

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244174 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **434538**

(22) Data zgłoszenia: **2020.07.02**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.01.03 BUP 01/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.12.11 WUP 50/2023**

(51) MKP:

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/64 (2006.01)

C08H 8/00 (2010.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA RZESZOWSKA IM. IGNACEGO
ŁUKASIEWICZA, Rzeszów, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**JACEK LUBCZAK, Rzeszów, PL
RENATA LUBCZAK, Rzeszów, PL
MARZENA SZPIŁYK, Sietesz, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Piotr Okarmus, Rzeszów, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania mieszaniny poliolu

PL 244174 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania mieszaniny wielofunkcyjnych, przyjaznych ekologicznie polioli, mających zastosowanie do produkcji poliuretanów, zwłaszcza sztywnych pianek poliuretanowych.

W syntezie poliuretanów i pianek poliuretanowych, coraz częściej, stosowane są surowce pochodzenia naturalnego, które używane są w miejsce stosowanych do tej pory surowców petrochemicznych. Wynika to z konieczności zastąpienia składników pochodzących ze źródeł nieodnawialnych, ich odnawialnymi odpowiednikami. Głównym celem takiego postępowania jest ograniczenie wydobycia i przerobu surowców kopalnych oraz zmniejszenie wywołanej tym procesem degradacji środowiska naturalnego. W przypadku tworzyw poliuretanowych, w celu ochrony środowiska, poszukuje się biodegradowalnych i przyjaznych ekologicznie surowców stosowanych do ich produkcji, takich jak poliole oparte na surowcach naturalnych, zwłaszcza na celulozie.

Znane są z literatury informacje o wprowadzaniu celulozy, w postaci sproszkowanej, do ciekłego polioliu uzyskiwanego z innych surowców podczas otrzymywania kompozycji spienianych. Z publikacji Macedo V., Zimmermann M., Koester L., Scienza L., Zattera A., pt.: „Flexible polyurethane foams filled with *Pinnus el Holt* i cellulose”, *Polimeros*, 27, 27, 2017, znany jest jednoetapowy sposób wytwarzania elastycznych pianek poliuretanowych, w którym, podczas otrzymywania kompozycji spienianej, sproszkowana celuloza jest dodawana do polioliu i z nim mieszana. Z publikacji Prociak A., Malewska E., Bąk S., pt.: „Influence of Isocyanate Index on Selected Properties of Flexible Polyurethane Foams Modified with Various Bio-Components”, *J. Renew. Mater.*, 4, 78, 2016 znany jest natomiast sposób otrzymywania elastycznych pianek poliuretanowych z polioliu, uzyskanego na bazie oleju rzepakowego zawierającego 3 cz. wag. sproszkowanej celulozy na 100 cz. wag. tego polioliu.

W publikacji Pan X., Saddler J., pt.: „Effect of replacing polyol by organosolv and kraft lignin on the property and structure of rigid polyurethane foam”, *Biotechnol. Biofuels*, 6, 12, 2013 zostały przedstawione kompozycje stosowane do wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych, w których w miejsce części polioliu, otrzymanego na bazie ropy naftowej, wprowadzana jest celuloza w postaci ligniny w ilości 9–36%. W publikacji Kosmela P., Hejna A., Formela K., Haponiuk J., Piszczek Ł., pt.: „The Study on Application of Biopolyols Obtained by Cellulose Biomass Liquefaction Performed with Crude Glycerol for the Synthesis of Rigid Polyurethane Foams”, *J. Polym. Environ.*, 26, 2456, 2018 został opisany sposób, w którym przeprowadzane jest upłynnianie celulozy w obecności surowego glicerolu, a otrzymanym poliolem zastępowany jest, w ilości co najwyżej 70% mas., polioli petrochemiczny.

