

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **234556**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **418808**

(22) Data zgłoszenia: **23.09.2016**

(51) Int.Cl.

**C08G 18/42 (2006.01)**

**C08G 63/16 (2006.01)**

(54)

**Sposób otrzymywania liniowych biopolioli poliestrowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**20.11.2017 BUP 24/17**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**31.03.2020 WUP 03/20**

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA GDAŃSKA, Gdańsk, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JANUSZ DATTA, Gdynia, PL**

**PAULINA PARCHETA, Słupie, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Justyna Pawłowska**

**PL 234556 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania liniowych biopolioli poliestrowych przy wykorzystaniu monomerów pochodzenia naturalnego. Wynalazek ma zastosowanie w przemyśle tworzyw sztucznych do produkcji różnego rodzaju poliuretanów o właściwościach elastycznych, zwłaszcza pianek, elastomerów, materiałów powłokotwórczych, farb, lakierów czy klejów.

Poliole stanowią jeden z dwóch głównych komponentów, z których otrzymuje się poliuretany, wpływających na właściwości uzyskanego produktu. Są to zazwyczaj ciecze o wysokiej lepkości zakończone grupami hydroksylowymi lub częściowo aminowymi. Do grupy najważniejszych polioli wykorzystywanych w syntezie poliuretanów należą poliole polieterowe oraz poliestrowe, z których najbardziej rozpowszechnione są polieterowe. Poliole poliestrowe, w tym liniowe, charakteryzują się masą cząsteczkową od ok. 1000 do ok. 4000 g/mol dla elastomerów poliuretanowych, oraz stanowią drugą grupę polioli o największym światowym zużyciu. Ważnym etapem sposobu otrzymywania liniowych polioli poliestrowych jest reakcji estryfikacji lub transestryfikacji pomiędzy diolami i kwasami dikarboksylowymi lub diolami i estrami kwasów dikarboksylowych, odpowiednio. Podczas tej reakcji wydziela się produkt uboczny jakim jest woda lub alkohol. Niekorzystnym jest gdy wraz z wodą wydziela się również znaczna ilość wprowadzonego do reaktora substratu, głównie glikolu, gdyż wpływa to na pogorszenie wydajności reakcji oraz zmiany właściwości otrzymywanego polioli poliestrowego. Reakcje estryfikacji oraz transestryfikacji są reakcjami odwracalnymi, dlatego też w celu przesunięcia równowagi reakcji w kierunku produktu głównego, produkt uboczny należy usuwać ze środowiska reakcji aby nie doprowadzać do hydrolizy powstającego polioli.

Pożądaną grupą polioli poliestrowych do zastosowania w przemyśle tworzyw sztucznych do produkcji różnego rodzaju poliuretanów o właściwościach elastycznych, zwłaszcza do otrzymywania materiałów elastomerowych, pianek, farb, powłok, lakierów jest grupa liniowych polioli poliestrowych o niskiej liczbie kwasowej, zwłaszcza grupa charakteryzująca się liczbą kwasową poniżej 3 mg KOH/g. Poliole poliestrowe o dużej wartości tego parametru, zwłaszcza powyżej 3 mg KOH/g nie nadają się do zastosowania w produkcji poliuretanów o właściwościach elastycznych. Im wyższa liczba kwasowa tym większe prawdopodobieństwo reakcji grup karboksylowych z grupami izocyjanianowymi z powstaniem ditlenku węgla jako produktu ubocznego działającego podczas reakcji jako środek spieniający. W rezultacie powstają spienione materiały poliuretanowe.

Istotnym jest ponadto, aby liczba hydroksylowa była nie wyższa niż 100 mg KOH/g ale aby wynosiła zwłaszcza powyżej 20 mg KOH/g. Im wyższa liczba hydroksylowa tym większa możliwość zastosowania do wiskoelastycznych i sztywnych pianek poliuretanowych, a mniejsze wykorzystanie do elastomerowych materiałów poliuretanowych. Z tego względu poliole poliestrowe o wysokiej liczbie hydroksylowej, zwłaszcza powyżej 100 mg KOH/g wykorzystywane są do otrzymywania wiskoelastycznych oraz sztywnych pianek poliuretanowych. Oczekuje się dodatkowo aby były to liniowe polioli poliestrowe zakończone z obu stron łańcucha grupami hydroksylowymi -OH, czyli aby charakteryzowały się funkcjonalnością wynoszącą 2, a ponadto cechowała je niska lepkość w temperaturze przetwarzania.

