

2

Eg. SŁUŻBOWY

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

70 057

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 39b⁵, 17/003

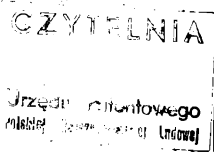
Zgłoszono: 28.12.1970 (P. 145275)

Pierwszeństwo: _____

MKP C08g 17/003

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1974



Twórcy wynalazku: Ryszard Ostrowski, Piotr Penczek
Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa
(Polska)

Sposób wytwarzania poliestrów nasyconych do wyrobu poliuretanów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania liniowych i rozgałęzionych poliestrów nasyconych do wyrobu poliuretanów.

Poliestry nasycone do wyrobu poliuretanów wytwarza się znanymi sposobami przez ogrzewanie kwasów dwukarboksylowych z alkoholami dwuwodorotlenowymi; w celu uzyskania produktów rozgałęzionych. Jako składniki wyjściowe stosuje się także kwasy trójkarboksylowe oraz alkohole trójwodorotlenowe i czterowodorotlenowe. Kwasy dwukarboksylowe i trójkarboksylowe można przy tym stosować w postaci wolnych kwasów, bezwodników lub estrów. Wytwarzanie poliestrów polega w znanych sposobach na ogrzewaniu z oddestylowaniem wody powstającej w wyniku estryfikacji. Stosuje się nadmiar molowy składników alkoholowych w stosunku do składników kwasowych w celu uzyskania poliestrów, zawierających jako grupy końcowe przeważnie grupy alkoholowe.

W niektórych spośród znanych sposobów cząsteczki poliestrów składają się głównie z reszt hydroksykwasu, co uzyskuje się przez ogrzewanie laktonu, zwłaszcza δ -walerolaktonu lub ϵ -kaprolaktonu, z niewielką ilością alkoholu dwuwodorotlenowego, trójwodorotlenowego lub czterowodorotlenowego.

W znanych sposobach wytwarzania liniowych i rozgałęzionych poliestrów nasyconych do wyrobu poliuretanów wszystkie składniki wyjściowe wprowadza się od początku do mieszaniny reakcyjnej, tak że sposoby te mają charakter jednoetapowy.

Obecnie stwierdzono, że liniowe i rozgałęzione poliestry nasycone do wyrobu poliuretanów, pozwalające na uzyskanie poliuretanów o ulepszonych właściwościach wytrzymałościowych można wytwarzać w sposób, charakteryzujący się tym, że politereftalan etylenu ogrzewa się w temperaturze 120–260°C z nasyconymi alkoholami dwuwodorotlenowymi i/lub trójwodorotlenowymi i/lub czterowodorotlenowymi i/lub z nasyconymi kwasami dwukarboksylowymi i/lub trójkarboksylowymi, przy czym kwasy te można także stosować w postaci bezwodników kwasowych lub estrów i/lub z nasyconym hydroksykwasem, który można także stosować w postaci laktonu i/lub z nasyconym liniowym lub rozgałęzionym poliestrem uzyskanym z wymienionych alkoholi i kwasów lub hydroksykwasu, przy czym w skład wymienionych składników musi wchodzić politereftalan etylenu wraz z co

najmniej jednym składnikiem alkoholowym i z co najmniej jednym składnikiem kwasowym lub z co najmniej jednym hydrokwasem, w szczególnym przypadku częściowo lub całkowicie w postaci poliestru uzyskanego z tych składników alkoholowych i kwasowych lub z hydroksykwasu, a poszczególne składniki wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej łącznie lub kolejno w różnych stadiach ogrzewania.

Jako przykłady mieszanin reakcyjnych stosowanych w sposobie według wynalazku można podać: politereftalan etylenu z glikolem i kwasem dwukarboksylowym; politereftalan etylenu z glikolem i ϵ -kaprolaktonem; politereftalan etylenu z glikolem i poliestrem nasyconym; politereftalan etylenu z liniowym lub rozgałęzionym poliestrem nasyconym; politereftalan etylenu z glikolem, trójmetylolopropanem i kwasem adypinowym.

