

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

97 893

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 14.10.75 (P. 184019)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 23.10.76

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1978

MKP C07c 91/12
C08g 22/38

Int. Cl.³ C07C 91/12
C08G 71/04



Twórcy wynalazku: Leonard Szczepkowski, Józef Papiński, Tadeusz Lesiak,
Stanisław Hernacki, Maria Mierzwa, Tadeusz Cieśla

Uprawniony z patentu tymczasowego: Zakłady Chemiczne „Organika-Zachem”,
Bydgoszcz (Polska)

Sposób wytwarzania katalizatorów do syntezy poliuretanów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych katalizatorów do syntezy poliuretanów o ogólnym wzorze: $[\text{CH}_2/\text{NCH}_2\text{CH}_2]_k \text{H}_m\text{N}/\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}/_n [\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}/\text{CH}_2/\text{CH}_2]_p$, w którym $k, m = 0, 1, 2$; $n, p = 0, 1, 2, 3$ zaś $(k + m + n + p) = 3$. Katalizatory te charakteryzują się wyjątkową aktywnością i selektywnością działania w syntezie wszystkich typów żywic poliuretanowych, przy czym szczególnie aktywnie przyspieszają proces wytwarzania spienionych odmian tych tworzyw.

Znane katalizatory stanowią związki o strukturze III-rzędowych amin oraz związki metaloorganiczne. Wśród katalizatorów pierwszego typu największe znaczenie mają takie aminy jak: trójetylenodwuamina (DABCO), N-metylo- i N-etylo-morfolina, N,N'-dwumetylo- i N,N'-dwuetylopiperazyna, trójetylenoamina, N,N-dwumetyloetanolamina, N,N-dwuetylocykloheksyloamina, 1-/β-hydroksyetylo-/4-metylopiperazyna oraz ich homologi i pochodne. Spośród katalizatorów drugiego typu stosowane są głównie organiczne związki cyny, a przede wszystkim zaś dwuocian i dwulaurynian dwubutylocyny oraz 2-etylokapronian i kaprylan cynawy. Katalizatory te posiadają wiele wad, do których należy przede wszystkim ich mała selektywność działania. Niektóre natomiast katalizatory aminowe posiadają znaczną prężność par i lotność, co powoduje, że otrzymane przy ich użyciu tworzywa poliuretanowe a zwłaszcza pianki nabierają specyficznego nieprzyjemnego zapachu.

Wadą katalizatorów cynoorganicznych jest głównie to, że pozostają w powstałej żywicy i z upływem czasu wywołują w niej niepożądane zmiany. Wad tych pozbawione są w dużej mierze nowe, katalitycznie czynne związki organiczne wytworzone sposobem według wynalazku, które dzięki dużemu ciężarowi cząsteczkowemu, wykazują małą lotność i są praktycznie pozbawione charakterystycznego dla amin przykrego zapachu.

Wytwarzanie katalitycznie aktywnych związków organicznych o ogólnym wzorze: $[\text{CH}_2/\text{NCH}_2\text{CH}_2]_k \text{H}_m\text{N}/\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}/_n [\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}/\text{CH}_2/\text{CH}_2]_p$, w którym litery k, m, n oraz p posiadają wyżej podane znaczenie, sposobem według wynalazku polega na tym, że poddaje się kondensacji N,N-dwumetylo-/β-chloroetylo-/aminę z jednoetanoloaminą, dwuetanoloaminą lub trójetanoloaminą, względnie mieszaninami tych amin w środowisku inertyjnego rozpuszczalnika organicznego wobec zasad nieorganicznych. Wyjściową N,N-dwumetylo-/β-chloroetylo-/aminę kondensuje się z wybraną etanoloaminą lub mieszaniną w dowolnym stosunku molowym,

co stwarza możliwość wytwarzania układów katalitycznych o bardzo różnorodnych i z góry zaprogramowanych właściwościach.

Istotą wynalazku jest wytwarzanie katalizatorów, których własności wynikają ze składu jakościowego i ilościowego etanoloamin oraz ich stosunku równoważnikowego do wyjściowej N,N-dwumetylo-/β-chloroetylo/-aminy.

Stosowanie katalizatorów według wynalazku powoduje skrócenie czasu żelowania oraz eliminuje nieprzyjemny zapach pianki.

Przykład I. Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło, termometr, wkraplacz i chłodnicę zwrotną, wprowadzono 3,05 kg jednoetanoloaminy, 6 kg stałego, rozdrobnionego wodorotlenku sodowego i 8,5 kg toluenu, po czym podniesiono temperaturę układu do 110°C i mieszając wkroplono 5,37 kg N,N-dwumetylo-/β-chloroetylo/-aminy w postaci 47% roztworu w toluenie. Po zakończeniu tej operacji mieszaninę reakcyjną ogrzewano do temperatury wrzenia i utrzymywano w tej temperaturze jeszcze przez 10 godzin. Następnie odparowano rozpuszczalnik, zaś pozostałość poddano destylacji próżniowej, zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 105–130°C pod ciśnieniem 5 mm Hg. Wydajność produktu w przeliczeniu na wyjściową jednoetanoloaminę wynosiła 70%. Otrzymaną substancję stosuje się w procesie syntezy spienionych tworzyw poliuretanowych jako czynnik przyspieszający silnie żelowanie mieszaniny reakcyjnej.

