

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

95683

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 17.06.74 (P. 171983)

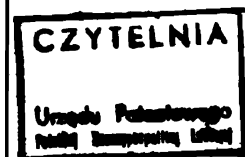
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.01.76

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1978

MKP C08g 23/02

Int. Cl.² C08G 65/02



Twórcy wynalazku: Marianna Lisiak-Spadko, Zofia Kubica, Jerzy Wojciechowski, Roland Hentsch, Krystian Weber, Wojciech Zagórski, Irena Hetper

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

Sposób wytwarzania alifatycznych polieterów aminowych

1

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

Alifatyczne polietera aminowe otrzymuje się głównie przez oksyalkilenowanie etanoloamin, etylenodwuaminy, izopropanoloaminy. Reakcje powyższe prowadzone są przy niskim stopniu oksyalkilenowania dzięki katalitycznemu działaniu aminy — bez udziału katalizatora z zewnątrz a przy użyciu tlenku alkilenu w ilości powyżej 1 mola (1 czynny wodór aminy alifatycznej — przy użyciu katalizatorów alkalicznych takich jak NaOH, KOH, metanolan sodu (Encyclopedia Polymer Science and Technology t. XI). Oksypropylenowanie czystej trójetanoloaminy opisane jest w opisach patentowych holenderskich nr nr 6.606.888 i 6.606.898.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych nr 3.655.588 opisano sposób otrzymywania polieterów przez reakcję mieszaniny zawierającej mono, dwu- i trójetanoloaminę z tlenkami alkilenowymi zawierającymi 3—4 atomy węgla. Reakcję oksyalkilenowania według powyższego sposobu prowadzi się w temperaturze 220—240 °F, pod ciśnieniem 40 psig i przy użyciu jako katalizatora 50% wodnego roztworu NaOH. Po zakończeniu reakcji katalizator zobojętnia się za pomocą roztworu H_3PO_4 , polietera odwadnia się a następnie wytrąconą sól sączy. Użyte polietera posiadają liczby hydroksylowe w zakresie 450—550 mg KOH/g i dla przykładu polie-

2

ter o liczbie hydroksylowej = 498 posiada lepkość 400 cP. Według cytowanego opisu patentowego stosunki molowe tlenku propyleny do poszczególnych etanoloamin wynoszą: 2,7—3,9 mola tlenku na 1 mol trójetanoloaminy, 3,5—4,6 mola tlenku na 1 mol dwuetanoloaminy oraz 4,2—5,4 mola tlenku na 1 mol monoetanolaminy.

Poliole aminowe tak otrzymane poddawane są następnie reakcjom z poliizocjanianami posiadającymi funkcyjność 2,1—2,6, przy czym używany jest surowy metylenodwufenylo 4 4'-diizocjanian oraz surowy toluilenodwuiizocjanian zawierający do 15% polimerycznych poliizocjanianów. Proces spieniania prowadzony jest przy użyciu jako czynników spieniających: chlorofluorowęglowodoru (15% wagowych) oraz wody której stosuje się najkorzystniej 4—9% wagowych, przy użyciu 0,1—3 części wagowych silikonów działających jako substancje powierzchniowo czynne i katalizatorów aminowych takich jak tetrametylenodwuamina, tetrametyloguanidyna dodawanych w ilościach 0,05—5% wagowych.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania polieterów aminowych bardziej reaktywnych w stosunku do poliizocjanianów niż polietera znane z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3.655.588.

Sposób według wynalazku polega na oksypropylenowaniu mieszaniny o następującym składzie: 75—85% wagowych trójetanolaminy, 3—8% wago-

wych monoetanoloaminy, 5–10% wagowych produktów reakcji tlenku etylenu z aminami oraz do 5% wagowych substancji smolistych, która jest pozostałością kubową pochodzącą z rozdostylowania mieszaniny etanoloamin uzyskanej przez reakcję tlenku etylenu z amoniakiem przy stosunku molarowym 5:1 w temperaturze 20–40 °C, z której drogą destylacji frakcjonowanej w temperaturze do 180 °C i pod zmniejszonym ciśnieniem poniżej 10 mm Hg wydestylowano mono- i dwuetanoloaminę.

Wyższa reaktywność w stosunku do izocjanianów polieterów otrzymanych według wynalazku w porównaniu z polieterami uzyskanymi przez reakcję tlenku propylenu z mieszaniną etanoloamin jest wynikiem zawartości w tych polieterach I-rzędowych grup OH pochodzących od produktów tlenku etylenu z aminami i pozwala na prowadzenie procesu spieniania bez stosowania katalizatorów aminowych.

Sposobem według wynalazku polietera aminowego o ciężarach cząsteczkowych od 300–600 otrzymuje się przez poliaddycję tlenków alkilenowych do pozostałości destylacyjnej etanoloaminy zawierającej część trójetanoloaminy, niewielkiej ilości mono- i dwuetanoloamin oraz niewielkie ilości produktów poliaddycji tlenku etylenu do tych amin.

