

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244304 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **439000**

(22) Data zgłoszenia: **2021.09.21**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.03.27 BUP 13/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.01.08 WUP 02/2024**

(51) MKP:

C08G 63/78 (2006.01)

C08G 63/688 (2006.01)

C08G 63/698 (2006.01)

C08G 65/334 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

C08G 18/46 (2006.01)

C08G 18/50 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIWERSYTET KAZIMIERZA WIELKIEGO,
Bydgoszcz, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**MARCIN BOROWICZ, Szczepanowo, PL
JOANNA PACIOREK-SADOWSKA,
Bydgoszcz, PL
MAREK ISBRANDT, Bydgoszcz, PL
PAWEŁ SANDER, Zamość, PL**

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania biopoliolu zawierającego heteroatomy siarki i boru

PL 244304 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania i modyfikacji surowców polioliowych na bazie oleju roślinnego, zwłaszcza przydatnych do wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych. Znane jest od dawna wytwarzanie sztywnych pianek poliuretanowych przez reakcję poliizocyjanianu z poliestrem zakończonym grupami hydroksylowymi lub poli(eteremoksyalkilenowym) o liczbie hydroksylowej w zakresie od 350 do 900 [Patent pol. 218621; Patent pol. 218718; Hejna A., Kirpluks M., Kosmela P., Cabulis U., Haponiuk J., Piszczek Ł., *Industrial Crops and Products*, 2017, 95, 113. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.10.023>; Johannes Karl Fink, *Reactive Polymers Fundamentals and Applications, A Concise Guide to Industrial Polymers*, Plastics Design Library, Elsevier Inc. 2013; N. V. Gama, A. Ferreira, A. Barros-Timmons, *Materials* 2018, 11, 1841; doi:10.3390/ma1101841].

Poliuretany są polimerami, które zbudowane są z segmentów sztywnych i elastycznych. Segmenty elastyczne wywodzą się z polioli zakończonych grupami hydroksylowymi, spośród których największe znaczenie mają oligooksypropylenole [F. Hoong Yeoh, Ch. S. Lee, Y. Beng Kang, S. Fung Wong, S. Foon Cheng, W. Seng, *Polymers* 2020, 12(8), 1842; <https://doi.org/10.3390/polym12081842>; A. Gondaliya, M. Nejad, Lignin as a Partial Polyol Replacement in Polyurethane Flexible Foam. *Molecules* 2021;26(8):2302. doi:10.3390/molecules26082302]. Są one otrzymywane w wyniku polimeryzacji tlenku propylenu wobec wielowodorotlenowych alkoholi, w obecności katalizatora w postaci KOH. Obecnie stosowane poliole charakteryzują się masą cząsteczkową w zakresie 200-8000 g/mol oraz zawierają od 2 do 8 grup hydroksylowych w cząsteczce. Wśród nich wyróżnia się poliole o budowie alifatycznej, cyklicznej, mogą zawierać ugrupowania heterocykliczne lub aromatyczne. Jeszcze kilka lat temu do produkcji poliuretanów stosowano głównie poliole pochodzenia petrochemicznego. Związki te nie należą do grupy surowców odnawialnych, a ich produkcja jest energochłonna, kosztowna i stwarza zagrożenie dla środowiska naturalnego [H. Sardon, D. Mecerreyes, L. Avérous, C. Jehanno, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2021,9,32, 10664–10677, doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c02361]. Również cena polioli jest trudna do przewidzenia, ze względu na zmieniającą się wartość ropy naftowej. Niestabilne ceny materiałów kopalnych, wizja ich wyczerpania w niedalekiej przyszłości, konieczność stosowania materiałów biodegradowalnych pochodzących ze źródeł odnawialnych, tańszych w produkcji, bardziej wszechstronnych, nadających się do regeneracji spowodowały ukierunkowanie prac w stronę pozyskiwania polioli z materiałów tanich i przyjaznych dla środowiska, jakimi są oleje roślinne.

