



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

227 502  
(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita  
(22) Prihlášené 13 07 82  
(21) PV 5338-82

(51) Int. Cl.  
C 08 G 63/12

(40) Zverejnené 26 08 83  
(45) Vydané 01 09 85

(75)  
Autor vynálezu

STREŠINKA JOZEF ing. CSc., PRIEVIDZA,  
MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY,  
MOKRÝ JOZEF ing. CSc., PRIEVIDZA,  
ŠINGLIAR MICHAL doc. ing. CSc., PRIEVIDZA,  
BESEDA VILIAM ing. CSc.,  
BUČKO MILOŠ ing., BRATISLAVA

(54)

Spôsob výroby polyesterpolyolov

Vynález sa týka spôsobu výroby polyesterpolyolov vhodných pre prípravu polyuretánov z vedľajších petrochemických produktov po ich predchádzajúcej technicky pomerne nenáročnej úprave.

Polyesterpolyoly sa všeobecne pripravujú reakciou dikarboxylových alebo polykarboxylových kyselín alebo ich anhydridov s dvojmocnými alebo viacmocnými alkoholmi, ktorých množstvo závisí od druhu použitých surovín a požadovaných vlastností finálneho polyesterpolyolu [Trans. Plast. Inst., London 26, 187 (1958); Mod. Plast. 35, 9, 145 (1958); Ind. Eng. Chem. 2, 27 (1963)]. Polyesterifikácia sa uskutočňuje zvyčajne pri teplotách 130 až 240 °C, spravidla pri atmosferickom tlaku za prítomnosti katalyzátora pri súčasnom odstraňovaní reakčnej vody inertným plynom alebo azeotropickou destiláciou s xylénom.

Iný možný spôsob prípravy je reesterifikácia esterov dikarboxylových kyselín viacmocnými alkoholmi pri teplotách 180 až 240 °C za prítomnosti 0,005 až 0,1 % hmot. katalyzátora. Takto sa vyrábajú napr. alkydové živice zo sojového oleja (Mleziva J.: Polyestery, SNTL Praha 1964), alebo polyesterpolyoly pre polyuretány z destilačného zvyšku z výroby kyseliny tereftalovej

a/alebo dimetyltereftalátu [Čs. autorské osvedčenie ... (PV 5493 - 80)]. Destilačný zvyšok z výroby dimetyltereftalátu a/alebo kyseliny tereftalovej obsahuje kovy a ich zlúčeniny pridávané do predchádzajúcich stupňov výroby dimetyltereftalátu, najmä kobalt, mangán, železo, prípadne stopové množstvá vápnika, horčíka, bária, kremíka, prípadne iných kovov, pochádzajúce tiež z korózie zariadenia. Tieto síce pôsobia aj ako katalyzátory reesterifikácie, ale na druhej strane veľmi škodia pri aplikovaní polyesterpolyolov na polyuretány tým, že sa výrazne skracujú charakteristické časy prípravy polyuretánov a podporujú mnohé vedľajšie reakcie -NCO skupiny, napr. trimerizáciu až polymerizáciu. Preto je nutné kovy z polyolového komponentu odstrániť.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby polyesterpolyolov esterifikáciou a/alebo transesterifikáciou 10 až 100 % hmot. zvyškov z výroby kyseliny tereftalovej a/alebo jej dimetylésteru prípadne tiež v zmesi s dikarboxylovými kyselinami a/alebo jej derivátmi pôsobením dvojsýtnych až viacsýtnych alkoholov a/alebo alkanolamínov pri teplote 120 až 300 °C, prípadne za prítomnosti esterifikačného a/alebo transesterifikačného katalyzátora, spravidla v inertnej atmosfére uskutočňuje tak, že pred esterifikáciou a/alebo transesterifikáciou sa z destilačných zvyškov z výroby kyseliny tereftalovej a/alebo dimetyltereftalátu aspoň sčasti odstránia kovy, ako kobalt, mangán, železo, chróm, nikel a/alebo zlúčeniny kovov.

Výhodou spôsobu výroby podľa tohto vynálezu je vyššia kvalita vyrábaného polyesterpolyolu, možnosť jeho širšieho využitia na výrobu polyuretánov ako aj skutočnosť, že sa tým regeneruje aspoň čiastočne oxidačných katalyzátorov potrebných pre výrobu dimetyltereftalátu alebo kyseliny tereftalovej.

