



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

201 783

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlásené 08 09 78

(21) PV 5810-78

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> C 08 G 63/14

(40) Zverejnené 31 03 80

(45) Vydané 30 04 83

(75)

Autor vynálezu

STŘEŠINKA JOZEF ing. CSc.,

MOKRÝ JOZEF ing., PRIEVIDZA a

MALČOVSKÝ EUGEN ing.,

VALENT VOJTECH ing., TRNAVA

(54)

Spôsob výroby polyesterov, s výhodou polyesterpolyolov

Vynález rieši spôsob prípravy polyesterpolyolov polyesterifikáciou di- a polykarbonových kyselín s dvoj- a viacnásobnými alkoholmi za katalytického účinku organokovových zlúčenín oínu, anti-mónu, titánu, zirkónu, germánia a olova a/alebo v kombinácii s terciárnym amínom v hmotnostnom pomere 1 : 0,01 až 1 : 10, s výhodou 1 : 3 v celkovej navážke 0,001 až 2 % hmot. na násadu surovín.

Postup je zvlášť výhodný na prípravu polyesterpolyolov pre polyuretány, lebo prítomný esterifikačný katalyzátor je súčasne silným katalyzátorom pre ohémiu polyuretánov.

Vynález popisuje postup výroby polyesterov alebo polyesterpolyolov, vhodných najmä pre prípravu polyuretánov.

Polyestery alebo polyesterpolyoly sa všeobecne pripravujú reakciou dikarbónových alebo polycarbónových kyselín alebo ich anhydridov s dvoj- alebo viacnásobnými alkoholmi, ktorých množstvo závisí od druhu použitých surovín požadovaného čísla kyslosti a obsahu voľných hydroxylových skupín konečného produktu. Ako kyseliny sa môžu použiť napríklad kyselina oxálová, malónová, jantárová, glutárová, adipová, pimelová, korková, azelainová, sebaková, maleinová, fumárová, glutakónová,  $\alpha$ -hydromukónová,  $\beta$ -hydromukónová,  $\alpha$ -butyl- $\alpha$ -etylglutárová,  $\alpha$ ,  $\beta$ -dietyl-jantárová, kyselina izoftálová, tereftálová, benzen-1,2,3-trikarbónová a 1,4-cyklohexándikarbónová kyselina. Z alkoholov sú vhodné viacsýtné alifatické alebo aromatické alkoholy, najmä etylénglykol, dietylénglykol, dipropylénglykol, trietylénglykol, tetraetylénglykol, trimetylénglykol, 1,2-propylénglykol, 1,4-tetrametylénglykol, 1,2-butylénglykol, 1,4-butándiol, 1,3-pentándiol, 1,6-hexándiol, 1,7-heptándiol, glycerín, 1,1,1-trimetylolpropán, 1,1,1-trimetyloletán, neopentylglykol, 1,2,6-hexántriol, dibromoneopentylglykol, 1,10-dekándiol, pentaerytritol a 2,2-bis-(4-hydroxycyklohexyl) propán.

Reakcia prebieha zvyčajne pri teplotách 130 až 240 °C. Reakčná zmes sa zahrieva tak, aby sa reakčná voda rýchle odstránila z reakčného prostredia. K tomu účelu sa používa dusík, kyslíčnik uhlíčitý alebo uhl'ovodíky, napríklad toluén, xylén, ktoré umášajú vodu vo forme azeotropickej zmesi. Hoci reakcia prebieha rýchlo v prvej fáze i bez prítomnosti katalyzátora, je pre dosiahnutie nízkého čísla kyslosti v pomerne krátkej dobe potrebné pracovať za prítomnosti katalyzátora. Jeho voľba závisí aj od spôsobu použitia polyesterov alebo polyesterpolyolov, pretože mnohé katalytické systémy podporujú pri aplikácii priebeh nežiadúcich vedľajších reakcií.

Významnou skupinou katalyzátorov, ktoré podporujú reakciu di- a polycarbónových kyselín s di- a polyalkoholmi sú katalyzátory kyslej povahy, ako sú kyselina chlorovodíková, ortofosforečná, síran hlinitý, kyselina p-toluénsulfónová, kyselina etylsírová, kyselina fluorovodíková, fluorid boritý, apod. Ich spoločnou nevýhodou je, že spôsobujú sfarbenie produktu a treba ich používať pri nižších teplotách, čo negatívne ovplyvňuje rýchlosť polyesterifikácie, najmä ak sa vyžaduje produkt s nízkym číslom kyslosti.

Polyesterpolyoly obsahujúce látky kyslej povahy majú zníženú reaktivitu, napríklad pri reakcii s diizokyanátmi v dôsledku tvorby prechodných zlúčenín s terciárnymi amínmi, používanými ako katalyzátor tvorby polyuretánov. Aj keď sa v niektorých prípadoch používajú organické kyseliny pre retardáciu polyuretánovej reakcie, sú všeobecne kyseliny pre prípravu polyesterpolyolov nevhodné.

