

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 104 895

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 06.12.77 (P. 202694)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 06.11.78

Opis patentowy opublikowano:



Int. Cl.². C08G 65/34//
C07D 303/24

Int. Cl.³. C08G 65/34//
C07D 303/24

Twórcy wynalazku: Tadeusz Matynia, Wojciech Zgrajka, Wiesława Hołody

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
Lublin (Polska)

Sposób wytwarzania małowartościowych polieterów rozgałęzionych, zawierających grupy hydroksylowe

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania małowartościowych polieterów rozgałęzionych zawierających grupy hydroksylowe.

Według dotychczas znanych sposobów, małowartościowe polieter rozgałęziony, zawierające grupy hydroksylowe wytwarzane są z alkoholi dwu i wielowodorotlenowych w procesie poliaddycji z tlenkami alkilenowymi prowadzonym wobec katalizatorów kationowych lub anionowych oraz przy stosowaniu związków zawierających azot pierwszo lub drugorzędowy. Znane są też sposoby uzyskiwane polieterów małowartościowych o dużej zawartości grup hydroksylowych przez oligomeryzację gliceryny wobec wodorotlenków metali alkalicznych.

Obecnie stwierdzono, że małowartościowe polieter rozgałęziony, zawierające grupy hydroksylowe można uzyskać z epichlorohydryny lub metylepichlorohydryny lub ich mieszaniny poddając je procesowi oligomeryzacji w środowisku wodnym i/lub alkoholi wielowodorotlenowych stosowanych w nadmiarze, wobec katalizatora kwasowego, w temperaturze od 40–120°C, korzystnie od 70–100°C. Uzyskane oligomery poddaje się następnie odchlorowodorowaniu w alkoholu wielowodorotlenowym za pomocą stałych wodorotlenków alkalicznych lub ich roztworów wodnych.

Oligomeryzację epichlorohydryny, metylepichlorohydryny lub ich mieszanin przeprowadza się w nadmiarze wody i/lub alkoholi wielowodorotlenowych stosowanych w ilościach od 10–400% wagowych, korzystnie od 100–400% wagowych, w obecności kwasu szczawiowego jako katalizatora kwasowego, stosowanego w ilości od 0,1 do 6% wagowych, najkorzystniej od 1–3% wagowych w stosunku do ilości epichlorohydryny, metylepichlorohydryny lub ich mieszanin poddawanych procesowi oligomeryzacji. Jeżeli proces oligomeryzacji prowadzi się z nadmiarem wody, to przed odchlorowodorowaniem, nadmiar nieprzereagowanej wody oddestylowuje się całkowicie lub częściowo pod zmniejszonym ciśnieniem, a produkt oligomeryzacji rozpuszcza się w alkoholu wielowodorotlenowym.

W sposobie według wynalazku, jako alkohole wielowodorotlenowe stosuje się glikol etylenowy, glikol dwuetylenowy, glikol dwupropylenowy, butanodiol, heksanodiol, glicerynę, glikol neopentyłowy i heksanotriol.

W dalszym etapie, produkty oligomeryzacji poddaje się procesowi odchlorowodorowania przy użyciu wodorotlenku metali alkalicznych, w postaci stałej lub roztworu wodnego. W procesie odchlorowodorowania w pierwszym etapie następuje zamykanie pierścieni epitlenkowych, które w dalszej kolejności reagują z grupami alkoholowymi użytymi w procesie oligomeryzacji lub dodanych glikoli wielowodorotlenowych.

Stosując różne ilości alkoholu wielowodorotlenowego w stosunku do oligomerów epichlorohydrzyn, można w szerokim zakresie regulować średni ciężar cząsteczkowy i funkcyjność otrzymywanych niskocząsteczkowych polimerów.

Po zakończeniu procesu odchlorowodorowania, celem doprowadzenia reakcji do końca, całość poddaje się jeszcze wygrzewaniu w temperaturze od 100–120°C przez okres od 1 do 3 godzin.

