



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 10.10.75 (P. 183930)

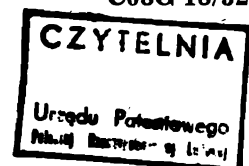
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 23.10.76

Opis patentowy opublikowano: 15.07.1978

MKP C07c 35/00
C08g 22/16

Int. Cl.² C07C 35/00
C08G 18/32



Twórcy wynalazku: Jędrzej Kielkiewicz, Zbigniew K. Brzozowski,
Kazimierz Jacak, Zenon Muranty, Andrzej Lebek

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania niskolepkich polioli

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania niskolepkich polioli przeznaczonych do otrzymywania termo- i chemoodpornych pianek poliuretanowych.

Znane jest stosowanie wielofunkcyjnych polioli, stanowiących produkty katalitycznej hydrolizy żywic epoksydowych, ale w dotychczasowych sposobach otrzymywania tych polioli reakcję hydrolizy prowadzi się w środowisku zasadowym i pod ciśnieniem normalnym. Sposoby te są jednak mało ekonomiczne ze względu na niską wydajność procesu hydrolizy rzędu 30—50%, co przejawia się dużą zawartością grup epoksydowych w uzyskiwanym produkcie oraz niezadowalającą lepkością.

Brak wymaganej czystości otrzymywanego polioliu oraz jego duża lepkość powodują, że otrzymywane w oparciu o te poliiole pianki poliuretanowe wykazują niską odporność termiczną i chemiczną, a także niezadowalające własności mechaniczne, wykluczające często możliwość ich stosowania jako materiału konstrukcyjnego.

Stwierdzono, że niskolepkie poliiole można otrzymać z wysoką wydajnością i o pożądanym stopniu czystości, jeżeli reakcja hydrolizy żywicy epoksydowej będzie przebiegać w warunkach podwyższonego ciśnienia, w obecności kwaśnych katalizatorów, w środowisku rozpuszczalników organicznych.

Sposób wytwarzania niskolepkich polioli według

2

wynalazku polega na prowadzeniu reakcji hydrolizy niskocząsteczkowych żywic epoksydowych w atmosferze gazu obojętnego, pod ciśnieniem 2—50 atm. w środowisku organicznych rozpuszczalników i w obecności wodnych roztworów kwasów, jako katalizatorów, dodawanych w ilości 0,1—3,0 części wagowych kwasu w stosunku do ciężaru żywicy epoksydowej. Proces hydrolizy prowadzi się w temperaturze 50—200°C w ciągu 1—10 godz. i uzyskany produkt miesza się ewentualnie z innymi znanymi niskolepkimi polioli.

Jak katalizatory procesu hydrolizy według wynalazku stosuje się korzystnie wodne roztwory kwasu siarkowego, kwasu chlorowodorowego, kwasu sulfonowego lub kwasu szczawiowego.

W sposobie według wynalazku jako niskocząsteczkowe żywice epoksydowe stosuje się korzystnie etery dwuglicydowe dianu lub chlorobisfenoli, lub chlorowanego albo bromowanego dianu, a także niskocząsteczkowe żywice epoksydowe otrzymane z wymienionych bisfenoli, o ciężarze cząsteczkowym rzędu 400—1000.

Korzystną żywicą epoksydową jest na przykład niskocząsteczkowa dianowa żywica epoksydowa o nazwie handlowej Epidian 5.

Jako rozpuszczalniki organiczne według wynalazku stosuje się także rozpuszczalniki, które nie wchodzi w reakcję ani z grupami epoksydowymi żywicy, ani z grupami hydroksylowymi otrzymywanego polioliu. Do takich rozpuszczalników orga-

nicznych należą przede wszystkim węglowodory aromatyczne, na przykład toluen i ksylen, ketony, na przykład aceton i metyloetyloketon, glikole, na przykład glikol etylenowy i inne lub ich mieszaniny. Według wynalazku ilość rozpuszczalnika stosowanego w procesie hydrolizy wynosi 30–300 części wagowych na 100 części wagowych żywicy. Rozpuszczalnik ten po zakończeniu reakcji hydrolizy i oddzieleniu od fazy wodnej oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem.