Poliole petrochemiczne można zastąpić surowcami otrzymywanymi na bazie takich olejów roślinnych jak: sojowy, lniany, kokosowy, słonecznikowy, rzepakowy, arachidowy, palmowy, talowy [Z. Petrovic, *Polym. Review.*, 48, 2008,109; A. Prociak, *Cell. Polymer.*, 26, 2007, 381; H. Pawlik, A. Prociak, J. Pielichowski, *Czasopismo Techniczne*, 1-Ch., 2009, 111; L. Zhang, A Dissertaion Submitted To The Faculty Of The Graduate School of The University of Minnesota, September, 2008, Minneapolis, Minnesota; H. Yeganeh, M.R. Mehdizadeh, *Eur. Polym. J.*, 40, 2004,1233; A. Zlatanic, C. Lava, W. Zhang, Z.S. Petrovic, *J. Polym. Sci B: Polym. Phys.*, 42, 2004, 809; M. Ionescu, *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, Rapra Technology Limited, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, 2005]. Do produkcji tworzyw poliuretanowych wprowadza się również zepoksydowane wyższe kwasy tłuszczowe pochodzenia roślinnego. Oleje pochodzenia naturalnego są tanie i ekologiczne, uniwersalne w użyciu, których zastosowanie jako składniki do otrzymywania lub modyfikacji tworzyw poliuretanowych jest uzasadnione. Oleje roślinne, przed zastosowaniem jako składnik polioliowy do produkcji pianek poliuretanowych należy poddać zazwyczaj dwuetapowemu procesowi technologicznemu. W pierwszym etapie nienasycone wiązania wyższych kwasów tłuszczowych ulegają epoksydacji (najczęściej nadkwasami, generowanymi w środowisku reakcji), a następnie prowadzi się reakcje utlenionych olejów z alkoholem w celu otwarcia pierścieni epoksydowych. Otwierając pierścienie małowcząsteczkowymi, jedno- lub wielofunkcyjnymi alkoholami, aminami i kwasami uzyskuje się poliole o różnej funkcjonalności i właściwościach, przydatnych do różnych zastosowań [A. Prociak, L. Szczepkowski, J. Ryszkowska, M. Kurańska, M. Auguścik, E. Malewska, M. Gloc, S. Michałowski, Influence of chemical structure of petrochemical polyol on properties of bio-polyurethane foams. *J. Polym. Environ.* 2019, 27, 11, 2360-2368. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01527-7>; Natural Oil Polyols Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Soy Oil, Castor Oil), By End-use (Construction, Electronics & Appliances), By Region, And Segment Forecasts, 2020-2027].

Obecne trendy ukierunkowują produkcję pianek poliuretanowych na stosowanie substancji przyjaznych dla środowiska, wprowadzanie surowców ze źródeł odnawialnych oraz rozwiązywanie problemów istotnych ze względu na bezpieczeństwo stosowania już na etapie projektowania procesów produkcyjnych.

Niezwykle ważnym jest bezpieczeństwo ogniowe materiałów poliuretanowych, ponieważ tak jak większość materiałów organicznych, są one palne. Dlatego wiele aplikacji materiałów poliuretanowych wymaga stosowania substancji zmniejszających palność. Aktualnie dąży się eliminacji toksycznych halogenowych środków zmniejszających palność tworzyw poliuretanowych. Z punktu widzenia toksykologicznego i ekologicznego stosowanie halogenowych retardantów posiada znaczne wady. Wiąże się to z ryzykiem emisji dużej ilości toksycznych związków w trakcie pożaru. Podczas rozkładu termicznego materiału zawierającego halogen wydzielają się gazy takie jak np.: chlorowódór, który wykazuje bardzo silne działania drażniące i toksyczne dla ludzi [K. Zhang, Y. Hong, N. Wang, Y. Wang, Flame retardant polyurethane foam prepared from compatible blends of soybean oil-based polyol and phosphorus containing polyol. J. Appl. Polym. Sci. 2018, 135, 5, 45779. <https://doi.org/10.1002/app.45779>].