Polyesterpolyoly pripravené postupom podľa vynálezu sú vhodnou surovinovou bázou pre polyuretány, najmä tvrdé polyuretánové peny, ale tiež polotvrde a mäkké polyuretány. Odstránením kovov, najmä kobaltu a mangánu zo zvyškov dimetyltereftalátu alebo kyseliny tereftalovej možno potom na jeho báze vyrobenú polyolovú komponentu katalyzovať len aktívatormi polyuretánovej chémie a dosiahnuť požadované charakteristické časy bez nebezpečia zhoršenia fyzikálno-mechanických vlastností finálneho polyuretánového výrobku. Takto sa značne rozšíri aplikačná oblasť polyuretánov, najmä pri výrobe veľkých blokov, pri aplikáciách s požiadavkou na dobré tokové vlastnosti, zatekavosť peny a lepiťnosť peny.

Odstraňovanie kovov a zlúčenín kovov z destilačných zvyškov z výroby kyseliny tereftalovej a/alebo dimetyltereftalátu sa uskutočňuje extrakciou organickým činidlom, pričom organickým činidlom môže byť aj zmes organických látok, z ktorých najvhodnejšie sú estery kyseliny fosforečnej, najmä trioktylfosfát, tributylfosfát, ďalej alkylestery a dialkylestery ap. Ešte vhodnejšie extrakčné činidlá sú organické alebo anorganické kyseliny, najmä však vo forme vodných roztokov alebo vodno-alkoholických roztokov, najmä kyselina sírová, kyselina trihydrogénfosforečná, kyselina chlór vodíková, kyselina bróm vodíková, kyselina mravčia, kyselina octová, kyselina oxálová ap., pričom z týchto vodných roztokov s obsahom extrahovaných zlúčenín kovov sa pomerne ľahko regenerujú aspoň tie najcennejšie komponenty, spravidla vo forme solí, najmä kobalt, mangán, prípadne prítomný molybdén, ktoré možno opätovne technicky využiť, napr. pri výrobe kyseliny tereftalovej, resp. dimetyltereftalátu oxidáciou p-xylénu. Na výrobu polyesterpolyolov sa môže použiť po predchádzajúcom odstránení zlúčenín kobaltu, mangánu a ďalších kovov buď samotný destilačný zvyšok z výroby dimetyltereftalátu a/alebo kyseliny tereftalovej a/alebo v zmesi s dikarbónovými kyseli-

nami, prípadne ich derivátmi, ako anhydridmi dikarboxylových kyselín, alkylestermi dikarboxylových kyselín ap. Z viacmocných alkoholov sa používajú najmä etylénglykol, dietylénglykol, trietylénglykol, polyetylénglykol, propándiol-1,2, 1,4-butándiol, 1,6-hexándiol, glycerol, trimetylolpropán, neopentylglykol, pentaerytritol, dipentaerytritol, ďalej amínoalkoholy ako monoetanolamín, dietanolamín, trietanolamín, monoizopropanolamín, diizopropanolamín ap., tioalkoholy.

Pri spôsobe výroby podľa tohto vynálezu sa pod pojmom esterifikácia rozumie aj polyesterifikácia, pričom navyše esterových skupín môže polyesterpolyol obsahovať aj amidoskupiny - CONH -.

Esterifikácia a/alebo transesterifikácia zvyškov z výroby kyseliny tereftalovej a/alebo jej dimetylésteru viacmocnými alkoholmi alebo amínoalkoholmi sa uskutočňuje za spolupôsobenia esterifikačného a/alebo transesterifikačného katalyzátora, pričom pod pojmom esterifikačný katalyzátor sa rozumie aj polyesterifikačný katalyzátor, resp. zmesi esterifikačných a polyesterifikačných katalyzátorov. Avšak pre viaceré účely je možné esterifikáciu a/alebo transesterifikáciu zvyškov podľa tohto vynálezu uskutočňovať aj nekatalyticky, teda bez prítomnosti prídavkov esterifikačných, polyesterifikačných a transesterifikačných katalyzátorov. Ako esterifikačné, polyesterifikačné, resp. transesterifikačné katalyzátory prichádzajú do úvahy silné minerálne kyseliny, ako kyselina sírová, kyselina trihydrogénfosforečná, ďalej organické sulfokyseliny, ako kyselina benzénsulfónová, kyselina p-toluénsulfónová, kyselina naftalénsulfónová, najmä však zlúčeniny olova, antimónu, germania, cínu, titánu, molybdénu, mangánu ap. Reakcia sa uskutočňuje pri teplotách 120 až 300 °C, výhodne pri 160 až 220 °C. Odstraňovanie nízkomolekulových vedľajších podielov kondenzácie a/alebo preesterifikácie, ako vody, metanolu ap., sa uskutočňuje oddestilovaním, obvykle za zní-

