



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.12.1970 (P. 144855)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.12.1972

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1974

Kl. 39b⁵, 23/00

MKP C08g 23/00

Twórcy wynalazku: Marianna Spadło Lisiak, Tadeusz Sniezek, Edward Grzywa, Jerzy Wojciechowski, Ewa Gdawiec

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia Śląska (Polska)

Sposób otrzymywania polieterów zawierających chlorowiec

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania polieterów zawierających chlorowiec z nowolakowych żywic fenolowoformaldehydowych. Wprowadzenie chlorowca do polieterów posiadających układ połączonych pierścieni aromatycznych nadaje piankom poliuretanowym otrzymanym na ich bazie własności samogasnące.

Polieterzy posiadające układ połączonych pierścieni aromatycznych mogą być otrzymane przez oksyalkilenowanie żywic fenolowo-formaldehydowych lub też kondensacji z aldehydami mogą ulegać oksyalkilenowane fenole. Oksyalkilenowanie żywic fenolowo-formaldehydowych szczególnie typu rezolowego przeprowadza się w środowisku alkalicznym używając jako katalizatorów poliaddycji NaOH, KOH, amoniaku, III rz. amin. W przypadku oksyalkilenowania nowolaków używa się jako katalizatorów jodku lub octanu sodowego. Katalizatory te nie są zbyt skuteczne, reakcje zachodzą powoli, są trudności z usunięciem katalizatorów z polieterów.

Znane są rozwiązania patentowe dotyczące otrzymywania polieterów przez reakcję z chlorem oksyalkilenowanych fenoli, nie są przedmiotem patentów produkty reakcji z chlorem oksyalkilenowanych nowolaków przy wykorzystaniu kwaśnych kationitów jako katalizatorów wszystkich stadiów otrzymywania polieterów. Korzystną cechą jest to, że pianki poliuretanowe otrzymane z polieterów na bazie żywic zawierających chlorowiec po-

2

siadają własności samogasnące przy wprowadzeniu mniejszej ilości chlorowca niż ilość, która musi być użyta dla uzyskania samogaśnięcia w przypadku otrzymania poliuretanu z innych polieterów.

5 Sposobem według wynalazku wszystkie trzy stadia otrzymywania z nowolaków polieterów z chlorem mogą być przeprowadzone wobec jednego katalizatora-kwaśnego kationitu — żywicy kationo-
wymiennej z grupami sulfonowymi. Upraszcza to
10 niezwykle cały proces, reakcje przebiegają bardzo łatwo, nie ma trudności z oddzieleniem kationitu od powstałego polieteru. Zaletą metody jest to, że jest ona bezściekowa, kationit po odmyciu od polieteru może być nadal używany. Proces konden-
15 sacji żywicy nowolakowej może być też prowadzony znanymi metodami na przykład wobec kwasu fosforowego.

Sposobem według wynalazku do otrzymywania żywicy stosuje się fenol oraz jego pochodne jako
20 o-krezol, m-krezol, p-krezol, 1, 2, 3-ksylenol, 1, 2, 5-ksylenol, 1, 3, 4-ksylenol, 1, 3, 5-ksylenol, α-naftol, β-naftol, pirokatechina, rezorcyna, hydrochinon, butylofenol, nonylofenol, oktylofenol.

Otrzymuje się żywice fenolowo-formaldehydowe
25 o ciężarze cząsteczkowym 300—600, przy użyciu do ich otrzymywania fenolu i odpowiednio wyższym przy zastosowaniu jego pochodnych. Formaldehyd stosuje się jako około 35%-owy roztwór wodny lub w postaci paraformaldehydu albo trioksanu.
30 Katalizator — kwaśny kationit dodaje się w ilości

około 10% w stosunku do wyjściowego surowca. Po zakończeniu reakcji oddziela się warstwę wodną, a warstwę żywicy odwadnia się pod próżnią rzędu 10–100 mm Hg w temperaturze 100–110°C. Do syntezy żywicy nowolakowej można używać też chloralu zastępując nim część formaldehydu. W tym wypadku użyty aldehyd działa przyspieszająco na reakcję kondensacji. Odwodnioną żywicę przeprowadza się następnie w polieter używając tlenu etylenu lub propylenu, ich mieszanin lub też ich mieszanin z epichlorowcohydrynami. Reakcję oksyalkilenowania prowadzi się w znany sposób pod ciśnieniem lub bez ciśnienia. Kończącą reakcją jest reakcja kondensacji z chloralem, którego używa się w ilościach zabezpieczających odpowiednią ilość chloru w końcowym produkcie.