W znanych sposobach otrzymywania liniowych polioli poliestrowych jak dotychczas wykorzystuje się głównie monomery pochodzenia petrochemicznego, co opisano w wielu publikacjach [D. N. Bikiaris, D. S. Achillas, 'Synthesis of Poly(alkylene Succinate) Biodegradable Polyesters, Part I: Mathematical Modelling of the Esterification Reaction', *Polymer*, 47.17, 2006, 4851–60; Dimitrios N. Bikiaris, George Z. Papageorgiou, Dimitris S. Achillas, 'Synthesis and Comparative Biodegradability Studies of Three Poly(alkylene Succinate)s', *Polymer Degradation and Stability*, 91.1, 2006, 31–43; K. Chrissafis, K. M. Paraskevopoulos, D. N. Bikiaris, 'Thermal Degradation Mechanism of Poly(ethylene Succinate) and Poly(butylene Succinate): Comparative Study', *Thermochimica Acta*, 435.2, 2005, 142–50; K. Chrissafis, K. M. Paraskevopoulos, D. N. Bikiaris, 'Thermal Degradation Kinetics of the Biodegradable Aliphatic Polyester, Poly(propylene Succinate)', *Polymer Degradation and Stability*, 91.1, 2006, 60–68]. W powyższych publikacjach opisano syntezę liniowych polioli poliestrowych w dwuetapowym procesie metodą polikondensacji w stopie. W pierwszym etapie przeprowadza się estryfikację kwasu bursztynowego z jednym z glikoli z udziałem butanolanu tytanu jako katalizatora. Proces prowadzi się w temperaturze 190°C w atmosferze gazu obojętnego jakim jest argon. Po odebraniu teoretycznej ilości wody, czyli ilości w przeliczeniu ze stechiometrycznych ilości dodawanych monomerów, jako produktu ubocznego, przeprowadza się drugi etap reakcji – polikondensację. Drugi etap przeprowadza się w temperaturze od 140 do 245°C pod obniżonym ciśnieniem przez 1 godzinę. Produkty otrzymane tym sposobem charakteryzują się wysoką liczbą kwasową w zakresie od 8 do 75 mg KOH/g oraz liczbą hydroksylową w zakresie od 40 do 150 mg KOH/g. Z ogólnej wiedzy wiadomo, że produkty takie ze względu na swoje

właściwości nie będą mogły zostać wykorzystane w przemyśle jako składniki systemów poliuretanowych o właściwościach elastycznych, zwłaszcza przeznaczone na powłoki, kleje, farby czy wyroby elastomerowe, więc w praktyce mają ograniczone możliwości wykorzystania. Woda, jako produkt uboczny otrzymany w pierwszym etapie, może zawierać znaczne ilości zanieczyszczeń, co jest wynikiem tego, że do wody przechodzą również użyte substraty, zwłaszcza glikole. Syntezę liniowych polioli poliestrowych z monomerów petrochemicznych opisano również w publikacji [Chia Jung Tsai and others, 'Synthesis and Characterization of Polyesters Derived from Succinic Acid, Ethylene Glycol and 1,3-Propanediol', *European Polymer Journal*, 44.7, 2008, 2339–47]. Syntezę prowadzono przy użyciu glikolu etylenowego, propylenowego, mieszanin tych glikoli oraz kwasu bursztynowego w obecności katalizatora w postaci tetraizopropanolanu tytanu, który stosuje się już w pierwszym etapie reakcji.

Sposób otrzymywania polioli poliestrowych z wykorzystaniem monomerów pochodzenia naturalnego opisano w publikacjach [R. Miller, 'Evaluating the Properties and Performance of Susterra® 1, 3 Propanediol and Biosuccinium™ Sustainable Succinic Acid in TPU Applications', in *CPI Polyurethanes 2012 Technical Conference*, 2012, pp. 1–19; Mark F. Sonnenschein and others, 'Comparison of Adipate and Succinate Polyesters in Thermoplastic Polyurethanes', *Polymer*, 51.16, 2010, 3685–92]. Syntezę prowadzi się z wykorzystaniem kwasów dikarboksylowych, takich jak: kwas bursztynowy pochodzenia naturalnego oraz kwas adypinowy pochodzenia petrochemicznego, oraz glikoli, takich jak: 1,4-butanodiol pochodzenia petrochemicznego oraz 1,3-propanodiol pochodzenia naturalnego. Do kolby trójszyjnej wyposażonej w nasadkę Deana Starka, mieszało oraz przepływ gazu obojętnego jakim jest azot, dodaje się określoną ilość substratów, a następnie mieszaninę ogrzewa się do temperatury 110°C, po czym dodaje się 0,1% katalizatora jakim jest dilaurynian dibutylocyny bądź tlenek dibutylocyny, a następnie ogrzewa się mieszaninę do 180°C. Podgrzanie mieszaniny do 110°C umożliwia stopienie kwasu dikarboksylowego i wymieszanie z glikolami, natomiast nie umożliwia odebrania znaczącej ilości wody. Przebieg syntezy monitoruje się oznaczając liczbę kwasową. W sposobie tym prowadzi się reakcję bez dodatku katalizatora do momentu osiągnięcia przez mieszaninę reakcyjną temperatury 110°C, po czym katalizator wprowadza się do mieszaniny. W publikacji brak informacji dotyczącej ilości odebranej wody w procesie oraz jej czystości.