Bardzo popularne w branży poliuretanowej jest syntezywanie polioli, które zawierają w swojej strukturze atomy pierwiastków, które należą do tzw. opóźniaczy palenia materiałów poliuretanowych na ich bazie. Zaliczane są do nich takie pierwiastki jak: bor, siarka, fosfor, azot, krzem [L. Zhang, M. Zhang, L. Hu, Y. Zhou, Synthesis of rigid polyurethane foams with castor oil-based flame retardant polyols. Ind. Crops Prod. 2014, 52, 380-388. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.10.043>; M. Borowicz, J. Paciorek-Sadowska, J. Lubczak, B. Czupryński, Biodegradable, flame-retardant, and bio-based rigid polyurethane/poly isocyanurate foams for thermal insulation application. Polymers 2019, 11, 11, 1816. <https://doi.org/10.3390/polym11111816>; E. Chmiel, M. Barcikowska, J. Lubczak, Pianki poliuretanowe z pierścieniem 1, 3, 5-triazynowym i atomami krzemu. Chemical Technology and Biotechnology, 2017, 1-16]. Układ heteroatomów - boru i siarki wbudowanych w strukturę biopoliolu na bazie oleju z gorczycy białej zalicza się do bardzo skutecznych inhibitorów spalania. Mechanizm ich działania jest podobny do mechanizmu działania retardantów halogenowych, a jednocześnie pozbawiony ich toksyczności [J. Paciorek-Sadowska, Badania nad wpływem pochodnych kwasu borowego i N, N'-di(hydroksymetylo)mocznika na właściwości sztywnych pianek poliuretanowo-poliizolacyjanurowych, Wydawnictwo Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego, Bydgoszcz, Polska, 2011].

Opracowany sposób otrzymywania biopolioli na bazie oleju z gorczycy białej (*Sinapis alba*) zawierających atomy boru i siarki stanowi nowe spojrzenie na możliwość modyfikacji klasycznej metody ich syntezy polegającej na epoksydacji wiązań podwójnych zawartych oleju i otwierania otrzymanych pierścieni epoksydowych odpowiednim diolem umożliwia wytworzenie bardzo konkurencyjnego pod względem cenowym i jakościowym surowca do produkcji materiałów poliuretanowych. Zastosowane metody syntezy stanowią alternatywę dla metod konwencjonalnych, oraz umożliwiają otrzymanie surowców polioliowych, które jednocześnie pochodzą ze źródeł roślinnych, są potencjalnym związkiem zmniejszającym palność materiałów poliuretanowych otrzymanych na ich bazie oraz ze względu na specyfikę swojej struktury są potencjalnie podatne na biodegradację.

Istotą wynalazku są trzy sposoby otrzymywania biopolioli na bazie oleju z gorczycy białej, zawierających w swojej strukturze heteroatomy boru oraz siarki charakteryzujące się tym, że reakcje ich otrzymywania przeprowadza się w kilku etapach obejmujących epoksydację wiązań nienasyconych zawartych w oleju, otwarcia pierścieni epoksydowych za pomocą 2,2'-tiodietanolu lub boranu tri(2-(2-hydroksyetylosulfanylo)etylu), a w przypadku otwierania pierścieni za pomocą 2,2'-tiodietanolu dodatkowej reakcji estryfikacji grup hydroksylowych kwasu borowego lub di(2-(2-hydroksyetylosulfanylo)etylu).

Sposób otrzymywania biopoliolu na bazie oleju z gorczycy białej zawierającego heteroatomy boru i siarki przeprowadza się w trzech etapach obejmujących epoksydację wiązań nienasyconych zawartych w oleju w reakcji oleju surowego z gorczycy białej z lodowatym kwasem octowym, 30% nadtlaniem wodoru i 96% kwasem siarkowym jako katalizatorem w stosunku molowym reagentów wynoszącym 1:1:1:0,02, otwieranie pierścieni epoksydowych za pomocą 2,2'-tiodietanolu oraz 96% kwasu siarkowego jako katalizatora w stosunku molowym reagentów wynoszącym 1:1:0,01, estryfikację grup hydroksylowych za pomocą kwasu borowego w obecności 96% kwasu siarkowego jako katalizatora w stosunku molowym reagentów wynoszącym 1:1:0,07 oraz ksylenu jako rozpuszczalnika.