Proces poliaddycji tlenków alkilenowych korzystnie tlenku propylenu prowadzi się w temperaturze 80–140 °C pod ciśnieniem 2–4 atmosfer. Polietera o ciężarach cząsteczkowych do 400 otrzymuje się bezkatalitycznie, natomiast polietera o ciężarach cząsteczkowych powyżej 400 otrzymuje się przy użyciu katalizatorów III rzędowych amin lub KOH, NaOH.

W przypadku stosowania KOH lub NaOH katalizatory te usuwa się przez zobojętnienie H_3PO_4 i filtrację soli, pozostałe polietera oczyszczania nie wymagają.

Dzięki obecności w polieterach otrzymanych według wynalazku produktów poliaddycji tlenku etylenu do amin zawartych w substratach, polietera te posiadają mniejszy zakres lepkości niż polietera uzyskane przez oksypropylenowanie mieszaniny etanoloamin co wpływa korzystnie na przebieg procesu spieniania, gdyż łatwiejsza jest mieszalność składników reagujących. Proces spieniania polieterów otrzymanych według wynalazku można ponadto prowadzić przy zastosowaniu zmniejszonej ilości silikonu, gdyż produkty poliaddycji tlenku etylenu do amin posiadają własności powierzchniowo-czynne.

Sposób otrzymywania polieterów według wynalazku pozwala na zagospodarowanie bezużytecznej dotychczas pozostałości podestylacyjnej etanoloamin.

Z polieterów otrzymanych sposobem według wynalazku otrzymuje się pianki poliuretanowe o właściwościach pozwalających na zastosowanie ich jako materiałów izolacyjnych.

Polietera te wykazują dzięki obecności azotu katalityczne działanie w procesie spieniania co prowadzi do obniżenia ilości stosowanych katalizatorów oraz obniżenia kosztów wytwarzania pianek poliuretanowych. Dodatek polieterów otrzymanych

sposobem według wynalazku do polieterów na bazie pentaerytrytu, gliceryny, sacharozy, oksyetylenowanych żywic fenolowo-formaldehydowych obniża koszt uzyskanych mieszanek polieterowych.

5 Przykład I. Do autoklawu o pojemności 2 l zaopatrzonego w mieszadło, manometr, termometr wprowadzono 675 g (4,5 mola) pozostałości destylacyjnej o składzie 80% wagowych trójetanoloaminy, 5% wagowych dwuetanoloaminy, 3% wagowych monometanoloaminy, 8% wagowych produktów reakcji tlenku etylenu z aminami oraz 4% wagowych substancji smolistych.

Reaktor przepłukano azotem i w temperaturze 110–120 °C dozowano pod ciśnieniem 2–4 at 750 g (13 moli) tlenku propylenu. Czas dozowania wynosił 2 godziny a następnie przez 1 godzinę wygrzewano produkt w temperaturze reakcji przy ciągłym mieszaniu po czym reaktor przepłukano azotem dla usunięcia resztek nieprzereagowanego tlenku propylenu. Otrzymano 1429 g polietera o następującej charakterystyce:

$$\begin{aligned} L_{OH} &= 598 \text{ mg KOH/g} & L_{alk} &= 1.1 \text{ mg KOH/g} \\ pH &= 12,1 \\ d_{25}^{\circ C} &= 1.054 \text{ g/cm}^3 & \eta_{25}^{\circ C} &= 305 \text{ cP} \end{aligned}$$

Do 25 części wagowych otrzymanego w przykładzie polietera dodano 75 części wagowych oksypropylenowanego pentaerytrytu o ciężarze cząsteczkowym około 500, 2 g wody, 1 g silikonu, L = 520, 0,2 g oktonianu cyny. Próbkę po wymieszaniu spieniono używając 153 g p p'dwuzocjanianodwufenylometanu oraz 15 g freonu. Czas kremowania mieszaniny wynosił 10 sekund, czas wzrostu pianki 55 sekund. Pianka posiadała następujące własności:

$$\begin{aligned} \text{gęstość pozorna} &= 0,038 \text{ g/cm}^3 \\ \text{wytrzymałość na ściskanie} &= 2 \text{ kG/cm}^2 \\ \text{wytrzymałość na ścinanie} &= 1,6 \text{ kG/cm}^2 \\ \text{chłonność wody po 24 godz.} &= 1,38\% \text{ obj.} \end{aligned}$$

