

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 110 512

PATENTU TYMCZASOWEGO

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

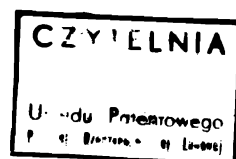
Zgłoszono: 10.12.77 (P. 202825)

Pierwszeństwo: 10.08.77 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Zgłoszenie ogłoszono: 09.10.78

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1981

Int. Cl.² C08G 65/26



Twórcy wynalazku: Zbigniew Jedliński, Andrzej Stolarzewicz, Marta Łucka,
Horst Frommelt, Hans Becker, Joachim Rübner,
Günter Wagner

Uprawniony z patentu tymczasowego: Polska Akademia Nauk, Zakład Polimerów, Zabrze (Polska);
Akademia Nauk NRD,
Centralny Instytut Chemii Organicznej,
Berlin (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Sposób wytwarzania polieteropolioli, zawierających aromatycznie związany chlor

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania polieteropolioli zawierających aromatycznie związany chlor, wykazujących średni ciężar cząsteczkowy 1000 – 6000.

Polieteropoliole są cennymi produktami dla przemysłu chemicznego, a szczególnie mają wielkie znaczenie jako produkty pośrednie do otrzymywania poliuretanów.

Znane są sposoby wytwarzania polieteropolioli na drodze inicjowanej anionowo oligomeryzacji tlenków alkenowych, które służą między innymi jako składniki do otrzymywania poliuretanów. W znacznej ilości publikacji opisano do tej pory różne, w zasadzie jednak podobne warianty syntezy (patrz np. Gaylord, N.G., High polymers Vol. XIII część I, Polyethers, Interscience Publishers, Wiley, 1963; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe II, tom 14/2, Thieme, 1963, str. 425 f; Frisch K.C, High polymers Vol. XXVI, Cyclic Monomers, Wiley – Interscience, 1972 oraz opisy patentowe Wielkiej Brytanii nr 346 550 i 722 745; niemiecki opis patentowy nr 597 496, opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 1 976 678.

Syntezy takie prowadzi się naogół w drodze reakcji substancji wyjściowej w postaci związku zawierającego grupy hydroksylowe, z tlenkami alkenowymi, w obecności związków alkalicznych.

Jako substancje wyjściowe stosuje się korzystnie alkohole o różnej ilości grup hydroksylowych np. diole, triole, tetrole względnie ich mieszaniny, a jako katalizatory stosuje się naogół wodorotlenki lub alkoholany metali alkalicznych. W oligomeryzacji stosuje się tlenki alkenowe takie jak tlenek etylenu, tlenek propylenu, tlenek butylenu- tlenek styrenu i epichlorohydrynę.

Znane reakcje polimeryzacji prowadzi się w taki sposób, że substancję wyjściową i katalizator znajdujące się w reaktorze przepływanym gazem obojętnym ogrzewa się mieszając do temperatury 90°C – 120°C i przy ciśnieniu wstępnym 2–10 atm wpompowuje się do reaktora tlenki alkenowe. Przy kontroli ciśnienia i temperatury reakcja przebiega z zachowaniem określonych wartości granicznych. Po dodaniu przewidzianej

ilości tlenków alkilenowych i po obniżeniu się ciśnienia do wartości niewiele wyższych od ciśnienia atmosferycznego, co ma miejsce po dodaniu ostatniej porcji tlenku alkilenowego synteza ulega zakończeniu. Po neutralizacji katalizatora, oddzieleniu nieprzereagowanego monomeru i składników katalizatora przereagowanych do soli obojętnych oraz po suszeniu otrzymuje się polietero- i poliolefiny zawierające grupy funkcyjne OH. Są to bezbarwne lub lekko żółte, umiarkowanie lepkie ciecze, których średni ciężar cząsteczkowy wyznaczony według grup końcowych wynosi 1000–6000.

W zależności od substancji wyjściowej produkty są dwu- do tryfunkcyjne i w zależności od rodzaju i kolejności podawania monomeru zawierają drugo- i/lub pierwszorzędowe grupy OH.

Jak wskazują takie dane jak liczba hydroksylowa, liczba jodowa, masa cząsteczkowa, funkcyjność, otrzymane w ten sposób polieteropoliiole wykazują mniej lub bardziej znaczne defekty, które pogarszają ich jakość. Tak np. masa cząsteczkowa obliczona teoretycznie i wyznaczona analitycznie oraz funkcyjność nie są identyczne, a nawet wykazują bardzo wyraźne różnice (do 30%). Za przyczynę tego zjawiska można uznać reakcje przeniesienia łańcucha w czasie oligomeryzacji oraz obciążenie termiczne w czasie syntezy i przeróbki produktu (patrz np. Price, C.C et al. J. Am. Chem. Soc. 78 (1956) 3432; Simons, D.M. et al J. Polym. Sci 44 (1960) 303; Gładkowski, G.A. i inn. Wysok. Soed. 15 (1973/ 1221).