ženého tlaku, ale vhodnejšie prefukovaním plynom, spravidla inertným plynom, najčastejšie cez stúpačku, vyplnenú náplňou a s teplotou na hlave max. 100 °C tak, aby sa zabránilo únosu cenných reakčných komponentov, ako viacmocných alkoholov, najmä glykolov ap. Proces výroby polyesterpolyolu podľa tohto vynálezu možno uskutočňovať hlavne diskontinuálne, pričom reakčná doba je obvykle 6 až 20 h, ale možno ho uskutočňovať aj polokontinuálne a kontinuálne.

Navyše, ako destilačné zvyšky, tak aj polyesterpolyol možno rafinovať, napr. pôsobením peroxidu vodíka, chlóru, resp. chlórnanu alkalických kovov, adsorbentmi ap. Ďalšie podrobnosti spôsobu a nevýhody sú zrejmé z príkladov.

#### Príklad 1

K 1000 g destilačných zvyškov z výroby dimetyltereftalátu (číslo kyslosti 62 mg KOH/g, číslo zmydelnenia 472 mg KOH/g, teplota topenia 60 °C, obsah kobaltu 0,01 % hmot., obsah kobaltu vo forme solí 0,25 % hmot., obsah mangánu vo forme solí 0,031 % hmot. sa pridá 1000 g vodného roztoku kyseliny sírovej o koncentrácii 2,5 % hmot. a pri teplote 80 °C trvá extrakcia 2 h. Po oddelení fáz sa zníži obsah solí kobaltu vo zvyškoch na 0,01 % hmot. a soli mangánu na 0,002 % hmot.

Polyesterpolyol sa pripravuje v štvorhrdlej banke o objeme 4 dm<sup>3</sup> opatrenej miešadlom, regulátorom, teploty, náplňovou stúpačkou temperovanou na teplotu 80 °C a prívodom dusíka. K takto upraveným zvyškom z výroby dimetyltereftalátu sa pridá 1000 g dietylenglykolu, 170 g pentaerytritolu a 0,75 g oxidu olovnatého ako transesterifikačného, resp. preesterifikačného katalyzátora. Reesterifikácia prebieha pri teplote 200 °C za miešania (počet otáčok 4 s<sup>-1</sup>) a neustáleho odvádzania metanolu z reakčného pro-

stredia dusíkom ako inertným plynom v množstve  $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ . Počas reakčnej doby 7 h sa vydestiluje  $190 \text{ cm}^3$  destilátu (obsah metanolu 90 % hmot.). Získa sa tmavosfarbený polyesterpolyol o čísle kyslosti 0,8 mg KOH/g, hydroxylovom čísle 455 mg KOH/g a viskozite pri teplote  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  3,8 Pas.

### Príklad 2

Extrakcia zlúčenín kovov zo 1000 g destilačných zvyškov z výroby diemtyltereftalátu (číslo kyslosti 56 mg KOH/g, číslo zmydelnenia 460 mg KOH/g, obsah dimetyltereftalátu 8,2 % hmot., teplota topenia  $55 \text{ }^\circ\text{C}$ , obsah kobaltu 0,001 % hmot., obsah kobaltu vo forme zlúčenín 0,28 % hmot., obsah mangánu 0,001 % hmot., zlúčenín mangánu 0,05 % hmot.) sa robí pri teplote  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  počas 2 h so 600 g destilovanej vody okyslenej 40 g kyseliny octovej. Destilačné zvyšky po oddestilovaní zvyškovej vody obsahujú 0,03 % hmot. kobaltu a 0,0005 % hmot. mangánu vo forme zlúčenín.

