



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP C08g 23/14

Zgłoszono: 11.09.74 (P. 174055)

Int. Cl.² C08G 65/10

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 27.03.76

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1978

Twórcy wynalazku: Roland Hentsch, Krystian Weber, Jerzy Wojciechowski, Marianna Spadło, Jerzy Juzoń, Wojciech Zagórski, Urszula Olszynka, Karol Adamski

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

Sposób wytwarzania polieterów pentaerytrytowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polieterów pentaerytrytowych przeznaczonych do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych.

Znane dotychczas sposoby otrzymywania polieterów z pentaerytrytu polegały na poliaddycji tlenków alkilenowych do pentaerytrytu w obecności katalizatora alkalicznego w podwyższonej temperaturze oraz przy podwyższonym ciśnieniu. Z opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 554 667, 3 190 927 oraz Wielkiej Brytanii nr 891 776 znany jest sposób otrzymywania polieterów z pentaerytrytu, który polega na użyciu KOH względnie NaOH jako katalizatorów, przy czym rozpuszczalnikami jest ksylen lub woda: na przykład z opisu patentowego Wielkiej Brytanii nr 891 776 wynika, że 480 g pentaerytrytu miesza się z 340 g wody i 4 g KOH po czym w temperaturze 100°C dodaje się 580 g tlenu propylenu. Po przereagowaniu składników w 190°C pod próżnią odpędza się wodę i glikole, a do uzyskanego polieteru w temperaturze 100—110°C dodaje się tlenek propylenu do uzyskania produktu o ciężarze cząsteczkowym 450.

Zastosowanie wodorotlenków metali alkalicznych jako katalizatorów procesu poliaddycji prowadzi do otrzymania polieteru zawierającego katalizator stanowiący zanieczyszczenie.

W celu zastosowania tego polieteru do otrzymania pianek poliuretanowych musi on być poddany

2

dodatkowej operacji oczyszczania, co znacznie zwiększa pracochłonność, przedłuża czas procesu, zwiększa zużycie energii, zwiększa straty polieteru, a przede wszystkim zmusza do zainstalowania

5 dodatkowej aparatury oczyszczającej.

Według najnowszych tendencji stosowanych przez firmy przodujące w dziedzinie polieterów bardzo skuteczną drogą otrzymywania polieterów przeznaczonych do produkcji pianek poliuretanowych

10 jest oksyalkilenowanie mieszanin alkoholi wielowodorotlenowych z etanoloaminami spełniającymi równocześnie rolę katalizatorów reakcji.

Znana literatura patentowa nie podaje sposobu

15 otrzymywania polieterów z pentaerytrytu w obecności trójetanoloaminy jako katalizatora.

Z opisu patentowego RFN nr 1 543 305 znany jest sposób otrzymywania polieterów wobec trójetanoloaminy, jednakże jako inicjatory reakcji poliaddycji stosowane są: cukier trzcinowy, α -metyloglikozyd i sorbitol. Inicjatory te stosowane są w ilościach 55—575 części wagowych na 100 części wagowych trójetanoloaminy, a polieteru posiadające

20 liczby hydroksylowe w zakresie 400—600 mają bardzo wysokie lepkości w 25°C rzędu 7—30 tys. cP. Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania polieterów pentaerytrytu, pozbawionego zanieczyszczeń alkalicznych, o niższych lepkościach, mającego istotne zastosowanie do otrzymywania samogasnących pianek poliuretanowych.

30 Istota wynalazku polega na prowadzeniu proce-

su poliaddycji tlenku propylenu z pentaerytrytem w obecności trójetanoloaminy i/lub pozostałości podestylacyjnej trójetanoloamin jako katalizatora reakcji, przy czym pozostałość podestylacyjna posiada następujący skład: 75–85% wagowych trójetanoloaminy, 3–8% wagowych dwuetanoloaminy, 3–8% wagowych monoetanoloaminy, 5–10% wagowych produktów reakcji tlenku etylenu z aminami oraz do 5% substancji smolistych i jest pozostałością kubową pochodzącą z rozdestylowania mieszaniny etanoloamin uzyskaną przez reakcję tlenku etylenu z amoniakiem przy stosunku molowym 5:1 w temperaturze 20–40°C, z której drogą destylacji frakcjonowanej w temperaturze do 180°C i pod zmniejszonym ciśnieniem powyżej 10 mm Hg wydestylowano mono- i dwuetanoloaminę.

Stosowana trójetanoloamina lub pozostałość podestylacyjna reaguje w procesie poliaddycji z tlenkiem propylenu spełniając równocześnie rolę katalizatora dla całego układu.