Ponieważ takie polieteropoliiole stosowane są przede wszystkim do wytwarzania elastycznych pianek poliuretanowych, np. pianek blokowych lub pianek formowanych na zimno to opisane defekty polieteropoliolu, znajdujące odbicie przede wszystkim w tak zwanej liczbie jodowej (będącej miarą zawartych w produkcie podwójnych wiązań C=C) powodują znaczne wady tych wyrobów poliuretanowych. Uwidaczniają się one zarówno w niekorzystnym przebiegu reakcji tworzenia poliuretanu, jak i w pogorszeniu własności pianki.

W celu uniknięcia wyżej przedstawionych defektów u polieteropolioli zaproponowano już wiele innych sposobów polimeryzacji tlenków alkilenowych, które zalecają stosowanie innych układów katalitycznych, oligomeryzację w polu elektrycznym lub w przypadku stosowania katalizatorów alkalicznych, stosowanie rozpuszczalników w celu uzyskania homogenicznego środowiska reakcji.

Jako katalizatory opisano katalizatory kationowe, np. BF_3 , SbCl_5 i inne, oraz katalizatory jonowo-koordynacyjne, np. ograniczone związki Al, Sn, Zr względnie Zn. W wyniku badania aktywności halogenków metali w polimeryzacji tlenku propylenu Gee, G. et al (J. Polym. Sci. 34 (1959/ 171) stwierdził, że kwasy Lewisa prowadzą na ogół do produktów o masie cząsteczkowej około 1500, a tylko w wyjątkowych wypadkach w specjalnych warunkach, można osiągnąć masę cząsteczkową około 5000. Dalej stwierdzono, że oligomery te zawierają eterowe grupy końcowe oraz grupy końcowe pochodzące z katalizatora, a w czasie syntezy często występują reakcje przeniesienia łańcucha.

Wadą katalizatorów jonowo-koordynacyjnych, jak związków trójalkiloglinowych, trójcykloalkiloglinowych, trójaryloglinowych, czteroalkilów litowo-glinowych, mono- i dwualkilowodorków glinowych i innych jest ich skomplikowana synteza i stosowanie, a poza tym prowadzą one z reguły do otrzymania wysokocząsteczkowych polimerów tlenków propylenu o stałej konsystencji opisy patentowe RFN DT—OS nr 2 128 755, DT—OS nr, 1 595 582 oraz DT—PS nr. 1 130 599).

Polimeryzacja tlenków alkilenowych prowadzona w celu otrzymania bardziej reaktywnych jonów w polu elektrycznym również nie daje zadowalających wyników. Z uwagi na zjawiska elektrolityczne w czasie polimeryzacji otrzymuje się częściowo produkty o silnych defektach, przede wszystkim produkty utleniania (patrz np. Inami, I.H. i inn. J. Am. Chem. Soc. 83 (1961), 4545; Ramsey, I.S. et al, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 3041; Piekara, A. et al, J. Chem. Phys. 25 (1956), 794.

Między innymi C.C Price et al. w J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 4039 i 78 (1955) 3432 opisuje alkalicznie katalizowaną polimeryzację tlenków alkilenowych w takich rozpuszczalnikach jak dwumetylosulfotlenek, stosowanych jako związek pośredniczący w rozpuszczaniu np. wodorotlenku potasu. W ten sposób otrzymuje się np. z tlenku propylenu oligomery o masie cząsteczkowej najwyżej 1200, zawierające znaczną ilość wiązań podwójnych C=C. Poza tym otrzymuje się znaczne ilości alkoholu allilowego stanowiącego niepożądany produkt uboczny.

Celem wynalazku jest otrzymanie w racjonalny, kontrolowany i łatwy technicznie sposób polieteropolioli o wysokiej jakości, zawierających związany aromatycznie chlor, których struktura nie wykazuje niemal żadnych defektów i które nadają się do otrzymywania elastycznych, a w szczególności trudnopalnych pianek poliuretanowych o polepszonych własnościach produktu.