Wciąż poszukuje się sposobów otrzymywania polioli poliestrowych umożliwiających otrzymanie produktu o oczekiwanych właściwościach do zastosowania w przemyśle tworzyw sztucznych do produkcji poliuretanów o właściwościach elastycznych.

Sposób otrzymywania liniowych biopolioli poliestrowych, charakteryzuje się według wynalazku tym, że w pierwszym etapie przeprowadza się estyfikację w ten sposób, że kwas bursztynowy pochodzenia naturalnego miesza się z 1,3-propanodiolem pochodzenia naturalnego zachowując stosunek molowy obu glikoli w zakresie przy czym stosuje się nadmiar glikolu tak aby stosunek molowy kwasu bursztynowego do glikolu wynosił 1:1,19 lub 1:1,20 lub 1:1,21 lub 1:1,34 lub 1:1,40, a następnie uzyskaną mieszaninę ogrzewa się stopniowo w pierwszym etapie przez 5–10 godzin do temperatury 140°C w atmosferze gazu obojętnego do momentu uzyskania co najmniej 62% mas. wody w przeliczeniu na ilość teoretyczną, jako produktu ubocznego, o czystości co najmniej 70% mas. Następnie przeprowadza się w drugim etapie proces polikondensacji w ten sposób, że mieszaninę ogrzewa się do temperatury od 160 do 180°C i reakcję prowadzi się pod obniżonym ciśnieniem, zaś proces polikondensacji prowadzi się do momentu osiągnięcia przez produktu.

Korzystnie, polikondensację prowadzi się w obecności katalizatora polikondensacji w ilości od 0,01 do 1% masowych w przeliczeniu na glikol.

Korzystnie, proces otrzymywania liniowych biopolioli poliestrowych prowadzi się do momentu uzyskania produktu o liczbie kwasowej poniżej 1 mg KOH/g.

Korzystnie, katalizator polikondensacji dodaje się po zakończeniu pierwszego etapu reakcji, lecz przed przystąpieniem do drugiego etapu.

Sposób według wynalazku pozwala na efektywne wytwarzanie liniowych biopolioli poliestrowych dzięki właściwemu doborowi składników formułacji chemicznej i odpowiednich warunków prowadzenia reakcji. Sposób umożliwia otrzymywanie liniowych biopolioli poliestrowych o różnych, zaprojektowanych według zapotrzebowania, masach cząsteczkowych. Pierwszy etap syntezy prowadzi się w temperaturze od 140 w atmosferze gazu obojętnego i bez dodatku katalizatora, co umożliwia odebranie największej ilości wody o dużej czystości, czyli pozbawionej domieszki użytych do reakcji substratów, zwłaszcza glikoli, co jak się okazało nie tylko wpływa na wydajność reakcji ale również na właściwości otrzymywanego produktu. Sposób według wynalazku umożliwia wykorzystanie substratów z największą wydajnością w porównaniu do dotychczasowo stosowanych metod co świadczy o ekonomicznych walorach sposobu, a także pro-środowiskowych zaletach, gdyż otrzymywana woda jako produkt uboczny jest

wysokiej czystości powyżej 60% mas., nawet od 60 do 95% mas. Sposób według wynalazku umożliwia wydzielenie znacznej ilości wody i nawet otrzymanie minimum 62% mas., a nawet powyżej 80% mas., w przeliczeniu na wartość teoretyczną, już po zakończeniu pierwszego etapu syntezy, reszta wody jest odbierana podczas drugiego etapu syntezy, co umożliwia wydzielenia wody na poziomie nawet powyżej 80% mas., w przeliczeniu na wartość teoretyczną, i tym samym uzyskania produktu z bardzo dużą wydajnością. Taki poziom wydzielenia wody gwarantuje uzyskanie wysokiego przereagowania monomerów i powstających komonomerów skutkiem czego główny produkt reakcji – liniowy biopoliol poliesterowy charakteryzuje się oczekiwaną średnią masę cząsteczkową, zwłaszcza w zakresie od 1000 do 4000 g/mol. Dzięki temu sposób znajduje wykorzystanie w przemyśle w produkcji poliuretanów o właściwościach elastycznych. Otrzymane według wynalazku liniowe biopoliole poliesterowe wykazują parametry dedykowane dla przemysłu tworzyw sztucznych do produkcji poliuretanów o właściwościach elastycznych. Porównując parametry charakterystyki dotychczasowo stosowanych w przemyśle polioli pochodzenia petrochemicznego, biopoliole otrzymywane sposobem według wynalazku wykazują porównywalne a nawet lepsze, oczekiwane wartości takich parametrów jak liczba kwasowa liczba hydroksylowa, czy lepkość. Wynalazek umożliwia otrzymanie liniowych biopoliole o liczbie kwasowej poniżej 3 mg KOH/g, liczbie hydroksylowej w zakresie 30 do 100 mg KOH/g oraz funkcyjności 2. Właściwości te świadczą o możliwości zastosowania otrzymanego biopoliolu w przemyśle poliuretanowym do otrzymania wyrobu o pożądanym elastycznych właściwościach, gdyż wymienione parametry wpływają na właściwości końcowe produktu. W szczególności, liniowe biopoliole poliesterowe wytwarzane sposobem według wynalazku wykazują niską liczbę kwasową, co potwierdza możliwość zastosowania ich w produkcji elastycznych materiałów poliuretanowych. Liczba kwasowa informuje o stopniu przereagowania polioli. Im wyższy stopień przereagowania monomerów tym utworzone makrocząsteczki poliesterowe wykazują masy cząsteczkowe bliższe zaprojektowanemu. W efekcie, zastosowanie takiego biopoliolu do produkcji poliuretanów powoduje, że otrzymujemy wyrób końcowy o korzystniejszej budowie chemicznej tj. wysokim stopniu separacji fazowej. Dzięki temu taki poliuretan wykazuje lepsze właściwości wytrzymałościowe i termiczne.