Z publikacji Li Y., Ren H., Ragauskas A., pt.: „Rigid polyurethane foam reinforced with cellulose whiskers. Synthesis and characterization”, *Nano-Micro Lett.*, 2, 2, 2010; Luo F., Wu K., Guo H., Zhao O., Liang L., Lu M., pt.: „Effect of cellulose whisker and ammonium polyphosphate on thermal properties and flammability performance of rigid polyurethane foam”, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 122, 717, 2015; Septevani A., Evans D., Annamalai P., Martin D., pt.: „The use of cellulose nanocrystals to enhance the thermal insulation properties and sustainability of rigid polyurethane foam”, *Ind. Crop. Prod.*, 107, 114, 2017 oraz z publikacji Leng W., Pan B., pt.: „Thermal Insulating and Mechanical Properties of Cellulose Nanofibrils Modified Polyurethane Foam Composite as Structural Insulated Material”, *Forests*, 10, 200, 2019 znany jest sposób polepszania właściwości mechanicznych i termicznych sztywnych, pianek poliuretanowych przez wprowadzenie do kompozycji spienianych, włókien celulozowych w miejsce sproszkowanej celulozy.

Z opisu zgłoszeniowego wynalazku US5100936A znany jest sposób, w którym włókna celulozowe zostały użyte podczas otrzymywania pianki poliuretanowej i dodane poliuretanowej i dodane do polioliu w żywicy aminowej w ilości 15–40%. Natomiast w opisie zgłoszeniowym wynalazku SI21882A został ujawniony sposób, w którym przeprowadzana jest jednoetapowa synteza poliestropolioliu, który stosowany jest do produkcji pianek poliuretanowych. W tym znanym sposobie celuloza, bawełna, papier lub rozdrobnione drewno są upłynniane i wykorzystywane, jako jeden z czynników polioliowych, do otrzymywania pianek poliuretanowych. Reakcja ta prowadzona jest, z jednoczesnym mieszaniem, w temperaturze, od 180 do 250°C, w zamkniętym reaktorze, przez czas co najmniej 3 godzin. Natomiast w publikacji, Rivera-Armenta J., Heinze T., Mendoza-Martinez A., pt.: „New polyurethane foams modified with cellulose derivatives”, *Eur. Polym. J.*, 40, 2803, 2004, został opisany sposób wprowadzania stałych pochodnych celulozy w postaci octanu lub siarczanu celulozy, karboksymetylocelulozy a także trimetylosilillocelulozy w ilościach 11–14% mas. do masy polioliu w trakcie prowadzenia jednostopniowego procesu spieniania.

Z literatury oraz opisów patentowych nie jest jednak znane zastosowanie polioli syntetyzowanych z celulozy do otrzymywania pianek poliuretanowych. Przyczyną tego jest brak rozpuszczalników celulozy, w których można prowadzić reakcje z jej udziałem, w celu otrzymania polioli.

Otrzymane, znanymi sposobami z zastosowaniem celulozy lub jej pochodnych, pianki poliuretanowe zawierają często nieprzereagowaną celulozę lub jej pochodne, a przez to wykazują one gorsze właściwości wytrzymałościowe. Znany jest sposób upłynniania celulozy, który polega na częściowym spęcznianiu niższych frakcji celulozy w stosowanym do produkcji pianek poliuretanowych, polioliu lub w specjalnie wprowadzanych do niego alkoholach wielowodorotlenowych, jednak w tym znanym sposobie, duża część celulozy pozostaje w postaci zawiesiny.

Podczas charakterystyki celulozy, stosowanej zwłaszcza do otrzymywania polioli wykorzystywanych do wytwarzania pianek poliuretanowych, nie stosuje się oznaczania jej masy molowej lub stopnia jej polimeryzacji, gdyż ich określenie jest bardzo trudne i niejednoznaczne, zależy bowiem od przyjętej metody oznaczania, co wynika z praktycznej nierozpuszczalności celulozy w rozpuszczalnikach organicznych i w wodzie. Wielkość tę zastępuje się przez podanie długości krystalitów celulozy lub średnią wielkością cząstek, które to wielkości są związane z wielkością masy cząsteczkowej i stopniem polimeryzacji, co zostało przedstawione w publikacjach: Dong X. M., Revol J. F., Gray D. G., pt.: „Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose”. *Cellulose*, 5, 19–32, 1998; Grzabka-Zasadzińska A., pt.: „Kompozyty polimerów biodegradowalnych z odnawialnymi napełniaczami lignocelulozowymi”, praca doktorska, Politechnika Poznańska, Poznań 2017 oraz Jiang F., Hsieh Y. L., pt.: „Chemically and mechanically isolated nanocellulose and their self-assemble structures”, *Carbohydrate Polymers*, 95, 32–40, 2013.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania mieszaniny polioli, który umożliwi wykorzystywanie celulozy niemodyfikowanej, a jednocześnie otrzymane polieterole nie będą zawierały nieprzereagowanej celulozy.

