



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 01.07.74 (P. 172351)

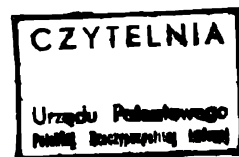
Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 31.01.76

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1978

MKP C08g 23/02

Int. Cl.² C08G 65/02



Twórcy wynalazku: Tadeusz Śnieżek, Jerzy Wojciechowski, Zdzisław Maciejewski

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób wytwarzania rozgałęzionych polieterów przeznaczonych do produkcji poliuretanów o podwyższonej termoodporności

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polieterów rozgałęzionych przeznaczonych do produkcji poliuretanów, o podwyższonej odporności termicznej i zwiększonej odporności na palenie, przeznaczonych do izolacji cieplnych, zwłaszcza rurociągów parowych.

Według dotychczas znanych sposobów polieteru rozgałęzione wytwarza się z alkoholi dwu lub wielofunkcyjnych w procesie poliaddycji z tlenkami alkilenowymi, prowadzonym wobec katalizatorów kationowych lub anionowych oraz na bazie związków zawierających pierścienie aryłowe z łańcuchami oksyalkilenowymi lub powstałymi przez poliaddycję epichlorowcohydryny. Wprawdzie polieteru zawierające pierścienie są bardziej odporne na palenie lecz tylko z małymi wyjątkami posiadają łańcuchy rozgałęzione w wypadku zastosowania do kondensacji pochodnych hydrochinonu, rezorcyny, względnie pirokatechiny.

W innych wypadkach związki otrzymane z oksyalkilenowania fenoli i ich pochodnych po kondensacji z formaldehydem dają łańcuchy liniowe a bardzo często część produktu nie ulega kondensacji i w ten sposób otrzymane pianki z takich polieterów posiadają niską temperaturę mięknięcia ponieważ zawierają duże ilości substancji plastyfikujących je. Można wprawdzie te związki usieciować zwiększając ilość katalizatora i formaldehydu lecz wtedy uzyskuje się produkt bardzo lepki nie

2

nadający się do przerobu na typowych maszynach spieniających.

Według opisu patentowego nr 65336 otrzymuje się polieteru zawierające w swej budowie elementy zwiększające odporność termiczną oraz niepalność otrzymanych z nich poliuretanów.

Jako elementy obniżające palenie w procesie stosuje się związki aryłowe zawierające podstawniki chlorowcowe w pierścieniu jak 4,4'-dihydroksy 3,5, 3',5' czterochlorodwufenylotrójchloroetan, 4,4'-dihydroksy-3,3', 5,5'-czterochlorodwufenylodwumetylometan oraz epichlorowcohydryny, które wprowadzają chlorowce do łańcucha polieterowego.

W rozwiązaniu opisanym w opisie patentowym nr 68773 polieteru o zmniejszonych własnościach palnych i samogasnących, stosowanych do produkcji poliuretanów wytwarza się przez poliaddycję pirokatechiny, rezorcyny, hydrochinonu, dianu, lub frakcji pirokatechinowych z tlenkami alkilenowymi i/lub epichlorowcohydrynami oraz kondensacji tych produktów z chloralem.

W opisie patentowym nr 58921 ujawniony jest proces w którym poprawienie własności polieteru, zwłaszcza odporności termicznej ma miejsce przez wprowadzenie do związku azotu trzeciorzędowego pochodzącego od kwasu cyjanurowego oraz chlorowca od epichlorowcohydryny.

Według opisu patentowego nr 77917 otrzymuje się polieteru przeznaczone do produkcji poliuretanów

o zwiększonej odporności termicznej przez poliaddycję oksyalkilenowanych fenoli, naftoli i pochodnych tych związków z aldehydami i/lub żywicami węglowodorowymi oraz kondensację chloralem, a według opisu nr 70298 przez poliaddycję krezoli i/lub ksylenoli i/lub fenoli i/lub alkilofenoli z tlenkami alkilenowymi i/lub epichlorowcohydrynami oraz kondensację z nadmiarem chloralu.

Znany jest również sposób wytwarzania antypirenów o dużej zawartości chloru (opis patentowy nr 79085), przez kondensację kwaśnych estrów kwasu fosforowego i arylohydroksywiązków, które stosowane są jako dodatki obniżające palność do innych polieterów, względnie kondensuje z chloralem dając polietera zwiększające termoodporność poliuretanów.