Použitie samotných alkaliíky reagujúcich zlúčenín, ako sú hydroxidy, alkoholáty a alkalické uhlíčitany, sa neprejavuje zvýšením katalytického účinku oproti nekatalytickej polyesterifikácii. Z literatúry je ďalej známy celý rad katalyzátorov, ako sú napríklad kyslíčnik zinočnatý, olovnatý, vápenatý a ich zlúčeniny, ktoré možno použiť pri prí-

prave polyesterov.

Alkalicky reagujúce zlúčeniny v polyesterpolyoloch, používaných najmä pre prípravu polyuretánov, ovplyvňujú tvorbu vedľajších reakcií. Niektoré tieto látky sú výraznými katalyzátormi trimerizácie diizokyanátov a sú preto, ak sa použijú v katalyticky účinných koncentráciách, pre prípravu polyesterpolyolov nevhodné.

Pre prípravu polyesterov a polyesterpolyolov sa popisujú ako katalyzátory zlúčeniny oínu, napríklad Sn-ftalát, Sn-oxalát /USA pat. spis č. 3 194 791/, Sn/00CR/2, kde R je nasýtený alebo nenasýtený alifatický reťazec so 7 až 17 atómami uhlíka /USA pat. spis č. 3 162 616/. Tieto sú však katalyticky menej účinné, najmä v poslednej fáze polyesterifikácie. Okrem toho dochádza k hydrolýze katalyzátora, za vzniku s vodou prohavých zlúčenín a tvorbe usadenín.

Pre polykondenzačné reakcie sa ďalej navrhuje celý rad katalyzátorov na báze titánu a zirkónia, napr. titántetrahalogenidy /V. Brit. pat. spis č. 775 316/, lantántitanát /USA pat. spis č. 2 916 474/, titanyloxalát kovov /franc. pat. spis č. 1 369 810/, tetraalkyltitanát /V. Brit. pat. spis č. 793 111/, kvartérne, aminové a alkalické soli alebo soli alkalických zemín titánalkoxidov /USA pat. spis č. 2 727 881/. Anorganické zlúčeniny titánu majú ten nedostatok, že sú v reakčnej zmesi málo rozpustné, a tým katalyticky málo účinné. Organické zlúčeniny titánu, napr. tetrašíropropyltitanát /Official Digest, Marec 1963, str. 229/ sú však veľmi hygroskopické. Ak sa použijú vo vyšších koncentráciách, vznikajú usadeniny titánu v reaktore, potrubíach, a tým poruchy vo výrobe. Pri vyšších teplotách a koncentráciách môžu katalyzovať cykлизáciu butándiolu za vzniku tetrahydrofuránu a vody. Ďalej vyšší obsah titánu v polyesterpolyole negatívne ovplyvňuje prípravu polyuretánu.

Navrhuje sa preto použiť ako katalyzátor zlúčeniny titánu, ktoré sa pripravujú premenou čerstvo vyzrážaného kyslíčnika titaničitého s  $\alpha$ -hydroxykarbónovými kyselinami a tero. alifatickými aminmi vo vodnom roztoku. Pre prípravu  $\text{TiO}_2$  sa navrhuje použiť tetraalkyl-ortotitanáty /NSR pat. spis č. 2 214 775/.

Okrem uvedených nedostatkov je spoločným znakom zlúčenín titánu, že zhoršujú farbu produktu, čo je zvlášť nevýhodné pre prípravu polyesterpolyolov na polyuretány a pre výrobu transparentných materiálov. Zlúčeniny zirkónia naproti tomu nesfarbujú v takej miere produkt, ale ich katalytická účinnosť je v niektorých systémoch glykol-dikarbónová kyselina, nízka.

Je známe tiež použitie komplexnej zlúčeniny trietanolamínu a kovu zo skupiny: horčík, vápnik, lantán, titán, zirkón, kobalt, zinok, kadmium, mangán, ortuť, germánium a olovo /čs. pat. spis č. 138 959/, pričom tvorby komplexu sa zúčastňujú hydroxylové skupiny trietanolamínu.

Podľa tohto vynálezu sa vyrábajú polyester, s výhodou polyesterpolyoly z polykarbónových kyselín a polyolov katalytickou polyesterifikáciou, spravidla za súčasného odvádzania vznikajúcej vody vo forme azeotropu tak, že reakcia sa uskutočňuje za prí-

temnosti zmesi katalyzátorov na báze titánu a/alebo zirkónia a aspoň jednej zlúčeniny prvku zo skupiny oín, antimón, germánium, olovo a/alebo terciárneho amínu vo vzájomnom hmotnostnom pomere zložiek 1 : 0,01 až 1 : 10, s výhodou 1 : 3, v celkovom množstve 0,001 % až 2 % hmot., počítané na východiskové suroviny.

Postupom podľa vynálezu sa dosahuje podstatného zníženia reakčnej doby bez tvorby vedľajších produktov. Polyestery, najmä polyesterpolyoly sú vodojasné. Vhodnou kombináciou katalyzátorov možno dosiahnuť potrebnej reaktivity polyesterpolyolu pri reakcii s diizokyanátmi podľa druhu pripravovaného polyuretánu.