Usuwanie nieprzereagowanych produktów i wydzielenie związku zawierającego grupy hydroksylowe z mieszaniny poreakcyjnej, przeprowadza się znanymi sposobami, na przykład przez azeotropowe oddestylowanie wody, odfiltrowanie zanieczyszczeń stałych, oddestylowanie lotnych składników mieszaniny reakcyjnej.

Uzyskane sposobem według wynalazku małowcząsteczkowe polieteru rozgałęzione, zawierające grupy hydroksylowe, mogą być stosowane jako środki pomocnicze w syntezie tworzyw sztucznych.

Przykład I. Do kolby zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło i termometr dodaje się 450 g epichlorohydryny i 440 g wody. Całość ogrzewa się do temperatury 50°C i wprowadza się porcjami 5 g kwasu szczawiowego w takim tempie, aby temperaturę mieszaniny reakcyjnej utrzymać w granicach 70–100°C. Po zakończeniu reakcji oligomeryzacji, nadmiar nieprzereagowanej wody oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, a do pozostałości dodaje się 600 g glikolu etylenowego. Roztwór oligomeru w glikolu poddaje się procesowi odchlorowodorowania, dodając porcjami 500 g 40% roztworu wodorotlenku sodowego. Po zakończeniu egzotermicznej reakcji wodę oraz nadmiar nieprzereagowanego glikolu oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość filtruje się celem oddzielenia powstałej w wyniku reakcji soli. Otrzymuje się 530 g ciekłego polieteru o ciężarze cząsteczkowym około 350 i liczbie hydroksylowej około 1000.

Przykład II. Do kolby zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło i termometr, dodaje się 231 g epichlorohydryny, 775 g glikolu etylenowego. Całość ogrzewa się do temperatury 50°C i wprowadza porcjami 5 g kwasu szczawiowego. Po zakończeniu reakcji addycji, mieszaninę reakcyjną poddaje się odchlorowodorowaniu, dodając porcjami 260 g 40% roztworu wodorotlenku sodowego. Na koniec mieszaninę reakcyjną zobojętnia się stężonym kwasem solnym i poddaje destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem celem oddzielenia wody i nadmiaru glikolu, a pozostałość filtruje się, celem oddzielenia powstałej w wyniku reakcji soli. Otrzymuje się 240 g polieteru zawierającego grupy hydroksylowe, o ciężarze cząsteczkowym 2320 i liczbie hydroksylowej 900.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania małowcząsteczkowych polieterów rozgałęzionych, zawierających grupy hydroksylowe, z n a m i e n n y t y m, że epichlorohydrinę, metyloepichlorohydrinę lub mieszaninę wyżej wymienionych związków, poddaje się procesowi oligomeryzacji w środowisku wodnym i/lub alkoholi wielowodorotlenowych stosowanych w nadmiarze wobec katalizatora kwasowego w temperaturze 40–120°C, korzystnie 70–100°C, i następnie produkty oligomeryzacji, w przypadku prowadzenia reakcji w środowisku wodnym po uprzednim oddestylowaniu wody lub jej części pod zmniejszonym ciśnieniem i rozpuszczeniu w alkoholu wielowodorotlenowym, poddaje się odchlorowodorowaniu za pomocą stałych wodorotlenków metali alkalicznych lub ich roztworów wodnych.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako katalizatora kwasowego oligomeryzacji stosuje się kwas szczawiowy w ilości od 0,1–6%, korzystnie 1–3% wagowych w odniesieniu do użytej ilości epichlorohydryny, metyloepichlorohydryny lub ich mieszanin.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako alkohole wielowodorotlenowe stosuje się glikol etylenowy, glikol propylenowy, glikol dwuetylenowy, glikol dwupropylenowy, butanodiol, heksanodiol, gliceryna, glikol neopentylowy, heksanotriol.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się nadmiar wody i/lub alkoholu wielowodorotlenowego w ilości od 10 do 400% korzystnie w ilości od 100% do 400% wagowych w stosunku do użytej ilości epichlorohydryny, metyloepichlorohydryny lub ich mieszanin.