Sposobem według wynalazku trójetanoloaminę względnie pozostałość podestylacyjną trójetanoloamin miesza się z pentaerytrytem w stosunku molowym od 0,2–10 mola katalizatora na 1 mol pentaerytrytu. Po usunięciu powietrza z mieszaniny, całość podgrzewa się do temperatury 70–120°C i wprowadza tlenek propylenu w ilości takiej, by liczba hydroksylowa otrzymanego polieteru wahała się w zakresie 430–570.

Gdy ilość katalizatora wynosi co najmniej 0,5 mola pentaerytryt miesza się z katalizatorem, otrzymuje zawieszinę do której dozuje się tlenek propylenu. Przy mniejszej ilości katalizatora dla otrzymania zawiesziny pentaerytrytu niezbędne jest wprowadzenie pewnej ilości uprzednio otrzymanego polieteru.

Po ukończeniu dozowania tlenku propylenu mieszaninę reakcyjną wygrzewa się przez dwie godziny w temperaturze procesu. Następnie w celu usunięcia nieprzereagowanego tlenku propylenu schłodzoną do temperatury 70°C mieszaninę przedmucha się azotem. Następnie polieter ozlębia się do temperatury 25°C i znanymi sposobami poddaje procesowi spieniania.

Prowadzenie procesu poliaddycji przy różnych stosunkach molowych trójetanoloaminy i/lub pozostałości podestylacyjnych trójetanoloamin pozwala na otrzymanie polieterów, które bezpośrednio lub też po sporządzeniu odpowiedniej mieszanki polieterowej z innym polieterem stosowane są do otrzymywania pianek poliuretanowych również o podwyższonej odporności termicznej do 140°C.

Prowadzenie reakcji oksypropylenowania w obecności uprzednio uzyskanych polieterów obniża lepkość mieszaniny co ułatwia i poprawia jej mieszanie pozwalając na otrzymanie polieterów o mniejszym rozrzucie ciężarów cząsteczkowych.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się polieter o lepkości do 2,5 tysiąca cP w 25°C, co jest bardzo korzystne ze względu na przetwórstwo tych polieterów na agregatach dwukomponentowych do sztywnych pianek poliuretanowych. Ich niska lepkość w większym stopniu zabezpiecza wymiesza-

nie komponentów do otrzymywania poliuretanów, co w konsekwencji prowadzi do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych o jednorodnej strukturze i własnościach fizyko-mechanicznych.

5 Bliższe wyjaśnienie sposobu według wynalazku przedstawiają przykłady od 1–6.

Przykład I. Do autoklawu ciśnieniowego o pojemności 2 l wprowadza się 150 g trójetanoloaminy i 230 g pentaerytrytu co odpowiada stosunkowi molowemu 0,59:1.

10 Po kilkakrotnym przedmuchiowaniu autoklawu azotem uruchamia się mieszadło i miesza przez 15 minut, po czym mieszaninę podgrzewa się do temperatury 70°C i wprowadza 840 g tlenku propylenu utrzymując temperaturę 70°C i ciśnienie 1,5 atm.

15 Po skończeniu dozowania tlenku propylenu mieszaninę wygrzewa się przez 2 godziny. Następnie w celu usunięcia nieprzereagowanego tlenku propylenu z polieteru o temperaturze 70°C autoklaw przedmucha się azotem przez okres 1 godziny. Otrzymany produkt o barwie ciemno-żółtej schłodzony do temperatury 25°C posiada lepkość 1017 cP oraz liczbę hydroksylową 440,1 mg KOH/g polieteru.

30 100 g otrzymanego polieteru poddano spienianiu mieszając z 1 g oleju silikonowego Silikonu L-520, 0,5 g wody, katalizatorami aminowymi jak 2 g desmorapidu pp oraz 1,8 g desmorapidu pV, 30 g porotwórczego środka, następnie dodaje się 113 g 4,4'-dwiizocyjanianudwufenylometanu, miesza przez 5 sekund i wlewa do formy. Otrzymano piankę o następujących własnościach:

35 gęstość g/cm³ — 0,032
wytrzymałość na ściskanie — kG/cm² — 1,31
wytrzymałość na ścinanie — kG/cm² — 1,42

Przykład II. Do autoklawu ciśnieniowego wprowadza się 60 g pozostałości po destylacji etanoloamin o następującym składzie: 85% wagowych trójetanoloaminy, 5% wagowych etanoloaminy z dwuetanoloaminą, 5% wagowych produktów reakcji tlenku etylenu z aminami oraz 5% wagowych substancji smolistych, 96 g polieteru otrzymanego według przykładu I oraz 240 g pentaerytrytu co odpowiada stosunkowi molowemu katalizatora do pentaerytrytu 0,227:1. Po kilkakrotnym przedmuchiowaniu autoklawu azotem uruchamia się mieszadło i miesza przez 15 minut po czym mieszaninę podgrzewa się do temperatury 70°C i wprowadza 660 g tlenku propylenu utrzymując temperaturę 70°C i ciśnienie 1,5 atmosfery. Mieszaninę podgrzewa się w 70°C przez 2 godziny po czym usuwa resztki nieprzereagowanego tlenku propylenu w sposób jak podano w przykładzie I.