Sposobem według wynalazku cel ten osiąga się wytwarzając zawierające aromatycznie związany chlor polieteropoliiole o średniej masie cząsteczkowej 1000–6000 na drodze anionowej kopolimeryzacji monomerów tlenków alkilenowych nie zawierających halogenków lub ich mieszanin ze związkami posiadającymi grupy epoksydowe i zawierającymi aromatycznie związany chlor, ewentualnie w obecności alkoholi lub fenoli. Według wynalazku monomery kopolimeryzuje się w obecności donora elektronów solwującego kationy, którego ilość

w środowisku reakcji może wahać się od ilości katalitycznej aż do stosowania go jako rozpuszczalnika, w temperaturze poniżej 50°C , korzystnie w zakresie 20°C – 30°C . Jako donory elektronów okazały się korzystne takie związki, jak dwumetylosulfotlenek trójamid kwasu sześciometylofosforowego, fosforan trójbutyłowy i glimy lub ich mieszaniny. Korzystne jest również stosowanie donorów elektronów w kombinacji ze związkami typu dwucyklicznych aminopolietarów lub eterów koronowych.

Sposób według wynalazku realizuje się korzystnie tak, że w zamkniętej aparaturze przepłykiwanej gazem obojętnym np. azotem, miesza się donor elektronów lub mieszaninę donorów, ewentualnie w kombinacji z dwucyklicznym aminopolietarem lub eterem koronowym, katalizator i ewentualnie dwu- lub trzyfunkcyjną substancję wyjściową, termostatuje naczynie reakcyjne w temperaturze 20°C – 30°C a następnie dodaje się monomer lub mieszaninę monomerów posiadających grupy epoksydowe, nie zawierających chlorowców a zawierających aromatycznie związany chlor. Przebieg umiarkowanie egzotermicznej reakcji, którą w każdej fazie syntezy można opanować za pomocą termostatu, kontroluje się badając zawartość monomerów w mieszaninie reakcyjnej na drodze chromatografii gazowej. Reakcja prowadzi do otrzymania żądanych kooligomerów po upływie 10–20 godzin.

Po neutralizacji katalizatora równoważną ilością kwasu usuwa się rozpuszczalnik i nieprzereagowane monomery przez destylację lub odpędzenie, które po przeróbce na drodze destylacji mogą ponownie być użyte do następnych syntez. Produkty neutralizacji katalizatora usuwa się przez sączenie pozostałości po destylacji. Jako przesącz otrzymuje się gotowe polieteropoliole, będące na ogół przejrzystymi, bezbarwnymi, umiarkowanie lepкими cieczami.

Zależnie od parametrów początkowych otrzymuje się produkty, o wyznaczonej przy pomocy osmometrii parowej masie cząsteczkowej między 1000–6000. Analiza polieteropoliole wskazuje na obecność prawie 2 lub 3 grup hydroksylowych na cząsteczkę, zależnie od użytej substancji wyjściowej. Polieteropoliole praktycznie nie zawierają wiązań podwójnych $\text{C}=\text{C}$ i wykazują masę cząsteczkową zbliżoną do wartości obliczonej.

Jako monomery do syntezy nadają się tlenki alkenowe, jak tlenek etylenu, tlenek propylenu, tlenki butylenu dalej etery glicydowe, jak eter fenyloglicydowy i jego pochodne zawierające aromatycznie związany chlor, np. eter o- i p-chlorofenyloglicydowy, eter 2,4-dwuchlorofenyloglicydowy.

Jako katalizatory stosuje się wodorotlenki metali alkalicznych, np. wodorotlenek sodu i wodorotlenek potasu, oraz odpowiednie alkoholany metali alkalicznych, np. glikolan sodu, butanolan sodu, glikolan potasu oraz alkoholany metali alkalicznych pochodzące od trójmetylopropanu.

Substancjami wyjściowymi w sposobie według wynalazku są diole, np. glikol etylenowy, propanodiole, butanodiole oraz triole np. trójmetylopropan i tetraole, np. pentaerytryt. Jako glimy korzystne jest stosować tetra-penta- i heksaglim.

W kombinacji z donorami elektronów stosować można związki typu dwucyklicznych aminopolietarów i eterów koronowych np. 1,10-dwuazodwucyklo-(8,8,8-dioksa-4,7-13,6-21,24-okta)-heksacosan jako dwucykliczny aminopolietar i dwubenzo-18-crown-6 jako przedstawiciela eterów koronowych.

Ilość donora elektronów znajdującego się w środowisku reakcji można zmieniać w szerokich granicach. Waha się ona od ilości katalitycznych, korzystnie przynajmniej w ekwimolarnej ilości z katalizatorem, do stosowania go jako rozpuszczalnika. Szybkość kopolimeryzacji zależy od stężenia donora elektronów.