Wszystkie wymienione polietera po spienieniu tworzą produkty poliuretanowe samogasnące o zwiększonej odporności termicznej w granicy temperatur rzędu 120 °C, którą uzyskuje się przez odpowiednie usiecianie polieterów oraz wprowadzenie do struktury związku pierścieni arylo-

Celem wynalazku było uzyskanie polieterów, które po spienieniu dawałyby produkty termoodporne na temperatury 150—170 °C przeznaczone do izolacji cieplochronnych rurociągów z parą wodną.

Stwierdzono, że polietera o dużym rozgałęzieniu i lepkości nie przekraczającej 6000 cP, dające się przetwarzać na typowych maszynach spieniających, o odporności termicznej do 170 °C, można otrzymać wprowadzając do arylohydroksyoksyalkilenowanych politlenków dodatek żywicy z grupy aminoplastów.

Sposobem według wynalazku polietera rozgałęzione przeznaczone do produkcji poliuretanów o podwyższonej termoodporności wytwarza się przez poliaddycję tlenków alkilenowych np. epichlorowcohydryn z ewentualnie podstawionym fenolem jak: alkilofenolem, krezolami, ksylenolami, pirokatechiną, rezorcyną, hydrochinonem, dianem, alkoholem 3-fenoksy-2-hydroksypropylowym, naftolami lub ich mieszaninami. Następnie na produkty poliaddycji, zawierające 1—10 moli tlenków alkilenowych na 1 mol hydroksywiązków, działa się wobec katalizatorów kwaśnych, korzystnie HCl, HBr, H₃PO₄, H₂SO₄, POCl₃, PCl₃, PCl₅ lub silnie kwaśnych kationitów, formaldehydem lub aldehydem octowym lub furfurolem lub chloralem względnie mieszaniną tych związków, stosując na 1 mol oksyalkilatu 0,3—1,2 mola aldehydu lub mieszaniny.

Katalizatory POCl₃, PCl₃ lub PCl₅ wprowadza się do procesu w formie roztworu benzenowego lub roztworu w innym lotnym węglowodorze. Proces prowadzi się w temperaturze 60—120 °C wprowadzając w trakcie reakcji 1—50% wagowych w odniesieniu do produktu końcowego, czynnika obniżającego lepkość produktu, którym jest żywica toluenowo-formaldehdowa. Ponadto wprowadza się w trakcie procesu czynnik zwiększający usiecianie produktu, z grupy żywicy aminoplastów, to jest żywicy cyjanurowo-formaldehdową i/lub guanidynowoformaldehdową i/lub tiomocznikowo-

formaldehdową i/lub melaminowoformaldehdową i/lub mocznikowo-formaldehdową.

Dodatek żywicy stosuje się w ilości 0,2—0,7 mola żywicy w formie stężonego roztworu wodnego lub w formie bezwodnej na 1 mol adduktu wprowadzając żywicę do procesu najlepiej pod koniec reakcji kondensacji. Tak wytworzony polieter odwadnia się i usuwa wprowadzone do układu katalizatory przez związanie ich za pomocą związków dwuepoksydowych lub sześciometylenocztveroaminy lub przez neutralizację.

Tak otrzymany produkt wykazuje po spienieniu polioliu termoodporność 150 °C—170 °C i może być stosowany jako tworzywo izolacyjne dla mediów o wysokiej temperaturze.

Przykład I. Do reaktora emaliowanego o pojemności 10 l wprowadza się 2,26 kg to jest 10 moli oksyetylenowanego fenolu, w którym na 1 mol fenolu zastosowano 3 mole tlenku etylenowego, 1,54 kg — to jest 5 moli oksyetylenowanej pirokatechiny, w której na 1 mol pirokatechiny przypada 4 mole tlenku etylenu, 350 g żywicy toluenowo-formaldehdowej oraz 1050 g formaliny około 35%. Następnie po wymieszaniu dodaje się 150 g kwasu solnego 35%, całość ogrzewa się pod ciśnieniem 0,3 atmosfery w temperaturze 100 °C przez 3—4 godziny. Po tym czasie wprowadza się do mieszaniny 750 g 70% roztworu żywicy mocznikowoformaldehdowej otrzymanej przez działanie mocznika na formaldehyd i zawierającej 2 grupy metylolowe na 1 mol mocznika.