55 Otrzymano 102,4 g polieteru o liczbie hydroksylowej 498 mg KOH/g polieteru i lepkości w 25°C 2085 cP.

60 100 g otrzymanego polieteru poddano spienianiu mieszając z 1 g oleju silikonowego L-520 katalizatorami aminowymi jak 1,5 g desmorapidu pp i 0,6 g desmorapidu pV, 30 g trójchlorofluorometanu oraz 120 g 4,4'-dwiizocyjanianudwufenylometanu. Mieszano, przy czym czas kremowania wy-

nosił 16 sekund, a czas wzrostu pianki 60 sekund. Otrzymana pianka poliuretanowa posiada następujące własności:

gęstość g/cm ³	— 0,033
wytrzymałość na ściskanie kG/cm ²	— 2,1
wytrzymałość na ścinanie kG/cm ²	— 1,45

Przykład III. Do autoklawu ciśnieniowego wprowadza się 150 g trójetanoloaminy i 13,6 g pentaerytrytu co odpowiada stosunkowi molowemu 10:1. Po kilkakrotnym przedmuchaniu autoklawu azotem uruchamia się mieszadło i miesza przez 15 minut po czym mieszaninę podgrzewa się do temperatury 120°C i wprowadza 260 g tlenku propylenu przy ciśnieniu 5 atn. Dalej mieszaninę wygrzewa się przez 3 godziny w 110°C po czym usuwa resztki nieprzereagowanego tlenku propylenu w sposób jak podano w przykładzie I.

Otrzymano 400 g polieteru barwy ciemnożółtej o lepkości 410 cP w 25°C oraz liczbie hydroksylowej wynoszącej 490 mg KOH/g polieteru. Tak otrzymany polieter stosowano w mieszance polieterowej, którą spieniano celem otrzymania pianki poliuretanowej. 12 g polieteru zmieszano z 40 g oksypropylenowanej gliceryny o ciężarze cząsteczkowym 400 oraz 50 g oksypropylenowanym kwasem fosforowym o ciężarze cząsteczkowym 450, 1,0 g oleju silikonowego, 4 g glikolu etylenowego, 0,5 g wody, 1,2 g desmorapidu pp, 20 g tróchlorofluorometanu oraz 120 g 4,4'dwuwizocyjanianudwufenylometanu. Mieszano przez 5 sekund i wlewano do formy, przy czym czas kremowania wynosił 18 sekund, a czas wzrostu pianki 65 sekund. Otrzymana pianka posiadała następujące własności:

gęstość kG/m ³	— 40
wytrzymałość na ściskanie kG/cm ²	— 2,1
wytrzymałość na ścinanie kG/cm ²	— 2,3

samogasnąca według ASTM 1692

Przykład IV. Do autoklawu ciśnieniowego wprowadza się 150 g trójetanoloaminy i 27,2 g pentaerytrytu co odpowiada stosunkowi molowemu 5:1. Po kilkakrotnym przedmuchaniu autoklawu azotem miesza się przez 15 minut, po czym mieszaninę podgrzewa się do temperatury 90°C i wprowadza 352 g tlenku propylenu przy ciśnieniu 5 atmosfer.

Dalej mieszaninę wygrzewa się przez 2 godziny w temperaturze 90°C, po czym usuwa resztki nieprzereagowanego tlenku propylenu, jak podano w przykładzie I.

Otrzymano 519 g polieteru barwy ciemno-żółtej o lepkości 480 cP oraz liczbie hydroksylowej 440 mg KOH/g polieteru. Tak otrzymany polieter stosowano w mieszance polieterowej, którą spieniano celem otrzymania pianki poliuretanowej.

13 g polieteru zmieszano z 40 g oksypropylenowanej gliceryny o ciężarze cząsteczkowym 400 oraz oksypropylenowanym kwasem fosforowym o ciężarze cząsteczkowym 450, z 1,0 g oleju silikonowego, z 0,5 g wody, z 1,5 g desmorapidu pp, 5,0 g tróchlorofluorometanu dodaje 110 g 4,4'dwuwizocyjanianudwufenylometanu, miesza przez 5 sekund i wlewa do formy, przy czym czas kremowania wynosił 17 sekund, a czas wzrostu pianki 50 se-

kund. Otrzymano piankę o następujących własnościach:

gęstość	— 80 kG/m ³
wytrzymałość na ściskanie	— 7,6 kG/cm ²
wytrzymałość na ścinanie	— 8,2 kG/cm ²