Jako politereftalan etylenu stosuje się wielkocząsteczkowy polimer, którego średni ciężar cząsteczkowy wynosi korzystnie 5000–25 000. Najkorzystniej stosuje się odpady z produkcji włókien, folii lub tworzywa termoplastycznego przeznaczonego do formowania kształtek, np. nieudane szarże o ciężarze cząsteczkowym nie odpowiadającym wymaganiom do dalszego przerobu, odpady z zawartością zanieczyszczeń mechanicznych, które to zanieczyszczenia można następnie usunąć przez filtrację z gotowego poliestru według wynalazku, odpady z przędzenia włókien, odpady folii z uszkodzeniami mechanicznymi, obcięte obrzeża z produkcji folii, wybrakowane kształtki wtryskowe i inne. Do niektórych celów można stosować także odpady pigmentowane, na przykład dwutlenkiem tytanu i barwione.

Jako alkohole dwuwodorotlenowe stosuje się w sposobie według wynalazku glikol etylenowy, dwuetylenowy, 1,2-propylenowy, dwupropylenowy, 1,3-propylenowy, 1,3-butylenowy, 1,4-butylenowy, neopentyłowy, 1,6-heksylenowy, 2,2,4-trójmetylopentanodiol-1,3, 1,4-dwu(hydroksymetylo)cykloheksan lub mieszaniny wymienionych glikoli.

Korzystnie ogrzewa się wielkocząsteczkowy politereftalan etylenu najpierw z dodatkiem 5–40 części wagowych, a najkorzystniej 8–25 części wagowych glikolu, a następnie produkt częściowej glikolizy ogrzewa się z pozostałymi składnikami, na przykład z kwasem dwukarboksylowym, z mieszaniną kwasu dwukarboksylowego i alkoholu trójwodorotlenowego, z mieszaniną kwasu dwukarboksylowego i trójkarboksylowego, z laktonem lub z poliestrem.

Produkt częściowej glikolizy wielkocząsteczkowego politereftalanu etylenu ma średni ciężar cząsteczkowy korzystnie 600–4000, a najkorzystniej 800–2000. Produkt ten może także zawierać nie przereagowany glikol, który można pozostawić do drugiego stadium reakcji, dodając na przykład kwas dwukarboksylowy i ewentualnie alkohol trójwodorotlenowy.

Jako alkohole trójwodorotlenowe można stosować zwłaszcza glicerynę, trójmetyloloetan, trójmetylolopropan i izomeryczne liniowe lub rozgałęzione heksanotriole, jak heksanotriol-1,2,6 i 3-(hydroksymetylo)pentanodiol-2,4. Można także stosować mieszaniny wymienionych alkoholi trójwodorotlenowych, a także mieszaniny techniczne zawierające jeden z wymienionych alkoholi trójwodorotlenowych jako główny składnik obok obojętnych domieszek, które nie biorą udziału w kondensacji i oddestylowują wraz z wodą kondensacyjną.

Jako alkohol czterowodorotlenowy stosuje się zwłaszcza pentaerytryt.

Jako kwasy dwukarboksylowe stosuje się najkorzystniej kwasy alifatyczne, zwłaszcza kwas adypinowy, a także kwas bursztynowy, glutarowy, azelainowy, sebacynowy lub ich mieszaniny. Można również stosować kwasy aromatyczne, jak kwas ftalowy, izoftalowy i tereftalowy, zwłaszcza w mieszaninach z wymienionymi kwasami alifatycznymi. W celu uzyskania produktów o dużej elastyczności stosuje się dimeryzowane kwasy tłuszczowe.