Całość odwadnia się pod próżnią aż do uzyskania żywicy o zawartości około 0,1% wody a następnie wprowadza się izopropylen glinu do uzyskania pH 6—6,5. Po czym do reaktora wprowadza się 50 g węgla aktywnego, miesza jeszcze 30 minut i całość sączy w temperaturze 80—100 °C.

Uzyskana żywica koloru jasno-słomkowego posiada liczbę hydroksylową 180, pH 6—7 i zawartość wody poniżej 0,1%.

Przykład II. Do reaktora jak w przykładzie I wprowadza się 5 moli oksypropylenowanych krezoli o liczbie hydroksylowej 140, to jest 2000 g, 10 moli oksyalkilenowanych ksylenoli przy pomocy mieszaniny tlenków etylenowego i propylenowego o liczbie hydroksylowej 172 to znaczy 3250 g, 5 moli oksyetylenowanego dianu o liczbie hydroksylowej 277, to znaczy 2000 g, 1250 g formaliny 35% oraz 200 g furfurołu.

Następnie wkrapla się do mieszaniny 50 g POCl₃ w formie 50% roztworu benzenowego, a następnie dodaje jeszcze 1 kg żywicy toluenowoformaldehdowej i całość ogrzewa się do temperatury 100 °C. Po 1 godzinie ogrzewania wprowadza się do reaktora 250 g żywicy melaminowo-formaldehdowej, zawierającej 3 grupy metylolowe w cząsteczce melaminy.

Po 5 godzinach ogrzewania w temperaturze 100—110 °C produkt odwadnia się początkowo pod normalnym ciśnieniem, pod koniec pod próżnią a następnie wprowadza się stężony roztwór wodny sześciometylenocztveroaminy do uzyskania pH 6—6,5.

Uzyskuje się po odsączeniu żywicę koloru słom-

kowego o pH 6—6,5 i zawartości wody poniżej 0,1%.

Przykład III. Do reaktora emaliowanego pojemności 15 l zaopatrzonego w mieszadło, ogrzewanie, termometr, chłodnicę zwrotną i destylacyjną wprowadza się 2860 g (10 moli) adduktu rezorcyny z 4 molami tlenku etylenowego, 3560 g (10 moli adduktu frakcji pirokatechinowej tzn. mieszaniny pirokatechiny z metylopirokatechiną z 4 molami tlenku etylenowego, 670 g (2 mole) adduktu fenolu z mieszaniną 2 moli epichlorohydryny z 1 molem tlenku propylenowego, 500 g żywicy toluenowoformaldehydowej, 150 g 80% kwasu fosforowego oraz roztwór stężony bromowodoru zawierający 100 g HBr.

Całość mieszając, ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną i w ciągu 2 godzin wprowadza 440 g (10 moli) aldehydu octowego a następnie 730 g (5 moli) chloralu, podnosząc temperaturę w taki sposób ażeby nie było dławienia w chłodnicy. Gdy temperatura cieczy osiągnie 100 °C wolno wprowadza się roztwór wodny żywicy cyjanurowoformaldehydowej w ilości 450 g (2 moli) w przeliczeniu na 100% produkt oraz 680 g (5 moli) roztworu wodnego żywicy tiomocznikowoformaldehydowej w przeliczeniu na żywicę 100%. Obie żywice posiadają średnio po jednej grupie metylolowej przy każdym azocie.

Po godzinnym ogrzewaniu całości, odwadnia się produkt pod próżnią w temperaturze poniżej 100 °C a pod koniec destylacji wprowadza się sześciometylenoczeroaminę w formie stężonego roztworu wodnego w ilości 100—150 g dla uzyskania żywicy powyżej 6,5 pH. W celu uzyskania produktu o jasnym zabarwieniu dodaje się 50—70 g węgla aktywowanego, miesza ok. 30 minut i po oziębieniu do 40—50 °C sączy od soli i sorbentu.

Uzyskany produkt posiada liczbę hydroksylową ok. 300—320 mg KOH/g, pH 6—7 i zawartość wody poniżej 0,2%.