Wynalazek opisano bliżej w poniższych przykładach wykonania. Otrzymane sposobem według wynalazku produkty zobrazowano na wykresach przedstawiających strukturę związku analizowaną metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera FTIR. Dodatkowo, w celu potwierdzenia czystości wody, otrzymanej w pierwszym etapie reakcji jako produktu ubocznego, próbki wody także poddano badaniom FTIR. Wyniki przedstawiono na wykresie 6 przedstawiającym widmo FTIR produktu ubocznego po pierwszym etapie syntezy prowadzonej sposobem według wynalazku z przykładu nr 8, oraz na wykresie 7 przedstawiającym widmo FTIR produktu ubocznego po pierwszym etapie syntezy, otrzymanego według znanego sposobu.

#### Przykład 1

Do reaktora o pojemności 0,5 dm<sup>3</sup> wyposażonego w pokrywę 4-szyjną, kapilarę doprowadzającą osuszony oraz odtleniony gaz obojętny, mieszadło, termometr, kolumnę Vigreux, deflegmator – nasadkę umożliwiającą zarówno odbieranie produktu ubocznego jak i jego częściowe zawracanie do środowiska reakcji oraz odbieralnik produktu ubocznego, dodaje się glikol propylenowy pochodzenia naturalnego o masie molowej  $M_n = 76,09$  g/mol w ilości 202 g oraz kwas bursztynowy pochodzenia naturalnego o masie molowej  $M_n = 118,09$  g/mol w ilości 260 g. Mieszaninę ogrzewa się stopniowo do temperatury 140°C w atmosferze gazu obojętnego, jakim jest azot, ciągle mieszając. Pierwszy etap syntezy – estyfikację, prowadzi się przez 8 godzin. Czas ten umożliwia otrzymanie 45 g wody jako produktu ubocznego, którą odbiera się. Ilość ta stanowi 66% mas. wartości teoretycznej, którą wylicza się z przeliczenia stechiometrycznego użytych do reakcji substratów. W trakcie prowadzenia pierwszego etapu syntezy kontroluje się ilość otrzymanej wody i na tej podstawie określa się czas i warunki prowadzonej reakcji. Sprawdzono czystość wody poprzez wolumetryczne oznaczanie zawartości wody metodą Karola Fischera, na podstawie normy PN-81/C-04959, która wynosiła 80% mas. Następnie włącza się próżnię oraz odłącza dopływ gazu obojętnego, zaś temperaturę podnosi się do 160°C. Drugi etap syntezy – polikondensację, prowadzi się do osiągnięcia liczby kwasowej  $L_k < 1,5$  mg KOH/g, którą się kontroluje w trakcie prowadzenia syntezy znaną metodą. Otrzymuje się produkt o następującej charakterystyce:

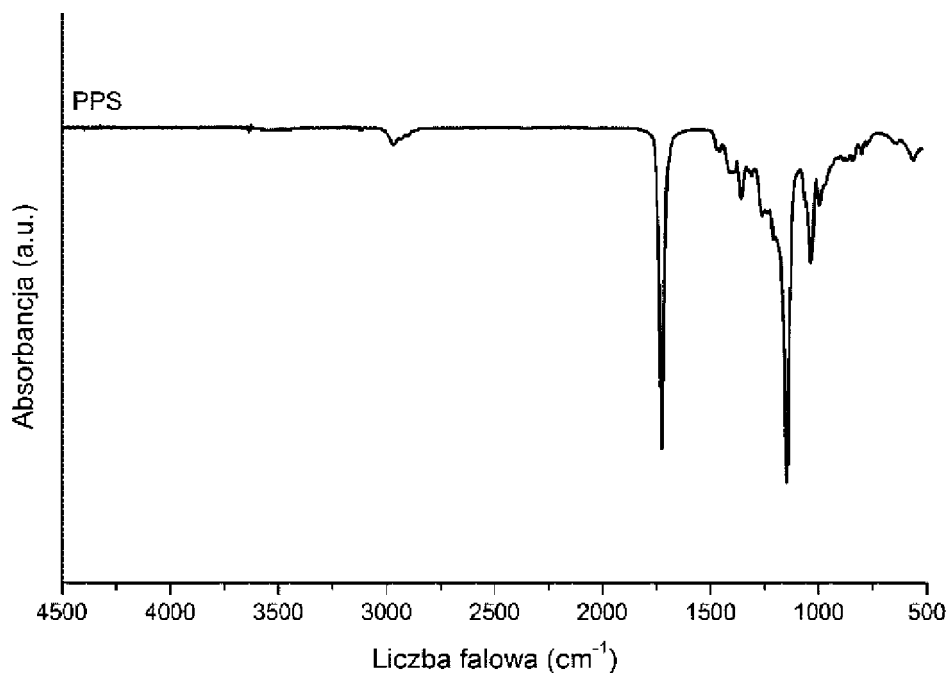
$L_k = 1,16$  mg KOH/g, oznaczona za pomocą metody wg normy PN-86/C-4505/05,

Liczba hydroksylowa  $L_{OH} = 44,6$  mg KOH/g, oznaczona za pomocą metody wg normy PN-EN ISO 2554:2001,

$M_n = 2\ 450$  g/mol.

Produkt dzięki takim właściwościom jak niska liczba kwasowa oraz hydroksylowa znajduje wykozystanie do otrzymania wielu elastycznych poliuretanów.

Widmo FTIR produktu syntezy przedstawia wykres 1. Ostry pik przy liczbie falowej  $1725\text{ cm}^{-1}$  związany jest z drganiami rozciągającymi wiązania  $\text{C}=\text{O}$  pochodzącego od grup estrowych powstałych podczas reakcji. Kolejny silny pik przy liczbie falowej  $1150\text{ cm}^{-1}$  odpowiada drganiom rozciągającym wiązań  $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}-$  pochodzących od grup estrowych powstałego w wyniku reakcji liniowego biopoliolu poliestrowego.



Wykres 1 Widmo FTIR produktu syntezy prowadzonej według przykładu nr 1.

#### Przykład 2

Do reaktora, wyposażonego jak opisano w przykładzie 1, dodaje się glikol propylenowy pochodzenia naturalnego o masie molowej  $M_n = 76,09\text{ g/mol}$  w ilości 195 g oraz kwas bursztynowy pochodzenia naturalnego o masie molowej  $M_n = 118,09\text{ g/mol}$  w ilości 225 g. Mieszaninę ogrzewa się stopniowo do temperatury  $140^\circ\text{C}$  w atmosferze gazu obojętnego, jakim jest azot, ciągle mieszając. Pierwszy etap syntezy – estryfikację, prowadzi się przez 8 godzin. Po upływie tego czasu odbiera się 46,4 g wody, jako produktu ubocznego, co stanowi 80% mas. wartości teoretycznej, którą wylicza się z przeliczenia stechiometrycznego użytych do reakcji substratów. Sprawdzono czystość wody, za pomocą wolumetrycznego oznaczania zawartości wody metodą Karola Fischera, wg normy PN-81/C-04959, która wynosiła 70% mas. Następnie dodaje się 0,385 g monohydratu kwasu p-toluenosulfonowego jako katalizatora, co stanowi 0,2% mas. w przeliczeniu na glikol, włącza się próżnię oraz odłącza dopływ gazu obojętnego, a temperaturę procesu podnosi do  $160^\circ\text{C}$  i przeprowadza się drugi etap syntezy – polikondensacja. Etap ten prowadzi się do osiągnięcia liczby kwasowej  $L_k < 2\text{ mg KOH/g}$ . Otrzymuje się produkt o takich właściwościach jak:

$L_k = 1,97\text{ mg KOH/g}$  wg normy PN-86/C-4505/05,

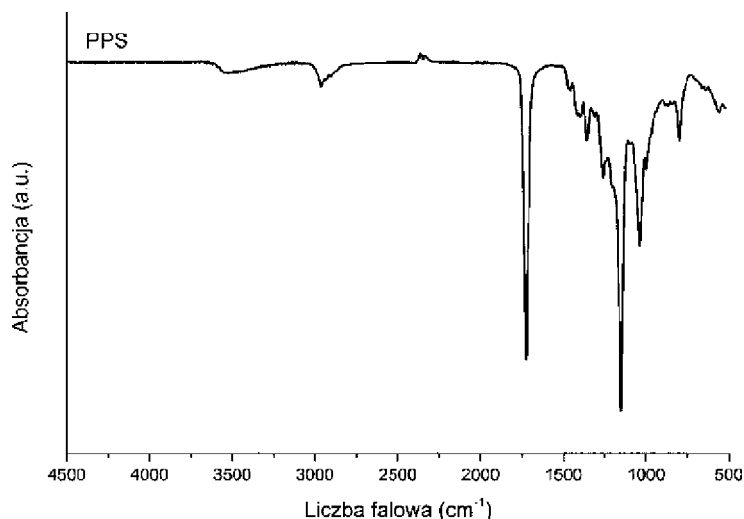
$L_{OH} = 93,6\text{ mg KOH/g}$  według normy PN-EN ISO 2554:2001,

$M_n = 1\,170\text{ g/mol}$

Lepkość  $\eta_{80} = 0,380\text{ Pas}$ .

Produkt dzięki takim właściwościom jak niska liczba kwasowa oraz liczba hydroksylowa poniżej  $100\text{ mg KOH/g}$  znajduje zastosowanie w produkcji zwłaszcza klejów, lakierów, farb o właściwościach elastycznych i elastycznych powłok poliuretanowych.

Widmo FTIR produktu syntezy przedstawia wykres 2.



Wykres 2 Widmo FTIR produktu syntezy prowadzonej według przykładu nr 2.

### Przykład 3

Do reaktora, wyposażonego jak opisano w przykładzie 1, dodaje się glikol propylenowy pochodzenia naturalnego o masie molowej  $M_n = 76,09$  g/mol w ilości 204 g oraz kwas bursztynowy pochodzenia naturalnego o masie molowej  $M_n = 118,09$  g/mol w ilości 225 g. Mieszaninę ogrzewa się stopniowo do temperatury  $140^\circ\text{C}$  w atmosferze gazu obojętnego, jakim jest azot, ciągle mieszając. Pierwszy etap syntezy – estryfikację, prowadzi się przez 8 godzin. Po upływie tego czasu odbiera się 49 g wody, jako produkt uboczny, co stanowi 89% mas. wartości teoretycznej, którą wylicza się z przeliczenia stechiometrycznego użytych do reakcji substratów. Określona czystość wody, wolumetrycznie metodą Karola Fischera, wg normy PN-81/C-04959 wynosi 84,6% mas. Następnie dodaje się 0,6444 g monohydratu kwasu p-toluenosulfonowego jako katalizatora, co stanowi 0,3% mas. w przeliczeniu na glikol, włącza się próżnię oraz odłącza dopływ gazu obojętnego, a temperaturę podnosi do  $160^\circ\text{C}$  i przeprowadza się drugi etap syntezy – polikondensację. Proces prowadzi się do osiągnięcia liczby kwasowej  $L_k < 3$  mg KOH/g. Otrzymuje się produkt o takich właściwościach jak:

$L_k = 2,4$  mg KOH/g wg normy PN-86/C-4505/05,

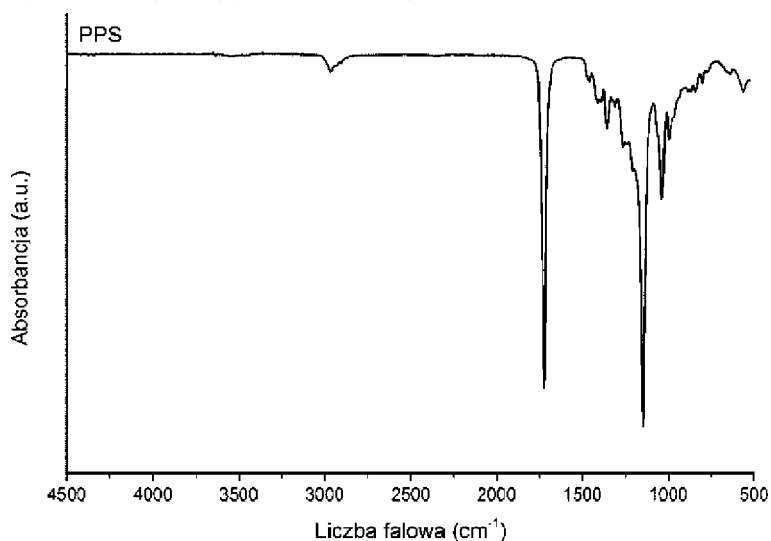
$L_{OH} = 37,8$  mg KOH/g wg normy PN-EN ISO 2554:2001,

$M_n = 2\,833$  g/mol,

$\eta_{80} = 3,360$  Pas.

Produkt dzięki takim właściwościom znajduje zastosowanie w produkcji zwłaszcza elastycznych pianek poliuretanowych.