Sposób wytwarzania mieszaniny polioli, według wynalazku charakteryzuje się tym, że miesza się ze sobą glicydol i wodę w stosunku co najmniej 4,6 cz. wag. glicydolu na 1 cz. wag. wody, po czym do tej mieszaniny, przy ciągłym mieszaniu, wprowadza się celulozę w ilości co najwyżej 1 mol merów celulozy na 19 moli glicydolu, przy czym celulozę stosuje się o średnicy cząstek co najwyżej 1200 nm, a następnie tę mieszaninę ogrzewa się do temperatury 160°C, energicznie mieszając, kolejno mieszaninę chłodzi się do temperatury 80°C i następnie wprowadza się do niej węglan etylenu w ilości co najmniej 14 moli na 1 mol merów celulozy oraz, jako katalizator, węglan potasu, w ilości od 0,1% mas. do 0,5% mas., po czym mieszaninę ogrzewa się do temperatury 180°C i utrzymuje w tym stanie do czasu zakończenia reakcji.

Korzystnie mieszaninę w temperaturze 160°C utrzymuje się przez 40 godzin, zaś podczas ogrzewania do temperatury 160°C mieszaninę miesza się z prędkością od 1500 do 1800 obrotów na minutę, a ponadto węglan potasu do mieszaniny dodaje się w ilości 0,3% mas., przy czym reakcję w temperaturze 180°C prowadzi się przez 8 godzin.

Dalsze korzyści uzyskuje się, jeśli koniec reakcji ustala się na podstawie bilansu analitycznego związanego z ubytkiem masy węglanu etylenu lub koniec reakcji ustala się na podstawie analitycznego oznaczenia zawartości węglanu etylenu.

Nowy sposób wytwarzania mieszaniny polioli umożliwia, dzięki zastosowaniu wody jako środowiska reakcji, przy jednoczesnym zastosowaniu bardzo reaktywnego czynnika hydroksyalkilującego, którym jest glicydol, wprowadzenie do polioli merów celulozy bez konieczności przeprowadzania wcześniejszej degradacji celulozy. Zaletą tego nowego sposobu, według wynalazku, jest zastosowanie typowej, niemodyfikowanej celulozy, dzięki czemu proces syntezy polioli upraszcza się do reakcji hydroksyalkilowania celulozy. Podczas hydroksyalkilowania za pomocą glicydolu i węglanu etylenu w roztworze wodnym, celuloza całkowicie przereagowuje, co sprawia, że w otrzymanym polioliu, celuloza nie występuje w formie nieprzereagowanej, jak miało to dotychczas miejsce w otrzymywanych, z jej udziałem, piankach poliuretanowych, a przez to nie obniżają się ich właściwości wytrzymałościowe. Do syntezy mieszaniny polioli, sposobem według wynalazku, używa się węglanu etylenu, który jest przyjazny ekologicznie i stanowi rozpuszczalnik zielonej chemii. Ponadto zaletą węglanu etylenu jest jego niepalność, nietoksyczność oraz bardzo duża polarność, dzięki czemu może on rozpuszczać w sobie otrzymane półprodukty, jest więc on jednocześnie reagentem i rozpuszczalnikiem, którego nie trzeba usuwać po zakończeniu reakcji, bowiem wchodzi on całkowicie w reakcje z uzyskiwanymi pochodnymi celulozy

i wodą. Zaletą nowego sposobu wytwarzania polioli, jest ponadto możliwość prowadzenia reakcji w jednym reaktorze bez wyodrębniania produktów pośrednich i stosowania toksycznych rozpuszczalników, a co za tym idzie, bez konieczności ich usuwania po zakończeniu reakcji.

Sposób wytwarzania mieszaniny polioli przedstawiono w przykładach realizacji.