Sposób otrzymywania biopoliolu na bazie oleju z gorczycy białej zawierającego heteroatomy boru i siarki przeprowadza się w czterech etapach obejmujących syntezę boranu di(2-(2-hydroksyetylosulfanylo)etylu) w wyniku reakcji kwasu borowego z 2,2'-tiodietanolem w stosunku molowym 1:2 w obecności 96% kwasu siarkowego jako katalizatora w ilości 0,07 mola oraz ksylenu jako rozpuszczalnika, epoksydację wiązań nienasyconych zawartych w oleju w reakcji oleju surowego z gorczycy białej z lodowatym kwasem octowym, 30% nadtlaniem wodoru i 96% kwasem siarkowym jako katalizatorem w stosunku molowym reagentów wynoszącym 1:1:1:0,02, otwieranie pierścieni epoksydowych za pomocą 2,2'-tiodietanolu oraz 96% kwasu siarkowego jako katalizatora w stosunku molowym reagentów wynoszącym

1:1:0,01, estryfikację grup hydroksylowych za pomocą boranu di(2-(2-hydroksyetylosulfanylo)etylu) w obecności 96% kwasu siarkowego jako katalizatora w stosunku molowym wynoszącym 1:1:0,07 oraz ksylenu jako rozpuszczalnika.

Sposób otrzymywania biopoliolu na bazie oleju z gorczycy białej zawierającego heteroatomy boru i siarki przeprowadza się w trzech etapach obejmujących syntezę boranu tri(2-(2-hydroksyetylosulfanylo)etylu) w wyniku reakcji kwasu borowego z 2,2'-tiodietanolem w stosunku molowym 1:3 w obecności 96% kwasu siarkowego jako katalizatora w ilości 0,07 mola oraz ksylenu jako rozpuszczalnika, epoksydację wiązań nienasyconych zawartych w oleju w reakcji oleju surowego z gorczycy białej z lodowatym kwasem octowym, 30% nadtlakiem wodoru i 96% kwasem siarkowym jako katalizatorem w stosunku molowym reagentów wynoszącym 1:1:1:0,02, otwieranie pierścieni epoksydowych za pomocą boranu tri(2-(2-hydroksyetylosulfanylo)etylu) oraz 96% kwasu siarkowego jako katalizatora w stosunku molowym wynoszącym 1:1:0,02.

Zaletą sposobu według wynalazku jest sposób otrzymywania polioli na bazie oleju z gorczycy białej zawierających heteroatomy siarki i boru z wykorzystaniem 2,2'-tiodietanolu i kwasu borowego, którego produktem końcowym są nowe surowce poliolowe stanowiące ekologiczną i ogniobezpieczną alternatywę dla polioli petrochemicznych wykorzystywanych w produkcji materiałów poliuretanowych.

Przedmiot wynalazku przedstawiony został na przykładach wykonania:

Przykład 1

Reakcję prowadzono w szklanym reaktorze o pojemności 1000 cm³ z płaszczem grzewczym, wyposażonym w chłodnicę zwrotną, czujnik temperatury, wkraplacz i mieszadło mechaniczne. Olej z gorczycy białej, lodowaty kwas octowy i 96% kwas siarkowy załadowano do reaktora i ogrzano do 40°C. Po osiągnięciu tej temperatury stopniowo dodawano 30% nadtlak wodoru. Po dodaniu nadtlaku wodoru całą mieszaninę ogrzano do 60°C. Reakcję prowadzono trzy godziny. Stosunek molowy reagentów obliczony na podstawie liczby jodowej oleju z gorczycy wynosił 1:1:1:0,02 (olej z gorczycy: kwas octowy: nadtlak wodoru: kwas siarkowy). Po reakcji fazy olejową i wodną rozdzielono. Fazę olejową przemyto wodą destylowaną i osuszono stałym bezwodnym siarczanem magnezu. W wyniku pierwszego etapu syntezy otrzymano epoksydowany olej z gorczycy.