Widmo FTIR produktu syntezy przedstawia wykres 3.



Wykres 3 Widmo FTIR produktu syntezy według przykładu nr 3.

#### Przykład 4

Do reaktora, wyposażonego jak opisano w przykładzie 1, dodaje się glikol propylenowy pochodzenia naturalnego o masie molowej  $M_n = 76,09$  g/mol w ilości 152,6 g oraz kwas bursztynowy pochodzenia naturalnego o masie molowej  $M_n = 118,09$  g/mol w ilości 197,5 g. Mieszaninę ogrzewa się stopniowo do temperatury  $140^\circ\text{C}$  w atmosferze gazu obojętnego, jakim jest azot, ciągle mieszając. Pierwszy etap syntezy – estyfikację, prowadzi się przez 10 godzin. Po upływie tego czasu odbiera się 38 g wody, jako produktu ubocznego, co stanowi 63% mas. wartości teoretycznej, którą wylicza się z przeliczenia stechiometrycznego użytych do reakcji substratów. Czystość wody określoną wolumetrycznie metodą Karola Fischera, wg normy PN-81/C-04959 wynosi 81% mas. Następnie dodaje się 0,152 g katalizatora tetraizopropanolanu tytanu TPT, co stanowi 0,1% mas. W przeliczeniu na glikol i włącza się próżnię, oraz odłącza dopływ gazu obojętnego, a temperaturę podnosi do  $160^\circ\text{C}$  i przeprowadza się drugi etap syntezy – polikondensację. Proces prowadzi się do osiągnięcia liczby kwasowej  $L_k < 1$  mg KOH/g. Otrzymuje się produkt o takich właściwościach jak:

$L_k = 0,97$  mg KOH/g wg normy PN-86/C-4505/05,

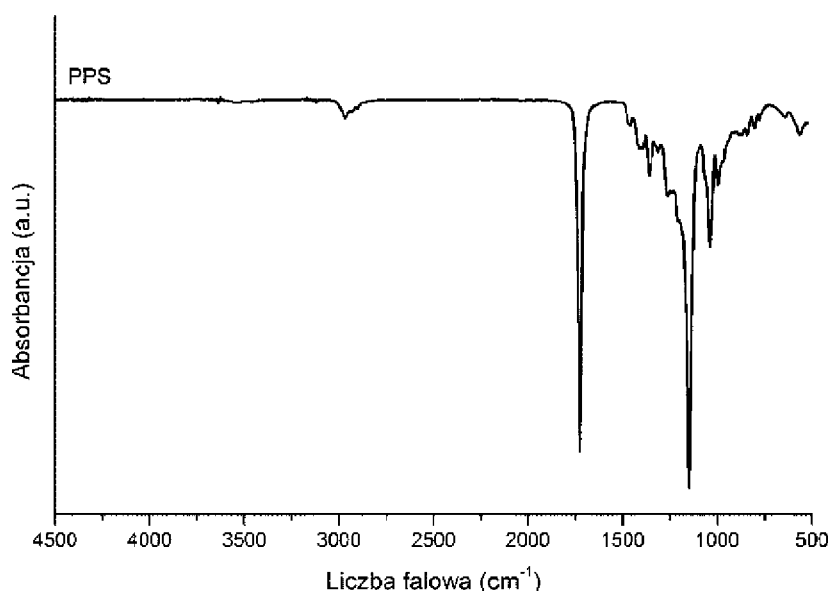
$L_{OH} = 64,2$  mg KOH/g wg normy PN-EN ISO 2554:2001,

$M_n = 1\,722$  g/mol,

$\eta_{80} = 4,370$  Pas.

Produkt dzięki takim właściwościom znajduje zastosowanie jako substrat do produkcji zwłaszcza elastomerowych materiałów poliuretanowych.

Widmo FTIR produktu syntezy przedstawia wykres 4.



Wykres 4 Widmo FTIR produktu syntezy opisanej w przykładzie nr 4.

#### Przykład 5

Do reaktora, wyposażonego jak opisano w przykładzie 1, dodaje się glikol propylenowy pochodzenia naturalnego o masie molowej  $M_n = 76,09$  g/mol w ilości 175,8 g oraz kwas bursztynowy pochodzenia naturalnego o masie molowej  $M_n = 118,09$  g/mol w ilości 227,5 g. Mieszaninę ogrzewa się stopniowo do temperatury  $140^\circ\text{C}$  w atmosferze gazu obojętnego, jakim jest azot, ciągle mieszając. Pierwszy etap syntezy – estyfikację, prowadzi się przez 10 godzin. Po upływie tego czasu odbiera się 43 g wody, jako produktu ubocznego, co stanowi 62% mas. wartości teoretycznej, którą wylicza się z przeliczenia stechiometrycznego użytych do reakcji substratów. Czystość wody wynosi 81,85% mas., którą sprawdzono wolumetrycznie poprzez oznaczanie zawartości wody metodą Karola Fischera, wg normy PN-81/C-04959. Następnie dodaje się katalizator 0,352 g tetraizopropanolanu tytanu TPT, co stanowi 0,2% mas. w przeliczeniu na glikol, włącza się próżnię oraz odłącza dopływ gazu obojętnego, a temperaturę podnosi do  $180^\circ\text{C}$  i przeprowadza się drugi etap syntezy – polikondensację. Proces prowadzi się do osiągnięcia liczby kwasowej  $L_k < 1$  mg KOH/g. Otrzymuje się produkt o takich właściwościach jak:

$L_k = 0,92$  mg KOH/g wg normy PN-86/C-4505/05,

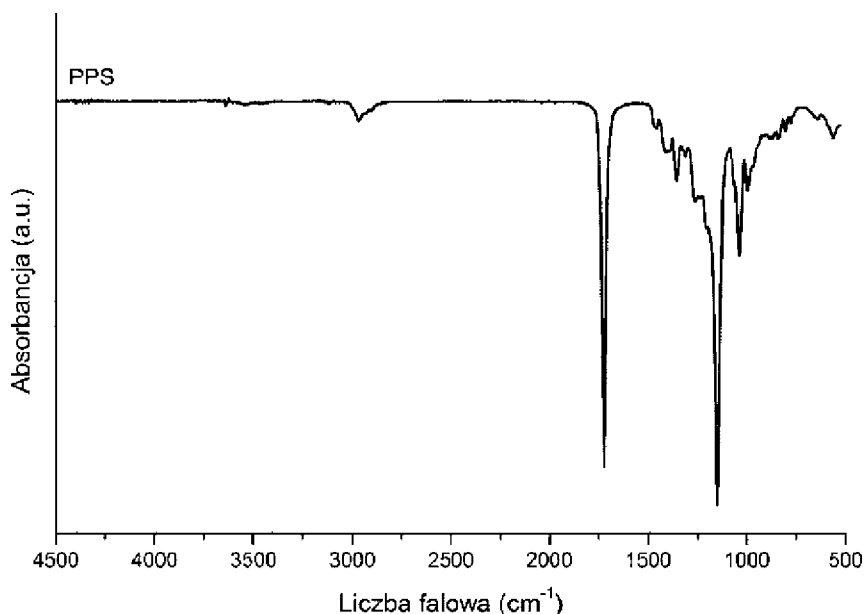
$L_{OH} = 61,8$  mg KOH/g wg normy PN-EN ISO 2554:2001,

$M_n = 1\,789$  g/mol,

$\eta_{80} = 1,760$  Pas.

Produkt dzięki takim właściwościom znajduje zastosowanie jako substrat do produkcji zwłaszcza elastomerowych materiałów poliuretanowych.

Widmo FTIR produktu syntezy przedstawia wykres 5.



Wykres 5 Widmo FTIR produktu syntezy z przykładu nr 5.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania liniowych biopolioli poliestrowych, polegający na tym, że w pierwszym etapie przeprowadza się reakcję estryfikacji kwasu dikarboksylowego z glikolem, podczas której usuwa się z mieszaniny reakcyjnej wodę jako produkt uboczny, po czym w drugim etapie przeprowadza się polikondensację, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie kwas bursztynowy pochodzenia naturalnego miesza się z 1,3-propanodiolem pochodzenia naturalnego, przy czym stosuje się nadmiar glikolu tak aby stosunek molowy kwasu bursztynowego do glikolu wynosił 1:1,19 lub 1:1,20 lub 1:1,21 lub 1:1,34 lub 1:1,40 a następnie uzyskaną mieszaninę ogrzewa się stopniowo w pierwszym etapie przez 5–10 godzin do temperatury 140°C w atmosferze gazu obojętnego do momentu uzyskania co najmniej 62% mas. wody w przeliczeniu na ilość teoretyczną, jako produktu ubocznego, o czystości co najmniej 70% mas., po czym przeprowadza się w drugim etapie proces polikondensacji w ten sposób, że mieszaninę ogrzewa się do temperatury od 160 do 180°C i reakcję prowadzi się pod obniżonym ciśnieniem, zaś proces polikondensacji prowadzi się do momentu osiągnięcia przez produkt liczby kwasowej mniejszej od 3 mg KOH/g.
2. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że polikondensację prowadzi się w obecności katalizatora polikondensacji w ilości od 0,01 do 1% masowych w przeliczeniu na glikol.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że proces otrzymywania liniowych biopolioli poliestrowych prowadzi się do momentu uzyskania produktu o liczbie kwasowej poniżej 1 mg KOH/g.
4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że katalizator polikondensacji dodaje się po zakończeniu pierwszego etapu reakcji, lecz przed przystąpieniem do drugiego etapu.