Sposób wytwarzania mieszaniny polioli, według wynalazku, w pierwszym przykładzie realizacji prowadzi się tak, że do okrągłodennej kolby trójszyjnej o pojemności 250 cm³, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne oraz termometr wprowadza się 15 g wody oraz 70,3 g glicydotu, co stanowi 0,95 mola glicydotu. Następnie przy ciągłym mieszaniu wprowadza się 8,1 g celulozy o średnicy cząstek co najwyżej 1200 nm, co stanowi 0,05 mola merów celulozy. Całość ogrzewa się powoli, w czasie 40 godzin, mieszając energicznie z prędkością od 1500 do 1800 obrotów na minutę, do temperatury 160°C. Podczas ogrzewania obserwuje się roztwarzanie celulozy. Dalej mieszaninę chłodzi się do temperatury 80°C i dodaje się do niej, jako reagent, węglan etylenu w ilości 70,4 g, co stanowi 0,8 mola oraz wprowadza się, jako katalizator, 0,50 g węglanu potasu. Reakcję prowadzi się następnie w temperaturze 180°C w czasie 8 godzin do czasu jej zakończenia. Koniec reakcji ustala się na podstawie bilansu masowego związanego z ubytkiem masy węglanu etylenu oraz na podstawie analitycznego oznaczenia zawartości węglanu etylenu metodą miareczkowania 0,1-molowym kwasem solnym mieszaniny reakcyjnej rozpuszczonej w 0,3-molowym Ba(OH)₂. Otrzymany produkt ma postać żywicy o barwie ciemnobrązowej, o gęstości 1,283 g/cm³, lepkości 5540 Pa·s oraz liczbie hydroksylowej 688 mg KOH/g. Uzyskany polieterol jest wykorzystywany do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych.

Sposób wytwarzania mieszaniny polioli, według wynalazku, w drugim przykładzie realizacji, taki jak w przykładzie pierwszym, z tym, że podczas ogrzewania mieszaniny do temperatury 160°C prowadzi się mieszanie z prędkością 1500 obrotów na minutę, zaś węglanu potasu stosuje się 0,82 g.

Sposób wytwarzania mieszaniny polioli, według wynalazku, w trzecim przykładzie realizacji, taki jak w przykładzie pierwszym, z tym, że podczas ogrzewania mieszaniny do temperatury 160°C prowadzi się mieszanie z prędkością 1800 obrotów na minutę, zaś węglanu potasu stosuje się 0,16 g.

Sposób wytwarzania mieszaniny polioli, według wynalazku, w czwartym przykładzie realizacji, taki jak w przykładzie pierwszym, z tym, że podczas ogrzewania mieszaniny do temperatury 160°C prowadzi się mieszanie z prędkością 1650 obrotów na minutę.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania mieszaniny polioli, **znamienny tym**, że miesza się ze sobą glicydot i wodę w stosunku co najmniej 4,6 cz. wag. glicydotu na 1 cz. wag. wody, po czym do tej mieszaniny, przy ciągłym mieszaniu, wprowadza się celulozę w ilości co najwyżej 1 mol merów celulozy na 19 moli glicydotu, przy czym celulozę stosuje się o średnicy cząstek co najwyżej 1200 nm, a następnie tę mieszaninę ogrzewa się do temperatury 160°C, energicznie mieszając, kolejno mieszaninę chłodzi się do temperatury 80°C i następnie wprowadza się do niej węglan etylenu w ilości co najmniej 14 moli na 1 mol merów celulozy oraz, jako katalizator, węglan potasu, w ilości od 0,1% mas. do 0,5% mas., po czym mieszaninę ogrzewa się do temperatury 180°C i utrzymuje w tym stanie do czasu zakończenia reakcji.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaninę w temperaturze 160°C utrzymuje się przez 40 godzin.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że podczas ogrzewania do temperatury 160°C mieszaninę miesza się z prędkością od 1500 do 1800 obrotów na minutę.
4. Sposób według jednego z zastrz. od 1 do 3, **znamienny tym**, że węglan potasu do mieszaniny dodaje się w ilości 0,3% mas.
5. Sposób według jednego z zastrz. od 1 do 4, **znamienny tym**, że reakcję w temperaturze 180°C prowadzi się przez 8 godzin.
6. Sposób według jednego z zastrz. od 1 do 5, **znamienny tym**, że koniec reakcji ustala się na podstawie bilansu analitycznego związanego z ubytkiem masy węglanu etylenu.
7. Sposób według jednego z zastrz. od 1 do 6, **znamienny tym**, że koniec reakcji ustala się na podstawie analitycznego oznaczenia zawartości węglanu etylenu.