Przykład II. Proces prowadzono analogicznie jak w przykładzie I, z tym, że zamiast jednoetanoloaminy zastosowano 3,5 kg dwuetanoloaminy i 4 kg stałego, rozdrobnionego NaOH, do którego dodano w temperaturze 110°C 3,6 kg N,N-dwumetylo-/β-chloroetylo/-aminy w postaci 50% roztworu w toluenie. Całość ogrzewano w ciągu 6 godzin, następnie oddestylowano toluen a pozostałość poddano destylacji próżniowej, zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 150–180°C pod ciśnieniem 5 mm Hg. Wydajność produktu w przeliczeniu na wyjściową dwuetanoloaminę wyniosła 82%. Otrzymaną substancję stosuje się w charakterze katalizatora w procesie wytwarzania spienionych żywic poliuretanowych, jak w przykładzie I.

Przykład III. Proces prowadzono analogicznie jak w przykładzie I, z tym, że zamiast jednoetanoloaminy zastosowano trójetanoloaminę w ilości 7,45 kg zaś stały, rozdrobniony wodorotlenek sodu wprowadzono w ilości 6 kg. Do mieszaniny tej wkroplono w temperaturze 110°C 6,0 kg N,N-dwumetylo-/β-chloroetylo/-aminy w postaci 50% roztworu w toluenie, po czym ogrzewano całość przez 5 godzin w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. Po odpędzeniu tego ostatniego, pozostałość poddano destylacji próżniowej, zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 180–205°C pod ciśnieniem 3 mm Hg. Wydajność produktu w przeliczeniu na wyjściową trójetanoloaminę wyniosła 94%. Otrzymany preparat stosuje się w procesie wytwarzania spienionych żywic poliuretanowych w charakterze czynnika powodującego szybkie żelowanie mieszaniny reakcyjnej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katalizatorów do syntezy poliuretanów o ogólnym wzorze $[\text{CH}_3/2 \text{NCH}_2\text{CH}_2]_k \text{H}_m\text{N}/\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}/_n [\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}/\text{CH}_3/2]_p$, w którym k i m oznacza 0, 1 lub 2, n i p oznacza 0, 1, 2, 3 zaś $(k + m + n + p)$ wynosi 3, z n a m i e n n y t y m, że poddaje się kondensacji N,N-dwumetylo-/β-chloroetylo/-aminę z jednoetanoloaminą w środowisku inertynego rozpuszczalnika organicznego wobec zasad nieorganicznych.

2. Sposób wytwarzania katalizatorów do syntezy poliuretanów o ogólnym wzorze $[\text{CH}_3/2 \text{NCH}_2\text{CH}_2]_k \text{H}_m\text{N}/\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}/_n [\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}/\text{CH}_3/2]_p$, w którym k i m oznacza 0, 1 lub 2, n i p oznacza 0, 1, 2 lub 3, zaś $(K + m + n + p)$ wynosi 3, z n a m i e n n y t y m, że poddaje się kondensacji N,N-dwumetylo-/β-chloroetylo/-aminę z dwuetanoloaminą w środowisku inertynego rozpuszczalnika organicznego wobec zasad nieorganicznych.

3. Sposób wytwarzania katalizatorów do syntezy poliuretanów o ogólnym wzorze $[\text{CH}_3/2 \text{NCH}_2\text{CH}_2]_k \text{H}_m\text{N}/\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}/_n [\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}/\text{CH}_3/2]_p$, w którym k i m oznacza 0, 1 lub 2, n i p oznacza 0, 1, 2 lub 3, zaś $(k + m + n + p)$ wynosi 3, z n a m i e n n y t y m, że poddaje się kondensacji N,N-dwumetylo-/β-chloroetylo/-aminę z trójetanoloaminą w środowisku inertynego rozpuszczalnika organicznego wobec zasad nieorganicznych.

4. Sposób wytwarzania katalizatorów do syntezy poliuretanów, o ogólnym wzorze $[\text{CH}_3/2 \text{NCH}_2\text{CH}_2]_k \text{H}_m\text{N}/\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}/_n [\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}/\text{CH}_3/2]_p$, w którym k i m oznacza 0, 1 lub 2, n i p oznacza 0, 1, 2 lub 3, zaś $(k + m + n + p)$ wynosi 3, z n a m i e n n y t y m, że poddaje się kondensacji N,N-dwumetylo-/β-chloroetylo/-aminę z mieszaniną jednoetanoloaminy, dwuetanoloaminy i trójetanoloaminy w środowisku inertynego rozpuszczalnika organicznego, wobec zasad nieorganicznych.