Z hľadiska účinnosti postupu podľa vynálezu je dôležitá správna voľba katalytického systému, ktorý možno v širokom rozsahu meniť. Jedným komponentom systému sú látky na báze titánu a/alebo zirkónia, ktoré sa môžu aplikovať buď jednotlivo alebo spoločne.

Druhým komponentom je buď zlúčenina, prípadne zlúčeniny prvkov zo skupiny oín, antimón, germánium a olovo a/alebo terciárny amín, pričom najvýhodnejší vzájomný pomer uvedených komponentov je 1 : 3.

#### Príklad 1

Esterifikačná aparátúra pozostáva zo štvorhrdlej banky, opatrenej miešadlom, kontaktným teplomerom, nastaveným pre azeotropickú destiláciu a prívodom dusíka.

Do banky sa naváži 730 g kyseliny adipovej, 552 g dietylenglykolu, 33,5 g trimetylolpropánu, 35 g xylénu a ako katalyzátora sa použije 0,13 g tetrabutoxytitánu a 0,25 g dibutylcínčilaurátu. Zmes sa vyhreje na teplotu 220 °C za súčasného odoberania reakčnej vody azeotropickou destiláciou s xylénom. Po dosiahnutí čísla kyslosti polyesterpolyolu pod 1 mg KOH/g sa produkt ochladí na 150 °C a za vákua sa úplne oddestiluje xylén. Reakčná doba polyesterifikácie je 5 hodín. Získa sa tým bezfarebný polyesterpolyol, ktorý má číslo kyslosti 0,4 mg KOH/g, hydroxylové číslo 55,0 mg KOH/g, viskozitu pri 75 °C 1,25 Pas, obsah vody 0,01 % hmot., farba pod 1 °Gardnera.

#### Príklad 2

Do štvorhrdlej sulfonáčnej banky ako v príklade 1 sa naváži 1290 g kyseliny adipovej a 600 g etylenglykolu. Ako katalyzátor sa použije kombinácia 0,1 g tetrabutoxytitánu a 0,3 g trietylaminu. Obsah banky sa postupne vyhreje na teplotu 200 °C, odstraňovanie reakčnej vody sa robí dusíkom pri prietoku 25 litrov/hod. Reakčná doba polyesterifikácie je 12 hodín. Pripravený polyesterpolyol má číslo kyslosti 0,9 mg KOH/g, hydroxylové číslo 54,6 mg KOH/g, obsah vody 0,03 % hmot., teplota tavenia je 53 °C, viskozita pri 75 °C 0,62 Pas.

## Príklad 3

Polyesterifikácia 1370 g kyseliny adipovej s 935 g 1,4-butylénglykolu za použitia katalyzátora 0,08 g tetrabutoxytitánu a 0,8 g stearátu olovnatého sa robí v prítomnosti 115 g xylénu ako vynášača reakčnej vody. Teplota reakčnej zmesi sa postupne zvýši na 220 °C, doba polyesterifikácie je 4 hodiny. Polyesterpolyol po oddestilovaní xylénu má číslo kyslosti 0,65 mg KOH/g, hydroxylové číslo 56 mg KOH/g, obsah vody pod 0,01 % hmot., farba pod 1 °Gardnera.

## Príklad 4

Do reakčnej banky popísanej v príklade 1 sa naváži 870 g kyseliny adipovej, 300 g etylénglykolu, 50 g xylénu, 0,5 g tetrabutylzirkónia, 0,01 g trietylamínu a 0,03 kysličníka antimonitého. Reakciou pri teplote 200 °C počas 2 hodín sa získa produkt s číslom kyslosti 130 mg KOH/g, ktorý v ďalšom stupni reaguje s 210 g monoglykoletyléteru. Reakčná doba je 15 hodín. Získaný produkt po oddestilovaní xylénu je mierne nažltlá kvapalina s číslom kyslosti 1,6 mg KOH/g, hydroxylovým číslom 1 mg KOH/g, obsahom vody 0,03 % hmot. Finálny produkt pri použití ako polymérne zmäkčovadlo má veľmi dobré vlastnosti bez akýchkoľvek negatívnych účinkov.

## P R E D M E T   V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby polyesterov, s výhodou polyesterpolyolov, z polykarbónových kyselín a polyolov katalytickou polyesterifikáciou, spravidla za súčasného odvádzania vznikajúcej vody vo forme azeotropu, vyznačujúci sa tým, že reakcia sa uskutočňuje za prítomnosti zmesi katalyzátorov na báze titánu a/alebo zirkónia a aspoň jednej zlúčeniny prvku zo skupiny cín, antimón, germánium, olovo a/alebo terciárneho amínu vo vzájomnom hmotnostnom pomere zložiek 1 : 0,01 až 1 : 10, s výhodou 1 : 3, v celkovom množstve 0,001 až 2 % hmot., počítané na východiskové suroviny.