W drugim etapie epoksydowany olej z nasion gorczycy, 2,2'-tiodietanol oraz katalizator reakcji - kwas siarkowy załadowano do szklanego reaktora z płaszczem grzewczym, który został wyposażony w chłodnicę zwrotną, czujnik temperatury i mieszadło mechaniczne. Stosunek molowy reagentów obliczony na podstawie liczby epoksydowej oleju z gorczycy białej wynosił 1:1:0,01 (epoksydowany olej z gorczycy: 2,2'-tiodietanol: kwas siarkowy). Następnie całą mieszaninę ogrzano do 120°C. Reakcję prowadzono przez pięć godzin aż do otwarcia wszystkich grup epoksydowych przez 2,2'-tiodietanol. Po tym etapie otrzymano polioli na bazie oleju z gorczycy białej zawierający atomy siarki. Następnie zobojętniono go stałym bezwodnym siarczanem magnezu i destylowano pod próżnią w celu zmniejszenia zawartości wody.

W trzecim etapie do biopoliolu na bazie oleju z gorczycy białej zawierającego atomy siarki wprowadzono atomy boru. W tym celu biopolioli poddano reakcji z kwasem borowym. Reakcję prowadzono w formie destylacji azeotropowej w układzie wyposażonym w odbieralnik Deana-Starka. Reakcja częściowej estryfikacji kwasu borowego biopolioliem była prowadzona w obecności katalizatora kwasowego (96% kwas siarkowy) oraz rozpuszczalnika tworzącego mieszaninę azeotropową z powstającą w reakcji wodą (najkorzystniej ksylen). Stosunek molowy reagentów w reakcji wynosił 1:1:0,07 (polioli na bazie oleju z gorczycy białej zawierający atomy siarki: kwas borowy: kwas siarkowy). Równomolowy stosunek biopoliolu do kwasu borowego oznaczał, że jedna grupa hydroksylowa biopoliolu będzie reagowała z jedną grupą -OH kwasu borowego. Reakcję prowadzono w temperaturze w przedziale 110-115°C w którym oddestylowano wodę powstającą w reakcji. Za koniec reakcji uznano moment w którym oddestylowano stechiometryczną ilość wody, która powinna powstać w tej reakcji. Mieszaninę składającą się z biopoliolu i ksylenu destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem w celu usunięcia rozpuszczalnika z produktu końcowego.

Produktem reakcji jest brązowy polioli w postaci stałej o liczbie hydroksylowej 55,25 ± 0,43 mg KOH/g, liczbie kwasowej 55,25 ± 0,43 mg KOH/g, gęstości 1,19 ± 0,01 g/cm³, zawartości wody 0.10 ± 0.01% mas., pH 4,5 ± 0,2, zawartości pierwiastków: C-54,53%, H-10,16%, O-26,18%, S-5,08%, B-4,05%. Widmo FTIR otrzymanego polioli wykazywało obecność pików: 3210 cm⁻¹ od wiązania O-H, 1460 cm⁻¹ i 1380 cm⁻¹ od wiązania C-H w grupach CH₂ i CH₃, 1740 cm⁻¹ od wiązania C=O, 1250 cm⁻¹, 1160 cm⁻¹ i 1099 cm⁻¹ od wiązania C-O i odnotowano również obecność pasma drgań rozciągających

przy 655 cm^{-1} należących do wiązania C-S oraz charakterystyczne pasmo przy 781 cm^{-1} od wiązania B-O.

Przykład 2

Synteza biopoliolu przebiega w czterech etapach. Dwa pierwsze etapy są analogiczne jak w przypadku dwóch pierwszych etapów syntezy biopoliolu zaprezentowanych w **Przykładzie 1**. Trzeci etap syntezy polegał na zsyntezowaniu boranu di(2-(2-hydroksyetylosulfanylo)etylu). W tym celu do kolby reakcyjnej wyposażonej w mieszadło mechaniczne, czujnik temperatury oraz odbieralnik Deana-Starka z chłodnicą zwrotną wprowadzono kwas borowy, 2,2'-tiodietanol i kwas siarkowy oraz ksylen jako rozpuszczalnik. Stosunek molowy reagentów wynosił 1:2:0,07 (kwas borowy: 2,2'-tiodietanol: 96% kwas siarkowy). Reakcję prowadzono w formie destylacji azeotropowej usuwając wodę powstającą w wyniku reakcji 2,2'-tiodietanolu i kwasu borowego. Wodę powstałą w reakcji destylowano w temperaturze 113°C do momentu uzyskania jej stechiometrycznej ilości. Po zakończeniu reakcji otrzymany boran di(2-(2-hydroksyetylosulfanylo)etylu) destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem do całkowitego usunięcia ksyleny.