Przykład IV. Do reaktora emaliowanego pojemności ok. 10 l wyposażonego jak w przykładzie III wprowadza się 3150 g (10 moli) adduktu hydrochinonu z 2 molami tlenku propylenowego i 2 molami tlenku etylenowego na mol hydrochinonu, 830 g (3 mole) adduktu δ -naftolu z 3 molami tlenku etylenowego, 590 g (2 mole) adduktu mieszaniny meta i parakrezolu z epichlorohydryną użytej w ilości 2 moli epichlorohydryny na mol krezolu, 350 g żywicy toluenofomaldehydowej, 150 g trójchlorku fosforu lub 150 g pięciochlorku fosforowego w formie 50% roztworu w benzenie lub toluenie a następnie całość mieszając i ogrzewając pod chłodnicą zwrotną wolno wprowadza się 515 g (6 moli) 35% roztworu formaldehydu tzn. formaliny uważając, ażeby ogrzewanie przebiegało z taką szybkością by nie następowało dławienie w chłodnicy zwrotnej.

Po wprowadzeniu formaliny wprowadza się następnie wolno 575 g (6 moli) furfurołu. Po wprowadzeniu furfurołu i uzyskaniu temperatury 90—100 °C wolno wprowadza się 300 g (2 mole) żywicy guanidynowoformaldehydowej w przeliczeniu na 100% produkt oraz 430 g (2,5 mola) żywicy mo-

cznikowoformaldehydowej w przeliczeniu na 100% produkt. Po godzinnym ogrzewaniu całości produkt poddaje się destylacji próżniowej w temperaturze poniżej 100 °C. Pod koniec destylacji wody wprowadza się 50 g epichlorohydryny lub lepiej innego związku dwuepoksydowego dla związania wolnego chlorowodoru a następnie podnosi się pH do 6,5 przy pomocy dodatku sześciometylenoczeroaminy.

Następnie całość sączy w temperaturze 40—60 °C z węglem aktywowanym lub innym sorbentem. Uzyskany produkt posiada liczbę hydroksylową ok. 300—280 mg KOH/g, pH 6—7 i zawartość wody poniżej 0,2%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania rozgałęzionych polietarów przeznaczonych do produkcji poliuretanów o podwyższonej termoodporności, przez poliaddycję tlenków alkilenowych z ewentualnie podstawionym fenolem lub ich mieszaninami, **znamienny tym**, że na produkty poliaddycji zawierające 1—10 moli tlenków alkilenowych na 1 mol hydroksyzwiązku działa się wobec katalizatorów kwaśnych, korzystnie HCl, HBr, H_3PO_4 , H_2SO_4 , $POCl_3$, PCl_3 , PCl_5 lub silnie kwaśnych kationitów, formaldehydem, aldehydem octowym, furfurolem, chloralem lub ich mieszaniną stosując na 1 mol oksyalkilatu 0,3—1,2 mola aldehydu lub mieszaniny, przy czym proces prowadzi się w temperaturze 60—120 °C z dodatkiem czynnika obniżającego lepkość produktu stanowiącego żywicę toluenowo-formaldehydową stosowaną w ilości od 1 do 50% wagowych w odniesieniu do produktu końcowego oraz czynnika zwiększającego usieciowanie produktu stanowiącego żywicę z grupy aminoplastów w ilości 0,2—0,7 mola żywicy w postaci stężonego roztworu wodnego lub w postaci bezwodnej na 1 mol adduktu, najlepiej pod koniec reakcji kondensacji, po czym polieter odwadnia się, a wprowadzone do układu katalizatory wiąże się za pomocą związków dwuepoksydowych lub neutralizuje sześciometylenoczeroaminą i oddziela od polioliu przez filtrację.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosowane w procesie katalizatory $POCl_3$, PCl_3 lub PCl_5 wprowadza się do procesu w formie roztworu benzenowego lub w innym węglowodorze.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako żywicę z grupy aminoplastów stosuje się żywicę cyjanurowoformaldehydową

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako żywicę z grupy aminoplastów stosuje się żywicę guanidynowo-formaldehydową.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako żywicę z grupy aminoplastów stosuje się żywicę mocznikowo-formaldehydową.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako żywicę z grupy aminoplastów stosuje się żywicę melaminowo-formaldehydową.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako żywicę z grupy aminoplastów stosuje się żywicę tiomocznikowoformaldehydową.