Korzystnie ogrzewa się wielkocząsteczkowy politereftalan etylenu najpierw z dodatkiem 5–40 części wagowych, a najkorzystniej 8–25 części wagowych kwasu dwukarboksylowego, a następnie produkt częściowej acydolizy ogrzewa się z pozostałymi składnikami, na przykład z glikolem, z mieszaniną glikolu i kwasu dwukarboksylowego, z mieszaniną glikolu i alkoholu trójwodorotlenowego lub z poliestrem.

Produkt częściowej acydolizy wielkocząsteczkowego politereftalanu etylenu ma średni ciężar cząsteczkowy korzystnie 600–4000, a najkorzystniej 800–2000. Produkt ten może także zawierać nie przereagowany kwas dwukarboksylowy, który można pozostawić do drugiego stadium reakcji, dodając na przykład glikol i ewentualnie alkohol trójwodorotlenowy.

Wymienione powyżej alkohole trójwodorotlenowe i czterowodorotlenowe stosuje się w celu uzyskania poliestrów rozgałęzionych. Zamiast tego można stosować łącznie z alkoholami dwuwodorotlenowymi kwasy trójkarboksylowe, jak kwas trójkarballilowy i kwas trójmelitowy.

Mieszaniny kwasów i alkoholi można częściowo lub całkowicie zastąpić hydroksykwasami, które stosuje się korzystnie w postaci odpowiednich laktonów, jak δ -walerolakton i ϵ -kaprolakton. W tym przypadku syntezę

można prowadzić dwustopniowo: w pierwszym stadium ogrzewa się wielkocząsteczkowy politereftalan etylenu z glikolem, a następnie w drugim stadium produkt częściowej glikolizy, który może zawierać nie przereagowany glikol, ogrzewa się z laktonem, korzystnie z dodatkiem katalizatorów polimeryzacji laktonów, jak organiczne związki cyny.

Jak wspomniano powyżej, całą syntezę sposobem według wynalazku można przeprowadzić w jednym stadium, wprowadzając wielkocząsteczkowy politereftalan etylenu wraz ze wszystkimi pozostałymi składnikami wyjściowymi do reaktora. W niektórych przypadkach korzystnie przeprowadza się syntezę w dwóch lub więcej stadiach, wprowadzając odpowiednie składniki wyjściowe w odpowiedniej kolejności. Poza wymienionym powyżej sposobem, według którego w pierwszym stadium ogrzewa się wielkocząsteczkowy politereftalan etylenu z glikolem, można na przykład w pierwszym stadium ogrzewać wielkocząsteczkowy politereftalan etylenu z kwasem dwukarboksylowym, na przykład z kwasem adypinowym, w celu uzyskania produktu częściowej acydolizy, który następnie w drugim stadium ogrzewa się ze składnikami alkoholowymi. Sposoby dwustopniowe stosuje się korzystnie przy wytwarzaniu poliestrów o wysokim stopniu rozgałęzienia, aby uniknąć żelowania podczas syntezy, przy czym składników o funkcyjności większej niż 2 nie wprowadza się w pierwszym stadium syntezy, lecz dopiero po odpowiednim zmniejszeniu ciężaru cząsteczkowego politereftalanu etylenu.

W zależności od pożądanego efektu stosuje się różne proporcje politereftalanu etylenu i pozostałych składników wyjściowych, a mianowicie 2–95% wagowych, najkorzystniej 5–50% wagowych, a zwłaszcza 8–25% wagowych politereftalanu etylenu, w stosunku do łącznej ilości składników wyjściowych.

Ogólny bilans kwasowych i alkoholowych składników wyjściowych ustala się w taki sposób, aby składniki alkoholowe były zawarte w nadmiarze, przez co rozumie się nadmiar molowy wszystkich wolnych i zestryfikowanych grup alkoholowych w stosunku do wszystkich wolnych i zestryfikowanych grup karboksylowych. Dzięki temu uzyskuje się w sposobie według wynalazku poliestry zawierające na końcach cząsteczek przeważnie grupy alkoholowe. Ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej przeprowadza się do uzyskania odpowiednio małej wartości liczby kwasowej, najkorzystniej poniżej 4, a zwłaszcza poniżej 2. Poliestry o małej liczbie kwasowej i dużej zawartości grup alkoholowych nadają się szczególnie dobrze do wytwarzania poliuretanów.