Otrzymany boran zastosowano do ostatniego etapu syntezy z poliolu na bazie oleju z gorczycy białej. Reakcję ponownie prowadzono w formie destylacji azeotropowej w układzie wyposażonym w odbieralnik Deana-Starka. W tym celu do układu wprowadzono równomolowe ilości biopoliolu na bazie oleju z gorczycy białej zawierającego atomy siarki (1 mol) i boranu di(2-(2-hydroksyetylosulfanylo)etylu) (1 mol) i katalizator w postaci 96% kwasu siarkowego w ilości 0,07 mola oraz ksyleny jak rozpuszczalnika tworzącego azeotrop z powstającą wodą. Destylację powstającej wody prowadzono w 115°C do uzyskania jej stechiometrycznej ilości. Następnie usunięto rozpuszczalnik za pomocą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

Produktem reakcji jasno pomarańczowy polioliol w postaci ciekłej o liczbie hydroksylowej $188,34 \pm 2,91\text{ mg KOH/g}$, liczbie kwasowej $2,42 \pm 0,22\text{ mg KOH/g}$, gęstości $1,09 \pm 0,02\text{ g/cm}^3$, lepkości $9,400 \pm 200\text{ mPa}\cdot\text{s}$, zawartości wody $0,05 \pm 0,01\%$ mas., pH $7,0 \pm 0,1$, zawartości pierwiastków: C-65,20%, H-11,48%, O-14,06%, S-7,44%, B-1,82%. Widmo FTIR otrzymanego polioliolu wykazywało obecność pików pasma drgań rozciągających wiązania O-H przy 3405 cm^{-1} , a dla drgań deformacyjnych przy 1034 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} od wiązania C-H w grupach CH_2 i CH_3 , 1740 cm^{-1} od wiązania C=O, 1250 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} i 1099 cm^{-1} od wiązania C-O i odnotowano również obecność pasma drgań rozciągających przy 655 cm^{-1} należących do wiązania C-S oraz charakterystyczne pasmo przy 781 cm^{-1} od wiązania B-O.

Przykład 3

Synteza biopoliolu przebiega w trzech etapach. Pierwszy z nich analogiczny jak etap pierwszy w **Przykładzie 1** i prowadził do otrzymania epoksydowanego oleju z gorczycy. Niezależnie od niego prowadzona była synteza boranu tri(2-(2-hydroksyetylosulfanylo)etylu). Reakcja była prowadzona w takim samym sposób jak synteza boranu di(2-(2-hydroksyetylosulfanylo)etylu), różniła się tylko stosunkami molowymi reagentów, które wynosiły 1:3:0,07 (kwas borowy: 2,2'-tiodietanol: kwas siarkowy).

Otrzymany boran tri(2-(2-hydroksyetylosulfanylo)etylu) zastosowano jako czynnik otwierający pierścienie epoksydowe epoksydowanego oleju z gorczycy. W tym celu do reaktora wyposażonego w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne i czujnik temperatury wprowadzono epoksydowany olej z gorczycy, boran tri(2-(2-hydroksyetylosulfanylo)etylu) i 96% kwas siarkowy. Stosunek molowy tych reagentów wynosił odpowiednio 1:1:0,02. Mieszaninę ogrzano do 120°C i prowadzono reakcję otwierania pierścieni epoksydowych. Reakcja trwała ok. czterech godzin. Za jej koniec uznano moment w którym wartość liczby epoksydowej pobranej próby wynosiła 0. Otrzymany biopolioliol ochłodzono do temperatury pokojowej i zneutralizowano bezwodnym siarczanem magnezu.