40 Przykład II. Do autoklawu jak w przykładzie I wprowadzono 300 g (2 mole) pozostałości destylacyjnej o składzie 81% wagowych trójetanoloaminy, 4% wagowych dwuetanoloaminy, 4% wagowych monometanoloaminy, 7% wagowych produktów reakcji tlenku etylenu z aminami oraz 4% wagowych substancji smolistych i 8 g trójetanoloaminy. Reaktor przepłukano azotem i w temperaturze 100–110 °C wdozowano pod ciśnieniem 460 g (8 moli) tlenku propylenu. Czas dozowania tlenku wynosił 1,5 godziny, produkt następnie wygrzewano przez 1 godzinę w temperaturze reakcji przy ciągłym mieszaniu, po czym reaktor przepłukano azotem w celu usunięcia nieprzereagowanego tlenku propylenu. Otrzymano 760 g polietera o następującej charakterystyce:

$$\begin{aligned} L_{OH} &= 558 \text{ mg KOH/g} & L_{alk} &= 0,12 \text{ mg KOH/g} \\ pH &= 11,7 \\ d_{25}^{\circ C} &= 1,048 \text{ g/cm}^3 & \eta_{25}^{\circ C} &= 320,8 \text{ cP} \end{aligned}$$

Do 20 części wagowych otrzymanego w przykładzie polietera dodano 80 części wagowych etoksyloowanej żywicy fenolowo-formaldehydowej o liczbie hydroksylowej 216, 2 g wody, 1 g silikonu L-520,

0,01 g oktonianu cyny. Próbkę po wymieszaniu spieniono używając 100 g p'dwuizocjanianodwufenylometanu oraz 15 g freonu. Czas kremowania mieszaniny wynosił 10 sekund, czas wzrostu pianki 57 sekund. Pianka posiadała następujące własności:

gęstość pozorna	0,031 g/cm ³
wytrzymałość na ściskanie	1,4 kG/cm ²
wytrzymałość na ścinanie	1,5 kG/cm ²
chłonność wody po 24 godzinach	1,59% obj.

Przykład III. Do autoklawu jak w przykładzie I wprowadzono 300 g (2 mole) pozostałości destylacyjnej o składzie 75% wagowych trójetanolaminy, 6% wagowych dwuetanolaminy, 5% wagowych monometanolaminy, 9% wagowych produktów reakcji tlenku etylenu z aminami oraz 5% wagowych substancji smolistych, i 0,8 g KOH. Reaktor przepłukano azotem i w temperaturze 100—130°C wdozowano 540 g (9,3 mola) tlenku propylenu. Czas dozowania tlenku wynosił 1,5 godziny, produkt następnie wygrzano przez 1 godzinę w temperaturze reakcji przy ciągłym mieszaniu po czym reaktor przepłukano azotem. Otrzymano 800 g produktu, który następnie oczyszczono od katalizatora przez zubożenie 1 g 85% H₃PO₄ i odsączenie soli po uprzednim oddestylowaniu wody. Uzyskano polieter o następującej charakterystyce:

$$L_{OH} = 434,4 \text{ mg KOH/g} \quad L_{kw} = 0,32 \text{ mg KOH/g}$$

$$pH = 11$$

$$d_{25}^{\circ C} = 1,054 \text{ g/cm}^3 \quad \eta_{25}^{\circ C} = 258,2 \text{ cP}$$

Do 70 części wagowych otrzymanego w przykładzie polieteru dodano 30 części oksypropylenowego pentaerytrytu o liczbie hydroksylowej 477, 2 g wody, 1 g silikonu L-520, 0,25 g oktonianu cy-

ny. Próbkę po wymieszaniu spieniono używając 139 g p'dwuizocjanianodwufenylometanu oraz 15 g freonu. Czas kremowania mieszaniny wynosił 15 sekund, czas wzrostu pianki 72 sekundy. Pianka posiadała następujące własności:

gęstość pozorna	0,035 g/cm ³
wytrzymałość na ściskanie	1,8 kG/cm ²
wytrzymałość na ścinanie	1,4 kG/cm ²
chłonność wody po 24 godzinach	1,75% obj.

Zastrzeżenia patentowe

Sposób wytwarzania alifatycznych polieterów aminowych przez poliaddycję tlenku propylenu do mieszaniny etanolamin w podwyższonej temperaturze w obecności katalizatorów alkalicznych lub bez ich udziału, **znamienny tym**, że 1 część wagową pozostałości podestylacyjnej etanolamin poddaje się w temperaturze 80—140°C pod ciśnieniem 2—4 atmosfer bezkatalitycznie lub przy użyciu katalizatorów III rzędowych amin, KOH lub NaOH reakcji z 1—2 częściami wagowymi tlenku propylenu, przy czym pozostałość podestylacyjna etanolamin zawiera w swym składzie: 75—85% trójetanolaminy, 3—8% dwuetanolaminy, 3—8% monoetanolaminy, 5—10% produktów reakcji tlenku etylenu z aminami, do 5% substancji smolistych i jest pozostałością kubową z rozdestylowania mieszaniny etanolamin uzyskanej 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 poniżej 10 mm Hg wydestylowano mono- i dwuetanolaminę.