samogasnąca według ASTM 160,2

Przykład V. Do autoklawu ciśnieniowego wprowadza się 150 g pozostałości podestylacyjnej etanoloamin o składzie: 80% wagowych trójetanoloaminy, 10% wagowych etanoloaminy i dwuetanoloaminy, 5% wagowych produktów reakcji tlenku etylenu z aminami oraz 5% wagowych substancji smolistych oraz 230 g pentaerytrytu co odpowiada stosunkowi molowemu katalizatora do pentaerytrytu 0,59:1. Po kilkakrotnym przedmuchaniu autoklawu azotem uruchamia się mieszadło i miesza przez 15 minut, po czym mieszaninę podgrzewa się do temperatury 70°C i wprowadza 860 g tlenku propylenu utrzymując temperaturę 70°C i ciśnienie 1,5 atmosfery. Mieszaninę podgrzewa się w temperaturze 70°C przez 2 godziny, po czym usuwa resztki nieprzereagowanego tlenku propylenu w sposób jak podano w przykładzie I. Otrzymano 1210 g polieteru o liczbie hydroksylowej 444,1 mg KOH/g polieteru i lepkości w 25°C 1194 cP.

100 g otrzymanego polieteru poddano spienianiu mieszając z 1 g oleju silikonowego L-520, katalizatorami aminowymi jak 0,5 g desmorapidu pp i 0,5 g desmorapidu pV, 30 g tróchlorofluorometanu oraz 105 g 4,4'dwuwizocyjanianudwufenylometanu. Zmieszano, przy czym czas kremowania wynosił 19 sekund, a czas wzrostu pianki 100 sekund. Otrzymana pianka poliuretanowa posiada następujące własności:

gęstość	— 0,032 g/cm ³
wytrzymałość na ściskanie	— 1,72 kG/cm ²
wytrzymałość na ścinanie	— 1,42 kG/cm ²

Przykład VI. Do autoklawu ciśnieniowego wprowadza się 75 g trójetanoloaminy oraz 75 g pozostałości podestylacyjnej o składzie: 80% wagowych trójetanoloaminy, 10% wagowych etanoloaminy i dwuetanoloaminy, 5% wagowych produktów reakcji tlenku etylenu z aminami oraz 5% wagowych substancji smolistych i dodaje się 136 g pentaerytrytu, co odpowiada stosunkowi molowemu katalizatora do pentaerytrytu 1:1.

Po kilkakrotnym przedmuchaniu autoklawu azotem uruchamia się mieszadło i miesza przez 15 minut, po czym mieszaninę podgrzewa się do temperatury 80°C i wprowadza 620 g tlenku propylenu utrzymując temperaturę 80°C i ciśnienie 1,7 atn. Po skończeniu dozowania tlenku propylenu mieszaninę wygrzewa się przez 2 godziny, po czym usuwa resztki nieprzereagowanego tlenku propylenu w sposób jak podano w przykładzie I. Otrzymano 820 g polieteru o liczbie hydroksylowej 452 mg KOH/g, o barwie ciemnożółtej, który po schłodzeniu do temperatury 25°C posiadał lepkość 1120 cP.

100 g otrzymanego polieteru poddano spienianiu mieszając z 1 g oleju silikonowego Silikonu L-520, 0,5 g wody katalizatorami aminowymi, jak 2 g desmorapidu pp oraz 1,8 g desmorapidu pV, 30 g środka porotwórczego, następnie dodaje się 113 g

7

4,4'-dwuizocyjanianudwufenylometanu, miesza, przy czym czas wzrostu pianki wynosił 70 sekund, a czas kremowania 18 sekund. Otrzymana pianka poliuretanowa posiada następujące własności:

gęstość	— 0,033 g/cm ³
wytrzymałość na ściskanie	— 2,1 kG/cm ²
wytrzymałość na ścinanie	— 1,45 kG/cm ²

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania polieterów pentaerytrytowych z tlenku propylenu i pentaerytrytu w obecności katalizatorów oraz w podwyższonej tempe-

8

raturze, **znamienny tym**, że poliaddycję tlenku propylenu z pentaerytrytem prowadzi się w obecności trójetanoloaminy i/lub pozostałości podestylacyjnej trójetanoloamin o składzie 75—85% wagowych trójetanoloaminy, 3—8% wagowych dwuetanoloaminy, 3—8% wagowych monoetanoloaminy, 5—10% wagowych produktów reakcji tlenku etylenu z aminami oraz do 5% wagowych substancji smolistych, w temperaturze 60—120°C, przy czym stosunek trójetanoloaminy, pozostałości podestylacyjnej trójetanoloamin względnie ich mieszaniny do pentaerytrytu wynosi 0,22 mola — 10 moli na mol pentaerytrytu.