Własności poliuretanów wytwarzanych przez reakcję izocyjanianów z poliestrami wytworzonymi sposobem według wynalazku są zależne nie tylko od sumarycznego składu chemicznego poliestru, lecz także od sposobu rozłożenia poszczególnych segmentów w cząsteczce poliestru. Najkorzystniejsze własności mają takie poliuretany, które uzyskuje się z poliestrów zawierających w cząsteczkach dłuższe segmenty politereftalanu etylenu, to znaczy z produktów o budowie kopoliestrów blokowych. W celu uzyskania poliestrów o budowie segmentowo-blokowej uzyskany w pierwszym stadium produkt częściowej glikolizy lub acydolizy politereftalanu etylenu ogrzewa się z wytworzonym oddzielnie poliestrem nasyconym, którego ciężar cząsteczkowy wynosi korzystnie powyżej 500, a najkorzystniej 700–1800. Jeżeli stosuje się produkt glikolizy, to poliestier nasycony powinien zawierać na końcach cząsteczek przeważnie grupy karboksylowe, jeżeli zaś stosuje się produkt acydolizy, to poliestier nasycony powinien zawierać na końcach cząsteczek przeważnie grupy alkoholowe. Poliestry nasycone stosowane w drugim stadium mogą być liniowe lub rozgałęzione.

Poliestry wytwarzane sposobem według wynalazku stosuje się do wytwarzania różnych wyrobów poliuretanowych, jak elastyczne, półsztywne i sztywne tworzywa piankowe, elastomery lane i walcowane oraz wulkanizowane, włókna elastyczne, kleje, impregnaty, lakiery, folie, tworzywa termoplastyczne do wtrysku i wytłaczania i inne, przy czym wyroby te odznaczają się lepszymi własnościami wytrzymałościowymi i większą odpornością na hydrolizę w porównaniu z wyrobami uzyskiwanymi ze znanych poliestrów.

Przykład I: Mieszaninę 1000 g wielkocząsteczkowego politereftalanu etylenu w postaci skrawków folii i 100 g glikolu 1,2-propylenowego ogrzewa się przez 2 godz w temperaturze 180°C, a następnie przez 1 godz. w temperaturze 240°C. Uzyskuje się produkt częściowej glikolizy o ciężarze cząsteczkowym 950. Mieszaninę 1460 g kwasu adypinowego i 806 g glikolu etylenowego ogrzewa się stopniowo do temperatury 180°C. Po oddestylowaniu 70% ogólnej ilości wody kondensacyjnej dodaje się do mieszaniny reakcyjnej 200 g produktu częściowej glikolizy politereftalanu etylenu i kontynuuje się ogrzewanie w temperaturze 200°C w atmosferze odtleniowego azotu z oddestylowaniem wody kondensacyjnej do uzyskania liczby kwasowej poniżej 2. Uzyskuje się poliestier o lepkości 650 cP w temperaturze 75°C i o liczbie hydroksylowej 52. Przez reakcję z dwuizocyjanianami uzyskuje się kleje i impregnaty poliuretanowe o zwiększonej wytrzymałości mechanicznej w porównaniu z analogicznymi wyrobami poliuretanowymi uzyskiwanymi z nie modyfikowanego poliadypinianu etylenu.