Po zakończeniu reakcji odsąca się kationit będący katalizatorem wszystkich trzech stadiów otrzymywania tego typu polieterów z chlorem. Polieter następnie poddaje się destylacji w celu usunięcia nadmiaru chloralu i wytworzonej w czasie reakcji wody. Otrzymane polietera posiadają od kilku do kilkunastu procent chloru i ciężary cząsteczkowe 600–1600. Jeżeli otrzymany polieter (dotyczy polieterów wyżej cząsteczkowych) ma przekroczoną optymalną lepkość potrzebną do reakcji z izocjanianem w kierunku tworzenia poliuretanów, korzystne jest dodanie do niego 10–30% polieteru otrzymanego z innych surowców o małej lepkości o zbliżonym ciężarze cząsteczkowym.

Przykład I. Do kolby zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło i termometr odważa się 94 g fenolu, lekko ogrzewa, by fenol uległ stopieniu, a następnie dodaje się 85 ml około 30%-owej formaliny i 10 g kwaśnego kationitu — żywicy kationowymiennej z grupami sulfonowymi. Zawartość kolby osiąga szybko temperaturę wrzenia i w niedługim czasie ciecz mętnieje i następuje rozwarstwienie. Mieszaninę ogrzewa się jeszcze, a następnie odstawia do ostygnięcia i rozdziela warstwę żywicy od warstwy wodnej. Po usunięciu wody przez destylację pod próżnią otrzymuje się około 100 g żywicy o ciężarze cząsteczkowym około 400.

Przykład II. W kolbie kulistej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło, termometr i wkraplacz umieszcza się 100 g żywicy otrzymanej w przykładzie I (wraz z kwaśnym kationitem, żywica kationowymienną z grupami sulfonowymi) i ogrzewa. Po osiągnięciu temperatury 110°C rozpoczyna się dozowanie tlenu propylenowego. Reakcję prowadzi się około 6 godzin. Otrzymuje się około 170 g polieteru o ciężarze cząsteczkowym około 700.

Przykład III. W aparaturze opisanej w przykładzie II do 100 g żywicy otrzymanej w przykładzie I dozuje się w temperaturze 110°C mieszaninę tlenu propylenowego i epichlorowcohydryny w stosunku wagowym 1:1, w ilości 92 g. Reakcję prowadzi się około 6 godzin. Otrzymuje się około 190 g polieteru o zawartości chloru 9% i o ciężarze cząsteczkowym około 800.

Przykład IV. Do 190 g polieteru (wraz z kwaśnym kationitem — żywica kationowymienną z grupami sulfonowymi) otrzymanego w przykładzie III dozuje się w temperaturze około 80°C w aparaturze opisanej w przykładzie II. 40 g chloralu. Po zakończeniu dozowania podwyższa się temperaturę do 100°C i miesza przez 2 godziny. Po upływie tego czasu przerywa się ogrzewanie, sący kationit, a polieter poddaje destylacji pod próżnią celem oddzielenia nie przereagowanego chloralu i wytworzonej w czasie reakcji wody. Otrzymuje się polieter o ciężarze cząsteczkowym około 1800 i zawartości chloru około 15.

Przykład V. W kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło i termometr umieszcza się 94 g i 18 g paraformaldehydu lub 6 g triksanu. Po lekkim ogrzaniu zawartości kolby wprowadza się stopniowo około 30 g chloralu. Zachodzi silnie egzotermiczna reakcja. Wytworzoną żywicę miesza się przez pół godziny a następnie odwadnia pod próżnią. Otrzymuje się około 100 g żywicy, do której następnie dozuje się tlenek propylenowy w ilości około 50 g. Otrzymany polieter posiada niewielką ilość chloru i ciężar cząsteczkowy około 900.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polieterów zawierających chlorowec, **znamienny tym**, że żywice fenolowo-formaldehadowe typu nowolakowego uzyskane wobec kwaśnych katalizatorów poddaje się reakcji poliadycji z tlenkami alkilenowymi, ich mieszaniną i/lub z epichlorowcohydrynami, a następnie otrzymane polietera kondensuje się z chloralem, a katalizatorami tych reakcji są kationity, dodawane w ilości 1–50% w stosunku do wagi użytego surowca wyjściowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się żywice nowolakowe otrzymane z fenolu, krezolu, ksylenu i alkilofenoli.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako tlenki alkilenowe stosuje się tlenek etylenu, tlenek propylenu, tetrahydrofuran.