g tlenu propylenu w czasie 2,5 godzin. Następnie przez 2 godziny wygrzewano produkt w temperaturze reakcji, po czym reaktor przeazotowano celem usunięcia nieprzereagowanego tlenu propylenu. Po schłodzeniu całości do temperatury 50°C wprowadzono 20 g 10% kwasu solnego i po wymieszaniu w ciągu 0,5 godz oddestylowano pod próżnią wodę i odfiltrowano wytrąconą sól, powstałą w trakcie neutralizacji kwasem. Otrzymano 1466 g polieteru o następującej charakterystyce:

$$\text{LOH} - 468 \frac{\text{mg KOH}}{\text{g}}; \text{pH} - 11,1.$$

$$\eta_{25^\circ\text{C}} - 4236 \text{ mPa} \cdot \text{s}; \quad d_{25^\circ\text{C}} - 1,07 \text{ g/cm}^3$$

Przykład VII. Do autoklawu, jak w przykładzie I wprowadzono 500 g mieszaniny o składzie: 40 części wagowych o-TDA i 60 części wagowych gliceryny. Skład wagowy o-TDA wynosi: meta TDA 20 części wagowych oraz orto TDA-80 części wagowych. Poza tym do reaktora wprowadzono 7,5 g 40% Na OH. Reaktor przeazotowano i w temperaturze 120—125°C pod ciśnieniem 0,2—0,3 MPa wprowadzono 1000 g tlenu propylenu w ciągu 2,5 godz. Następnie przez 2 godziny wygrzewano produkt w temperaturze reakcji, po czym reaktor przeazotowano celem usunięcia resztek nieprzereagowanego tlenu propylenu. Po schłodzeniu produktu do temperatury 50°C wprowadzono 27,5 g 10% kwasu solnego i całość wymieszano w ciągu 0,5 godziny. Po tym okresie czasu oddestylowano pod próżnią wodę, a następnie odfiltrowano powstałą w trakcie neutralizacji sól. Otrzymano 1463 g polieteru o następującej charakterystyce:

$$\text{LOH} - 482 \frac{\text{mg KOH}}{\text{g}}; \text{pH} = 10,1.$$

$$\eta_{25^\circ\text{C}} - 3742 \text{ mPa} \cdot \text{s}; \quad d_{25^\circ\text{C}} - 1,062 \text{ g/cm}^3$$

Przykład VIII. Do autoklawu, jak w przykładzie I wprowadzono 500 g mieszaniny o składzie 60 części wagowych o TDA + oligomery MDA i 40 części wagowych gliceryny oraz 5,5 g 40% KOH. Skład wagowy mieszaniny o-TDA z oligomerami MDA jest następujący: 50 części wag. meta TDA i 80 części wag. o-TDA oraz 50 części wag. oligomerów MDA zawierających 16 części wag. MDA i 84 części wag. poliarylopoliamin MDA. Reaktor przeazotowano i w temperaturze 120—125°C pod ciśnieniem 0,2—0,3 MPa wprowadzono 1350 g tlenu propylenu w czasie 2,5 godz. Następnie przez 2,0 godz wygrzewano produkt w temperaturze reakcji, po czym reaktor przeazotowano celem usunięcia nieprzereagowanego tlenu propylenu. Po schłodzeniu całości do temperatury 50°C wprowadzono 20 g 10% kwasu solnego i po wymieszaniu w ciągu 0,5 godziny oddestylowano pod próżnią wodę i odfiltrowano wytrąconą sól, powstałą w trakcie neutralizacji. Otrzymano 1748 g polieteru o następującej charakterystyce:

$$\text{LOH} - 496 \frac{\text{mg KOH}}{\text{g}}; \text{pH} - 9,2.$$

$$\eta_{25^\circ\text{C}} - 1020 \text{ mPa} \cdot \text{s}; \quad d_{25^\circ\text{C}} - 1,07 \text{ g/cm}^3$$

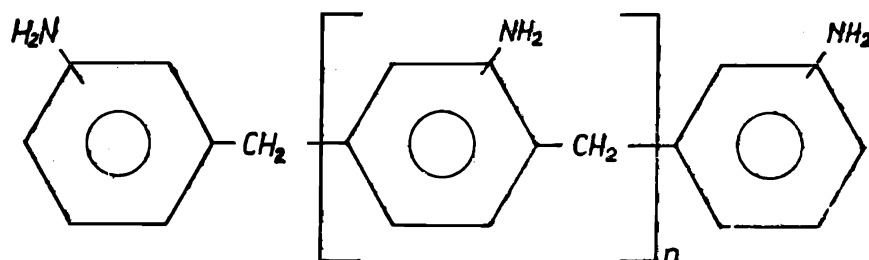
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania alifatyczno-aromatycznych polieterów aminowych przez poliaddycję tlenu alkilenu do pochodnych aminowych, w temperaturze 80—140°C, pod