Przykład II: Mieszaninę 1000 g wielkocząsteczkowego politereftalanu etylenu w postaci odpadów

z produkcji włókien pigmentowanych dwutlenkiem tytanu i 150 g glikolu dwuetylenowego ogrzewa się w temperaturze 230°C w ciągu 3 godz. Uzyskuje się produkt częściowej glikolizy o ciężarze cząsteczkowym 680. Oddzielnie wytwarza się poliestr z 2000 g kwasu adypinowego, 1600 g glikolu dwuetylenowego i 100 g trójmetylopropanu przez ogrzewanie w temperaturze 205°C w atmosferze CO₂ z oddestylowaniem wody kondensacyjnej. Uzyskuje się poliestr rozgałęziony o liczbie kwasowej poniżej 30. Poliestr ten ogrzewa się w temperaturze 205°C w atmosferze CO₂ z 400 g produktu częściowej glikolizy politereftalanu etylenu do uzyskania liczby kwasowej poniżej 2. Uzyskuje się ciekły poliestr, który miesza się z toluenodwuzocyjanianem, niewielką ilością wody, katalizatorem i regulatorem spieniania. Otrzymuje się elastyczną piankę poliuretanową o lepszych właściwościach mechanicznych o lepszej odporności na hydrolizę w porównaniu z analogiczną pianką uzyskiwaną z niemodyfikowanego poliestru z kwasu adypinowego, glikolu dwuetylenowego i trójmetylopropanu.

Przykład III: 350 g wielkocząsteczkowego politereftalanu etylenu w postaci odpadów z produkcji folii tereftalowej i 90 g glikolu 1,3-butylenowego ogrzewa się w ciągu 1 godz w temperaturze 230–240°C pod chłodnicą zwrotną, następnie dodaje się 450 g kwasu adypinowego i 420 g 3-(hydroksymetylo)pentanodiolu-2,4, całość ogrzewa się w temperaturze 200°C aż do uzyskania liczby kwasowej poniżej 4, liczby hydroksylowej 200 ± 20 i lepkości 500–700 cP w 75°C. Otrzymany poliestr rozpuszcza się w mieszaninie rozpuszczalników organicznych. Po dodaniu co najmniej stechiometrycznej ilości wieloizocyjanianu i ewentualnie innych dodatków, jak pigmenty i katalizatory, otrzymaną mieszaninę nanosi się za pomocą pędzla lub pistoletu natryskowego na powierzchnie metalowe. Po utwardzeniu powłoka poliuretanowa posiada lepszą odporność na podwyższone temperatury w porównaniu z analogiczną powłoką otrzymaną z poliestru z kwasu adypinowego, bezwodnika ftalowego, 3-(hydroksymetylo)pentanodiolu-2,4 i glikolu 1,3-butylenowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania poliestrów nasyconych do wyrobu poliuretanów, **znamienny tym**, że politereftalan etylenu ogrzewa się w temperaturze 120–260°C z nasyconymi alkoholami dwuwodorotlenowymi i/lub trójwodorotlenowymi i/lub czterowodorotlenowymi i/lub z nasyconymi kwasami dwukarboksylowymi i/lub trójkarboksylowymi, przy czym kwasy te można także stosować w postaci bezwodników kwasowych lub estrów i/lub z nasyconym hydroksykwasem, który można także stosować w postaci laktonu i/lub z nasyconym liniowym lub rozgałęzionym poliestrem uzyskanym z wymienionych alkoholi i kwasów lub hydroksykwasu, przy czym w skład wymienionych składników musi wchodzić politereftalan etylenu wraz z co najmniej jednym składnikiem alkoholowym i z co najmniej jednym składnikiem kwasowym lub z co najmniej jednym hydroksykwasem, w szczególnym przypadku częściowo lub całkowicie w postaci poliestru uzyskanego z tych składników alkoholowych i kwasowych lub z hydroksykwasu, a poszczególne wymienione składniki wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej łącznie lub kolejno w różnych stadiach ogrzewania.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako politereftalan etylenu stosuje się wielkocząsteczkowy polimer o średnim ciężarze cząsteczkowym 5000–25000, zwłaszcza w postaci odpadów z produkcji lub przetwórstwa włókien, folii lub tworzywa termoplastycznego przeznaczonego do formowania kształtek.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako alkohole dwuwodorotlenowe stosuje się glikol etylenowy, dwuetylenowy, 1,2-propylenowy, dwupropylenowy, 1,3-propylenowy, 1,3-butylenowy, 1,4-butylenowy, neopentylowy, 1,6-heksylenowy, 2,2,4-trójmetylopentanodiol-1,3, 1,4-dwu(hydroksymetylo)cykloheksan lub ich mieszaniny.