Sposobem według wynalazku osiąga się bardzo wysoki stopień hydrolizy grup epoksydowych, rzędu 98,5–100%, dzięki czemu uzyskane poliole charakteryzują się dużą czystością, zapewniającą ich przydatność do przemysłowego wykorzystania przy wytwarzaniu chemo- i termoodpornych pianek poliuretanowych o polepszonych właściwościach mechanicznych.

Sposób według wynalazku jest bliżej wyjaśniony w następujących przykładach wykonania.

Przykład I. 750 g ciekłej żywicy epoksydowej o nazwie handlowej Epidian 5 rozpuszcza się w takiej samej ilości metyloetyloketonu. Do otrzymanego roztworu dodaje się 750 g 1% wodnego roztworu kwasu siarkowego i otrzymaną mieszaninę umieszcza się w autoklawie. Po zamknięciu autoklawu i trzykrotnym przepłukaniu azotem ustala się ciśnienie początkowe procesu hydrolizy na 7 atm. Następnie po uruchomieniu mieszadła całość ogrzewa się do temperatury 185°C. Hydrolizę prowadzi się w ciągu 5 godzin, utrzymując temperaturę na stałym poziomie 185°C, przy ciśnieniu 30–40 atm.

Po zakończeniu reakcji autoklaw schładza się do temperatury nie wyżej niż 95°C i po zredukowaniu ciśnienia, mieszaninę przenosi do rozdzielacza. Po usunięciu górnej warstwy wodnej i kilkakrotnym przemyciu wodą fazy organicznej, aż do uzyskania odczynu obojętnego, pozostałość umieszcza się w dwulitrowej kolbie destylacyjnej i oddestylowuje wodę i metyloetyloketon. Otrzymuje się 805 g polioliu, co stanowi wydajność reakcji 98%. Zawartość grup hydroksylowych w produkcie końcowym wynosi 1,350 cmol/g, a zatem stopień hydrolizy grup epoksydowych wynosi 98,8%.

Otrzymany polioliol posiada temperaturę mięknienia 75°C. Temperatura rozkładu polioliu wynosi 232°C według oznaczeń metodą derywatograficzną, co pozwala wykorzystać ten produkt do wytwarzania konstrukcyjnych pianek poliuretanowych.

Przykład II. Postępuje się identycznie jak w przykładzie I, z tym, że zamiast 1% roztworu kwasu siarkowego stosuje się 3% kwas szczawowy, a proces hydrolizy prowadzi się przy ciśnieniu początkowym 15 atm. Otrzymuje się 790 g produktu, co stanowi wydajność 96%. Zawartość grup hydroksylowych w produkcie końcowym wynosi 1,355 cmol/g, a zatem uzyskuje się wysoki, niemal 100% stopień hydrolizy grup epoksydowych.

Przykład III. 700 g eteru dwuglicydowego bromowanego dianu rozpuszcza się w 1000 g toluenu, a następnie miesza z 1000 g 2,5% wodnego roztworu kwasu solnego. Po umieszczeniu mieszaniny w autoklawie i przepłukaniu wolnej przestrzeni reaktora azotem, całość ogrzewa się do

temperatury 160°C, prowadząc proces hydrolizy pod ciśnieniem 25 atm. pod poduszką azotu.

Reakcję prowadzi się w ciągu 2 godzin, po czym autoklaw schładza się do temperatury otoczenia, redukuje ciśnienie i po otwarciu autoklawu mieszaninę poreakcyjną umieszcza w rozdzielaczu. Po oddzieleniu fazy organicznej od fazy nieorganicznej i oddestylowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem wody i toluenu, otrzymuje się 650 g hydrolizatu eteru bisglicydowego bromowanego dianu.

