

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

126 535

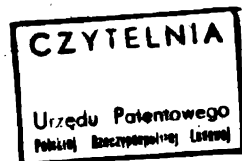
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 79 11 21 (P. 219801)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 81 10 16

Opis patentowy opublikowano: 1985 09 14



Int. Cl.³
C08G 65/08
C07C 41/02

Twórcy wynalazku: Tadeusz Matynia, Wiesława Hołody, Wojciech Zgrajka

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
Lublin (Polska)

Sposób otrzymywania polihydroksyeterów

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania polihydroksyeterów w reakcji związków zawierających grupy hydroksylowe z tlenkiem propylenu.

Znane sposoby wytwarzania polihydroksyeterów polegają na przyłączeniu tlenu propylenu do indywidualnych związków zawierających grupy hydroksylowe jak gliceryna, glikole, cukry itp. W wyniku reakcji otrzymuje się związki, z których pewna część charakteryzuje się zbyt dużymi lepkościami, co utrudnia przetwórstwo i zmniejsza zakres zastosowania. Wynalazek umożliwia uzyskanie polihydroksyeterów o założonej lepkości i funkcyjności—zawartości grup hydroksylowych.

Istotą wynalazku jest zastosowanie do reakcji z tlenkiem propylenu, produktów ubocznych powstających w procesie syntezy żywic epoksydowych uzyskanych z dwu strumieni odpadów po oddestylowaniu pod zmniejszonym i/lub normalnym ciśnieniem produktów małocząsteczkowych jak woda, epichlorohydryna i dwuchlorohydryna.

W procesie syntezy żywic epoksydowych, należy wymienić między innymi takie etapy, jak płukanie wodą toluenowych roztworów żywic epoksydowych, mające na celu oczyszczenie roztworu żywicy od soli kuchennej i produktów zmydlenia składających się głównie z oligomerów epichlorohydryny i niewielkich ilości dianu oraz regenerację epichlorohydryny odzyskanej z procesu kondensacji żywicy. Regeneracja polega na oddestylowaniu wody, epichlorohydryny i dwuchlorohydryny od produktu odzyskanego i procesu kondensacji. Powstający przedgon po regeneracji epichlorohydryny składa się głównie z oligomerów epichlorohydryny zawierających 2–10% chloru.

Sposób wytwarzania polihydroksyeterów według wynalazku polega na tym, że roztwór powstały po płukaniu wodą toluenowych roztworów żywic epoksydowych o zawartości 1 do 3% chloru w przeliczeniu na 100% części organicznych zatęża się korzystnie metodą płomieniową od 20 do 50% objętości początkowej, następnie poddaje się destylacji próżniowej do uzyskania koncentratu o stężeniu od 90 do 100% i oddziela się wytrącony w tych warunkach osad oraz pozostałość pozostającą po regeneracji epichlorohydryny zawierającą od 2% do 10% chloru, poddaje się razem lub oddzielnie ogrzewaniu w temperaturze od 90°C do temperatury wrzenia mieszanin, korzystnie w środowisku glikolu lub alkoholu z ługiem sodowym lub potasowym w ilości korzystnie stecchio-

metrycznej do zawartości chloru lub w nadmiarze, po czym uzyskany produkt pozbawiony małowartościowych substancji i części nieorganicznych poddaje się reakcji z tlenkiem propylenu. Reakcję z tlenkiem propylenu prowadzi się w temperaturze od 90–150°C pod ciśnieniem 1 do $10 \cdot 0,980665 \cdot 10^5$ Pa, stosując od 80 do 350 g tlenu propylenu na 100 g produktu. Mieszaninę reakcyjną następnie zobojętnia się, oddestylowuje wodę i, sącąc, celem oddzielenia nieorganicznych produktów ubocznych.

Uzyskane sposobem według wynalazku polihydroksyetera stanowią ciecze o niewielkiej lepkości, charakteryzujące się funkcjonalnością od 3 do 7 i ciężarem cząsteczkowym od 300 do 1000. Związki te nadają się do syntezy tworzyw sztucznych.

Przykład I. 10 kg odpadowego wodnego roztworu związków organicznych zagęszczonego do stężenia 40% za pomocą metody płomieniowej i 150 g pozostałości po regeneracji epichlorohydryny (proporcje te są uwarunkowane ilością powstających w czasie produkcji odpadów) poddano destylacji próżniowej, a następnie oddzielono od wytrąconego osadu NaCl. Otrzymano 4,15 kg oligomerów epichlorohydryny o LOH=1000 mg KOH/g, zawartości chloru organicznego 2,3% i lepkości 13500 mPa·s w temperaturze 20°C. 300 g otrzymanego polichlorohydroksyeteru wiano do autoklawu i dodano 14 g 57% roztworu NaOH o temperaturze około 100°C. Zawartość autoklawu ogrzano do 120°C i zadozowano w ciągu 2 godzin 250 g tlenu propylenu w temperaturze 120°C. Po zobojętnieniu i oddestylowaniu wody i oddzieleniu nieorganicznych produktów ubocznych z mieszaniny poreakcyjnej otrzymano 540 g polihydroksyeteru o LOH=776 mg KOH/g, zawartości chloru organicznego 0,6% i lepkości 7000 mPa·s w 20°C.

Przykład II. Do 200 g oligomerów epichlorohydryny z przykładu I o LOH=1000 mg KOH/g, zawartości chloru organicznego 2,3% i lepkości 13500 mPa·s w 20°C dodano 14 g 57% roztworu NaOH o temperaturze około 100°C, a następnie oddestylowano wodę pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany roztwór umieszczono w autoklawie, ogrzano do 120°C i zadozowano 250 g tlenu propylenu w ciągu 2 godzin w temperaturze 120°C. Po odmineralizowaniu zawartości autoklawu otrzymano 440 g polihydroksyeteru o LOH=530 mg KOH/g, zawartości chloru organicznego 0,2% i lepkości 1700 mPa·s w 20°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania polihydroksyeterów w reakcji związków zawierających grupy hydroksylowe z tlenkiem propylenu, znamienny tym, że roztwór wodny powstający po płukaniu wodą toluenowych roztworów żywic epoksydowych o zawartości 1–3% chloru w przeliczeniu na 100% części organicznych po uprzednim stężeniu od 20 do 50%, korzystnie metodą płomieniową, poddaje się destylacji próżniowej do uzyskania koncentratu o stężeniu od 90–100%, a następnie oddziela się wytrącony w tych warunkach osad oraz pozostałość pozostająca po regeneracji epichlorohydryny po oddestylowaniu wody, epichlorohydryny i dwuchlorohydryny, zawierająca od 2 do 10% chloru poddaje się razem lub oddzielnie ogrzewaniu w temperaturze od 90°C do temperatury wrzenia mieszanin, korzystnie w środowisku glikolu lub alkoholu z ługiem sodowym lub potasowym w ilości korzystnie stechiometrycznej do zawartości chloru lub w nadmiarze, po czym uzyskany produkt pozbawiony małowartościowych substancji i części nieorganicznych poddaje się reakcji z tlenkiem propylenu pod ciśnieniem od 1 do $10 \cdot 0,980665 \cdot 10^5$ Pa w temperaturze od 90 do 150°C, stosując od 80 do 350 g tlenu propylenu na 100 g produktu, a następnie mieszaninę reakcyjną zobojętnia się kwasem mineralnym, oddestylowuje wodę i oddziela od małowartościowych produktów i części nieorganicznych.