4. Sposób według zastrz. 1–3, **znamienny tym**, że jako alkohole trójwodorotlenowe stosuje się glicerynę, trójmetyloloetan, trójmetylopropan, izomeryczne liniowe lub rozgałęzione heksanotriole lub ich mieszaniny albo mieszaniny związków chemicznych zawierające wymienione alkohole trójwodorotlenowe jako główny składnik.

5. Sposób według zastrz. 1–4, **znamienny tym**, że jako alkohol czterowodorotlenowy stosuje się pentaerytryt.

6. Sposób według zastrz. 1–5, **znamienny tym**, że jako kwasy dwukarboksylowe stosuje się kwas adypinowy, bursztynowy, glutarowy, azelainowy, sebacynowy, ftalowy, izoftalowy, tereftalowy lub dimeryzowane kwasy tłuszczowe lub ich mieszaniny.

7. Sposób według zastrz. 1–6, **znamienny tym**, że jako kwasy trójkarboksylowe stosuje się kwas trójkarballilowy lub trójmelitowy.

8. Sposób według zastrz. 1–7, **znamienny tym**, że jako hydroksykwasu stosuje się kwas δ -hydroksywalerianowy lub ϵ -hydroksykapronowy.

9. Sposób według zastrz. 1–8, **znamienny tym**, że politereftalan etylenu stosuje się w ilości wynoszącej 2–95% wagowych, najkorzystniej 5–50% wagowych, a zwłaszcza 8–25% wagowych łącznej ilości składników wyjściowych.

10. Sposób według zastrz. 1–9, **znamienny tym**, że najpierw ogrzewa się politereftalan etylenu z dodatkiem 5–40 części wagowych a najkorzystniej 8–25 części wagowych glikolu na 100 części wagowych politereftalanu etylenu, a następnie produkt częściowej glikolizy ogrzewa się z pozostałymi składnikami.

11. Sposób według zastrz. 1–9, **znamienny tym**, że najpierw ogrzewa się politereftalan etylenu z dodatkiem 5–40 części wagowych, a najkorzystniej 8–25 części wagowych kwasu dwukarboksylowego na 100 części wagowych politereftalanu etylenu, a następnie produkt częściowej acydolizy ogrzewa się z pozostałymi składnikami.

12. Sposób według zastrz. 1–9 i 10 lub 11, **znamienny tym**, że stosuje się produkt częściowej glikolizy lub acydolizy politereftalanu etylenu o średnim ciężarze cząsteczkowym 600–4000, a najkorzystniej 800–2000.

13. Sposób według zastrz. 1–10 i 12, **znamienny tym**, że produkt częściowej glikolizy politereftalanu etylenu ogrzewa się z poliestrem nasyconym o ciężarze cząsteczkowym powyżej 500, a najkorzystniej 700–1800, zawierającym na końcach cząsteczek przeważnie grupy karboksylowe, w takim stosunku ilościowym, że mieszanina reakcyjna zawiera nadmiar molowy grup alkoholowych.

14. Sposób według zastrz. 1–9 i 11–12, **znamienny tym**, że produkt częściowej acydolizy politereftalanu etylenu ogrzewa się z poliestrem nasyconym o ciężarze cząsteczkowym powyżej 500, a najkorzystniej 700–1800, zawierającym na końcach cząsteczek przeważnie grupy alkoholowe, w takim stosunku ilościowym, że mieszanina reakcyjna zawiera nadmiar molowy grup alkoholowych.