Transesterifikácia takto upravených zvyškov sa robí bez prítomnosti esterifikačného, resp. transesterifikačného katalyzátora, za prítomnosti 1000 g dietylenglykolu a 200 g glycerolu pri teplote  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Reakčná doba je 10 h. Získaný polyesterpolyol tmavého sfarbenia má číslo kyslosti 0,6 mg KOH/g, hydroxylové číslo 450 mg KOH/g a viskozitu 3,2 Pas pri teplote  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### Príklad 3

Extrakciou 1200 g destilačných zvyškov špecifikovaných v príklade 1 účinkom 600 g trioktylfosfátu pri teplote  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  sa zníži obsah kobaltu na 0,05 % hmot. a mangánu na 0,005 % hmot.

Polyesterpolyol sa pripraví postupom podľa príkladu 1 transesterifikáciou a polyesterifikáciou upravených zvyškov z výroby diemtyltereftalátu reakciou s 1200 g

dietylénglykolu a 200 g trimetylolpropánu za neprítomnosti katalyzátora transesterifikácie a polyesterifikácie počas 10 h. Produkt je tmavý o čísle kyslosti 0,8 mg KOH/g, hydroxylovom čísle 445 mg KOH/g a viskozite 3,2 Pas pri teplote 25 °C.

#### Príklad 4

Obsah kobaltu, mangánu a ich zlúčenín v destilačných zvyškoch z výroby dietyltereftalátu sa zníži postupom podľa príkladu 1. Transesterifikácia a polyesterifikácia 1200 g takto upravených zvyškov s 217 g etylénglykolu a 250 g 1,4-butándiolu za prítomnosti 0,9 g oxidu olovnatého pri teplote 210 °C počas 12 h sa pripraví tmavosfarbený polyesterpolyol s číslom kyslosti 0,8 mg KOH/g a hydroxylovom čísle 51,2 mg KOH/g.

#### Príklad 5

Po extrakcii 1000 g destilačných zvyškov z výroby kyseliny tereftalovej (číslo kyslosti 457 mg KOH/g, obsah kobaltu vo forme zlúčenín 0,24 % hmot., obsah mangánu 0,005 % hmot., obsah vanádu 0,04 % hmot.), 500 g kyseliny brómovodíkovej o koncentrácii 10 % hmot. pri teplote 60 °C počas 1 h obsahujú zvyšky 0,01 % hmot. kobaltu a 0,001 % hmot. vanádu. Polyesterifikácia takto upravených zvyškov s 900 g dietylénglykolu a 180 g trimetylolpropánu za prítomnosti 0,6 g tetrabutyltitanátu pri teplote 205 °C sa ukončí po 13 h. Polyesterpolyol tmavej farby má číslo kyslosti 1,9 mg KOH/g, hydroxylové číslo 425 mg KOH/g a viskozitu 2,4 Pas pri teplote 25 °C.

## P R E D M E T   V Y N Á L E Z U

227 502

1. Spôsob výroby polyesterpolyolov esterifikáciou a/alebo transesterifikáciou 10 až 100 % hmot. zvyškov z výroby kyseliny tereftalovej a/alebo jej dimetyles-teru prípadne tiež v zmesi s dikarboxylovými kyselina-mi a/alebo jej derivátmi pôsobením dvojsýtnych až viac-sýtnych alkoholov a/alebo alkanolamínov pri teplote 120 až 300 °C, prípadne za prítomnosti esterifikačného a/alebo transesterifikačného katalyzátora, spravidla v inertnej atmosfére, vyznačujúci sa tým, že pred este-rifikáciou a/alebo transesterifikáciou sa z destilač-ných zvyškov z výroby kyseliny tereftalovej a/alebo di-metyltereftalátu aspoň sčasti odstránia kovy, ako kobalt, mangán, železo, chróm, nikel, a/alebo zlúčeniny kovov.

2. Spôsob výroby podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že kovy a/alebo zlúčeniny kovov sa z destilačných zvyš-kov odstránia extrakciou organickým činidlom a/alebo ky-selinou, s výhodou vodným roztokom kyseliny.