Produktem reakcji był pomarańczowy polioliol w postaci ciekłej o liczbie hydroksylowej $178,42 \pm 4,34\text{ mg KOH/g}$, liczbie kwasowej $1,13 \pm 0,13\text{ mg KOH/g}$, gęstości $1,10 \pm 0,01\text{ g/cm}^3$, lepkości $8,800 \pm 250\text{ mPa}\cdot\text{s}$, zawartości wody $0,05 \pm 0,01\%$ mas., pH $7,1 \pm 0,1$, zawartości pierwiastków: C-66,20%, H-11,69%, O-15,82%, S-5,49%, B-0,80%. Widmo FTIR otrzymanego polioliolu wykazywało obecność pików pasma drgań rozciągających wiązania O-H przy 3405 cm^{-1} , a dla drgań deformacyjnych przy 1034 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} od wiązania C-H w grupach CH_2 i CH_3 , 1740 cm^{-1} od wiązania C=O, 1250 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} i 1099 cm^{-1} od wiązania C-O i odnotowano również obecność pasma drgań rozciągających przy 655 cm^{-1} należących do wiązania C-S oraz charakterystyczne pasmo przy 781 cm^{-1} od wiązania B-O.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania biopoliolu na bazie oleju z gorzycy białej zawierającego heteroatomy boru i siarki, **znamienny tym**, że syntezę przeprowadza się w trzech etapach obejmujących epoksydację wiązań nienasyconych zawartych w oleju w reakcji oleju surowego, z gorzycy białej z lodowatym kwasem octowym, 30%, nadtlaniem wodoru i 96% kwasem siarkowym jako katalizatorem w stosunku molowym reagentów wynoszącym 1:1:1:0,02, otwieranie pierścieni epoksydowych za pomocą 2,2'-tiodietanolu oraz 96% kwasu siarkowego jako katalizatora w stosunku molowym reagentów wynoszącym 1:1:0,01, estryfikację grup hydroksylo- wych za pomocą kwasu borowego w obecności 96% kwasu siarkowego jako katalizatora w stosunku molowym reagentów wynoszącym 1:1:0,07 oraz ksylenu jako rozpuszczalnika.
2. Sposób otrzymywania biopoliolu na bazie oleju z gorzycy białej zawierającego heteroatomy boru i siarki, **znamienny tym**, że syntezę przeprowadza się w czterech etapach obejmujących syntezę boranu di(2-(2-hydroksyetylosulfanylo)etylu) w wyniku reakcji kwasu borowego z 2,2'-tiodietanolem w stosunku molowym 1:2 w obecności 96% kwasu siarkowego jako katalizatora w ilości 0,07 mola oraz ksylenu jako rozpuszczalnika, epoksydację wiązań nienasyconych zawartych w oleju w reakcji oleju surowego z gorzycy białej z lodowatym kwasem octowym, 30% nadtlaniem wodoru i 96% kwasem siarkowym jako katalizatorem w stosunku molowym reagentów wynoszącym 1:1:1:0,02, otwieranie pierścieni epoksydowych za pomocą 2,2'-tiodietanolu oraz 96% kwasu siarkowego jako katalizatora w stosunku molowym reagentów wynoszącym 1:1:0,01, estryfikację grup hydroksylo- wych za pomocą boranu di(2-(2-hydroksyetylo- sulfanylo)etylu) w obecności 96% kwasu siarkowego jako katalizatora w stosunku molowym wynoszącym 1:1:0,07 oraz ksylenu, jako rozpuszczalnika.
3. Sposób otrzymywania biopoliolu na bazie oleju z gorzycy białej zawierającego heteroatomy boru i siarki, **znamienny tym**, że syntezę przeprowadza się w trzech etapach obejmujących syntezę boranu tri(2-(2-hydroksyetylosulfanylo)etylu) w wyniku reakcji kwasu borowego z 2,2'-tiodietanolem w stosunku molowym 1:3 w obecności 96% kwasu siarkowego jako katalizatora w ilości 0,07 mola oraz ksylenu jako rozpuszczalnika, epoksydację wiązań nienasyconych zawartych w oleju w reakcji oleju surowego z gorzycy białej z lodowatym kwasem octowym, 30% nadtlaniem wodoru i 96% kwasem siarkowym jako katalizatorem w stosunku molowym reagentów wynoszącym 1:1:1:0,02, otwieranie pierścieni epoksydowych za pomocą boranu tri(2-(2-hydroksyetylo- sulfanylo)etylu) oraz 96% kwasu siarkowego jako katalizatora w sto- sunku molowym wynoszącym 1:1:0,02.