Produkt posiada wysoki stopień czystości, wysoką odporność termiczną i odznacza się własnościami samogasnącymi. Dzięki tym własnościom może być z powodzeniem stosowany do produkcji pianek poliuretanowych o specjalnym zastosowaniu.

Przykład IV. Postępuje się identycznie jak w przykładzie III, z tym, że proces hydrolizy prowadzi się w temperaturze 100°C, przy ciśnieniu 50 atm., w ciągu 10 godzin. Otrzymuje się 701 g polioliu, co stanowi wydajność reakcji 90%. Produkt posiada wysoki stopień czystości oraz wysoką odporność termiczną.

Przykład V. Postępuje się identycznie jak w przykładzie III, z tym, że jako katalizator procesu hydrolizy eteru dwuglicydowego bromowanego dianu stosuje się 600 g 0,5% wodnego roztworu kwasu szczawowego. Po zakończeniu reakcji i schłodzeniu autoklawu oraz redukcji ciśnienia, mieszaninę poreakcyjną przenosi się do kolby destylacyjnej i w warunkach podciśnienia destyluje w temperaturze 180°C. Przy tej temperaturze kwas szczawowy rozkłada się, a lotne składniki rozkładu przechodzą do destylatu.

Uzyskuje się 740 g hydrolizatu, co stanowi wydajność reakcji 95%. Zawartość grup hydroksylowych w produkcie wynosi 1,340 cmol/g. Otrzymany polioliol posiada temperaturę mięknienia 88°C.

Przykład VI. 1000 g niskocząsteczkowej żywicy epoksydowej o nazwie handlowej Epidian 5 rozpuszcza się w 1200 g mieszaniny toluenu z glikolem dwuetylenowym, po czym do roztworu dodaje się 750 g 2% wodnego roztworu kwasu siarkowego. Całość umieszcza się w autoklawie i po kilkakrotnym przepłukaniu azotem, ustala się ciśnienie początkowe procesu hydrolizy na 10 atm. Po uruchomieniu mieszadła całość ogrzewa się do temperatury 100°C. Hydrolizę prowadzi się przy ciśnieniu 18 atm. w ciągu 4 godzin. Po zakończeniu reakcji i zredukowaniu ciśnienia w autoklawie, oddziela się fazę organiczną od fazy wodnej i oddestylowuje rozpuszczalnik.

Otrzymuje się 1100 g polioliu o temperaturze mięknienia 70°C. W celu obniżenia lepkości, 100 g otrzymanego polioliu miesza się z 2000 g niskolepkiego polioliu o nazwie handlowej Bypolet produkowanego w Zakładach ZACHEM w Bydgoszczy. Rozcieńczony w tych warunkach polioliol posiada lepkość 3000 cP w temperaturze pokojowej.

Przykład VII. Postępuje się identycznie jak w przykładzie VI, z tym, że zamiast polioliu o nazwie Bypolet stosuje się jako środek zmniejszający lepkość polioliol o nazwie handlowej Desmophen

5900 produkcji firmy Bayer. Otrzymana mieszanina polioli posiada lepkość 2800 cP w temperaturze pokojowej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania niskolepkich polioli na drodze reakcji hydrolizy żywic epoksydowych, **znamienny tym**, że hydrolizie poddaje się niskoczą-

steczkowe żywice epoksydowe i reakcję prowadzi się pod ciśnieniem 2—50 atm. w atmosferze gazu obojętnego, w środowisku rozpuszczalników organicznych, w obecności wodnych roztworów kwasów w ilości 0,1—3,0 części wagowych kwasu w stosunku do żywicy epoksydowej, w temperaturze 50—200°C, w ciągu 1—10 godz. i uzyskany produkt miesza się ewentualnie z innymi znanymi niskolepkimi poliolami.