ciśnieniem 0,1—0,4 MPa, w obecności NaOH lub KOH jako katalizatorów, znamienny tym, że 20—80 części wagowych toluilenodwuamin, pochodzących z procesu oczyszczenia mieszaniny izomerów 2,4- i 2,6-toluilenodwuamin i stanowiących frakcję, odbieraną w temperaturze 140—165°C pod ciśnieniem 1,3—2,0 Pa, zawierającą 2—35 części wagowych sumy izomerów 2,4- i 2,6-toluilenodwuamin oraz 65—98 części wagowych sumy izomerów 3,4-, 2,3- i 2,5-toluilenodwuamin, dodaje się do 80—20 części wagowych trójetanoloaminy lub gliceryny i poddaje się reakcji z tlenkiem alkilenu, korzystnie z tlenkiem propylenu, stosowanym w ilości 1,0—2,8 części wagowych na 1 część wagową mieszaniny toluilenodwuamin z trójetanoloaminą w temperaturze 80—140°C, pod ciśnieniem 0,1—0,4 MPa przy użyciu jako katalizatorów NaOH lub KOH w ilości 0,1—0,3 części wagowych w stosunku do produktu końcowego.

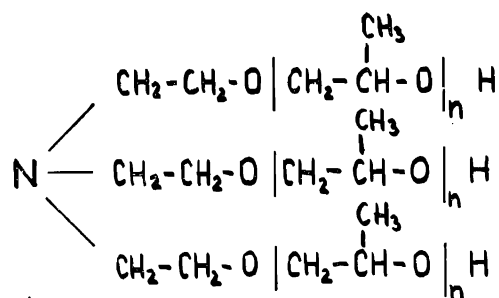
2. Sposób wytwarzania alifatyczno-aromatycznych polieterów aminowych przez poliaddycję tlenku alkilenu do pochodnych aminowych w temperaturze 80—140°C, pod ciśnieniem 0,1—0,4 MPa, w obecności NaOH lub KOH jako katalizatorów, znamienny tym, że 20—80 części wa-

gowych trójetanoloaminy lub gliceryny dodaje się do 80—20 części wagowych mieszaniny o-toluilenodwuamin z oligomerami dwuaminodwufenylometanu, będącymi produktem kondensacji aniliny z formaliną w środowisku kwaśnym i stanowiącymi pozostałość po częściowym oddestylowaniu 4,4'-dwuaminodwufenylometanu, w temperaturze 232°C, przy ciśnieniu 1,3 Pa, w stosunku wagowym 30—70 części wagowych o-toluilenodwuamin, stanowiących mieszaninę 2—35 części wagowych sumy izomerów 2,4- i 2,6-toluilenodwuamin i 65—98 części wagowych sumy izomerów 3,4-, 2,3- i 2,5-toluilenodwuamin do 70—30 części wagowych oligomerów dwuaminodwufenylometanu, stanowiących mieszaninę 5—30 części wagowych sumy izomerów 4,4'-, 2,4- i 2,2'-dwuaminodwufenylometanu o wzorze 1, gdy $n=0$ oraz 70—95 części wagowych poliarylopoliamin o wzorze 1, gdy $n=1-7$, po czym całość poddaje się reakcji z tlenkiem alkilenu, korzystnie tlenkiem propylenu w ilości 1,0—2,8 części wagowych tlenku na 1 część wagową mieszaniny amin, w temperaturze 80—140°C pod ciśnieniem 0,1—0,4 MPa przy użyciu jako katalizatorów NaOH lub KOH w ilości 0,1—0,3 części wagowych w stosunku do produktu końcowego reakcji.



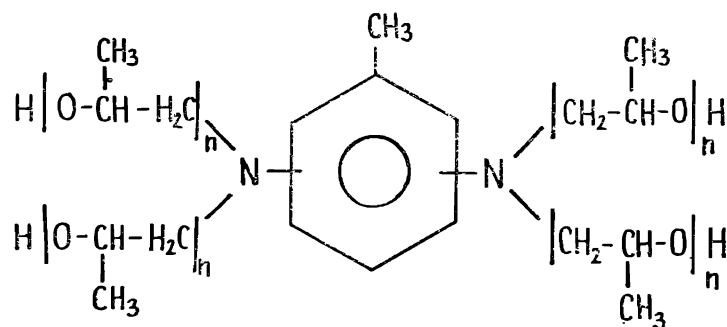
gdzie $n=0-7$

WZÓR 1



gdzie $n = 1-2$

WZÓR 2



gdzie NR_2 może być w położeniu: 3,4; 2,3; 2,5; 2,4; 2,6

WZÓR 3