Okazało się, że wywołany przez donory elektronów efekt donorowy wzmacniany jest przez dodatek związków typu dwucyklicznych aminopolietarów lub eterów koronowych. To korzystne zjawisko tłumaczy się tym, że takie związki ułatwiają solwatację kationu i przez to zwiększają rozpuszczalność katalizatora w środowisku reakcji.

Istotne korzystne cechy sposobu według wynalazku polegają na tym, że przez oddziaływanie donora elektronów reaktywność monomerów zmienia się w ten sposób że możliwa jest oligomeryzacja już w temperaturze poniżej 50°C z reguły w temperaturze w zakresie 20°C – 30°C , przez co w ciągu całej syntezy unika się termicznego obciążenia środowiska reakcji, składającego się z oligomerów i monomerów, oraz na tym, że można kopolimeryzować monomery o bardzo różniących się reaktywnościach. Sposób według wynalazku stwarza możliwość anionowej kopolimeryzacji tlenków alkenowych i eterów fenyloglicydowych zawierających związany aromatycznie chlor, co do tej pory nie było możliwe w temperaturze pokojowej.

Łatwość stosowania sposobu według wynalazku stwarza również możliwość otrzymywania, zależnie od sposobu prowadzenia syntezy i stosowanych monomerów, kopolimerów statystycznych i/lub blokowych zawierających w makrocząsteczce aromatycznie związany chlor z pierwszo- i/lub drugorzędowymi grupami OH. Korzystny jest oczywiście fakt, że syntezę można z zasady prowadzić pod normalnym ciśnieniem.

Z uwagi na łagodne warunki reakcji w czasie syntezy prowadzonej sposobem według wynalazku zmniejsza się znacznie lub eliminuje się całkowicie reakcje uboczne mające swe źródło w termicznym obciążeniu reagentów. Pozwala to na otrzymanie polieteropoliole o wysokiej jakości i z wydajnością 80%–90% w odniesie-

niu do stosowanych monomerów. Zaskakujący jest przy tym szczególnie fakt, że sposobem według wynalazku przy niewielkim dodatkowym nakładzie pracy można polimeryzować mieszaniny komonomerów polieteropolioli, zawierających aromatycznie związany chlor o masie cząsteczkowej w zakresie 5000–6000.

Otrzymane sposobem według wynalazku polieteropoliolie nadają się do syntezy elastycznych tworzyw i pianek poliuretanowych.

Przy zastosowaniu jako komonomerów eterów fenyloglicydowych zawierających aromatycznie związany chlor otrzymuje się według wynalazku np. oligomery o zawartości chloru do 20% wagowych. Produkty poliuretanowe z takich polieteropolioli należą do klasy tworzyw o zmniejszonej palności, które poza tym mają tą korzystną cechę że ta ich własność nie pogarsza się w trakcie starzenia z uwagi na odporność aromatycznie związanego chloru na hydrolizę.

Przykład I. W kolbie szklanej przepłukiwanej czystym azotem i zaopatrzonej w termometr i mieszadło misza się 5,6 g bezwodnego KOH i 400 ml bezwodnego dwumetylosulfotlenku. Naczynie reakcyjne umieszcza się następnie w termostacie i po upływie około 10 minut dodaje się w temperaturze 26°C mieszaninę monomerów składającą się ze 105 g bezwodnego tlenu propylenu i 325 g eteru ochlorofenyloglicydowego. Po około 15 minutach rozpoczyna się reakcja, której przebieg śledzi się przez badanie zawartości monomerów przy pomocy chromatografii gazowej. Reakcja dobiega końca po około 20 godzinach. Po neutralizacji katalizatora równoważną ilością kwasu solnego oddestylowuje się w próżni rozpuszczalnik i nieprzereagowane monomery. Obojętną sól usuwa się przez sączenie produktu reakcji. Jako przesącz pozostaje 365 g lepkiego bezbarwnego polieteropoliolu, co odpowiada wydajności 85% w stosunku do użytego monomeru.

Właściwości produktów: liczba hydroksylowa 26, liczba jodowa 0,3, liczba kwasowa < 1. Masa cząsteczkowa (osmometria parowa): 4200, obliczeniowa 4300, funkcyjność: 1,95 Zawartość chloru: 14,8% zawartość wody: 0,036%.

Przykład II. Analogicznie jak w przykładzie I miesza się 17,2 g jednopotasowego alkoholu trójmetylopropanu ze 100 ml bezwodnego trójamidu kwasu sześciometylofosforowego i do tej mieszaniny dodaje się w temperaturze 30°C bezwodną mieszaninę monomeru z 80 g tlenu propylenu i 80 g eteru p-chlorofenyloglicydowego. Po neutralizacji, destylacyjnym usunięciu rozpuszczalnika i nieprzereagowanych monomerów oraz po odsączeniu obojętnej soli, otrzymuje się 138 g polieteropoliolu to znaczy 79,6% w odniesieniu do użytego monomeru.

Właściwości produktu: liczba hydroksylowa 96,3, liczba jodowa 0,56, liczba kwasowa < 1. Masa cząsteczkowa (osmometria parowa): 1710, funkcyjność: 2,79, zawartość chloru: 9,3%, zawartość H₂O: 0,028%.

Przykład III. Analogicznie jak w przykładzie I miesza się 11,2 g bezwodnego KOH z 500 ml dwumetylosulfotlenku i 2,5 g eteru typu dwubenz-18-crown-6. Do tej mieszaniny dodaje się w temperaturze 26°C bezwodną mieszaninę 290 g tlenu propylenu i 925 g eteru p-chlorofenyloglicydowego. Po zakończeniu reakcji po upływie 12 godzin przerabia się mieszaninę w wyżej opisany sposób. Pozostaje 1085 g polieteropoliolu, to znaczy 89,3% w odniesieniu do użytego monomeru.

Właściwości produktu: liczba hydroksylowa: 19,7, liczba jodowa: 0,5 liczba kwasowa: < 1. Masa cząsteczkowa (osmometria parowa): 5350, funkcyjność: 1,88 zawartość chloru: 15,1%, zawartość wody: 0,019%.

Przykład IV. Analogicznie jak w przykładzie I miesza się 5,7 g jednopotasowego alkoholu propandiolu z 25 ml bezwodnego dwumetylosulfotlenku i dodaje w temperaturze 20°C bezwodną mieszaninę monomerów z 22 g tlenu propylenu, 16,5 g tlenu etylenu i 70 g eteru o-chlorofenyloglicydowego. Ciśnienie w naczyniu reakcyjnym wynosi do 2,5 atm. Termopolimeryzacja dobiega końca po upływie około 30 godz. Po przerobieniu mieszaniny reakcyjnej w opisany sposób pozostaje 90 g polieteropoliolu, to znaczy 82,9% w odniesieniu do użytego monomeru.

Właściwości produktu: liczba hydroksylowa: 52,3, liczba jodowa: 0,35, liczba kwasowa: < 1. Masa cząsteczkowa (osmometria parowa): 1900, funkcyjność: 1,97, zawartość pierwszorzędowych grup OH: 47,5%. Zawartość chloru: 12,4% zawartość wody: 0,041%.

Przykład V. Analogicznie jak w przykładzie I miesza się 11,2 g bezwodnego wodorotlenku potasu i 20 ml heksaglimu. Do tej mieszaniny dodaje się w temperaturze 24°C bezwodną mieszaninę 410 g tlenu propylenu i 155 g eteru 2,4-dwuchlorofenyloglicydowego. Po przerobieniu otrzymanej mieszaniny reakcyjnej otrzymuje się 460 g polieteropoliolu, to znaczy 81,4% w odniesieniu do użytych monomerów.

Właściwości produktu: liczba hydroksylowa: 40,0 liczba jodowa: 0,4, liczba kwasowa: < 1. Masa cząsteczkowa (osmometria parowa): 2740, funkcyjność: 1,96 zawartość chloru: 9,1% zawartość wody: 0,012%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polieteropolioli zawierających aromatycznie związany chlor, wykazujących średni ciężar cząsteczkowy 1000–6000 poprzez anionową kopolimeryzację monomerowych, nie zawierających halogenków tlenków alkilenowych lub ich mieszanin ze związkami posiadającymi grupę epoksydową i zawierającymi aromatycznie związany chlor, ewentualnie w obecności alkoholi lub fenoli, z n a m i e n n y t y m, że monomery kopolimeryzuje się w obecności donora elektronów solwatującego kationy środka alkalicznego, którego ilość w środowisku reakcji można zmieniać od ilości katalitycznej aż do stosowania go jako rozpuszczalnika, w temperaturze poniżej 50°C, korzystnie w temperaturze w zakresie 20°C – 30°C.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako donor elektronów stosuje się dwumetylosulfotlenek, trójamid kwasu sześciometylofosforowego, fosforan trójbutylowy i glimy lub ich mieszaniny.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, z n a m i e n n y t y m, że donor elektronów stosuje się w kombinacji ze związkami typu dwucyklicznych aminopolieterów lub eterów koronowych.