



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 06.04.78 (P. 205 910)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.01.80

Opis patentowy opublikowano: 20.01.1983

Int. Cl.²

C08G 65/28

C08G 18/48



Twórcy wynalazku: Lech Sekuła, Danuta Maliszewska, Jan Przondo,
Gustaw Tryba, Leonard Muchorowski, Barbara Rogala

Uprawniony z patentu: Nadodrzańskie Zakłady Przemysłu Organicznego
„Organika-Rokita”, Brzeg Dolny (Polska)

Sposób wytwarzania polieterów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polieterów, z sacharozy, przeznaczonych do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych.

Znane, między innymi z opisów patentowych RFN 2 110 055, 2 211 914 oraz St. Zjedn. Am. 3 190 927, sposoby wytwarzania polieterów polegały na podiaddycji tlenków alkilenowych do związków zawierających aktywny wodór, najczęściej wielowodorotlenowych alkoholi. Polietera przeznaczone do wyrobu sztywnych pianek poliuretanowych wytwarza się znanymi sposobami również w oparciu o związki posiadające aktywne ugrupowania — NH_2 , oksyalkilując etanoloaminy, poliaminy, mocznik itd. np. sposobem według opisu patentowego St. Zjedn. Am. 3 655 588.

Pianki sztywne uzyskane z mieszaniny tych dwóch typów polieterów charakteryzują się dobrymi własnościami użytkowymi. Opisany w opisie patentowym japońskim nr 7 303 720 sposób otrzymywania takich mieszanek polega na podiaddycji tlenku alkilenowego do sacharozy rozpuszczonej w polieterze na bazie alifatycznej poliaminy, otrzymanej w odrębnym procesie.

Celem wynalazku było opracowanie takiego sposobu poliaddycji tlenku alkilenowego do sacharozy, aby w jednym procesie otrzymać polieter nadający się do otrzymywania pianek sztywnych bez dodatkowego procesu otrzymywania polieteru na bazie aminowej.

Sposobem według wynalazku oksyalkilenowanie

2

sacharozy prowadzi się w dwóch etapach w roztworze wody amoniakalnej. Proces poliaddycji tlenku alkilenowego do sacharozy prowadzi się w temperaturze 60—100°C przy nadciśnieniu 2×10^2 kPa — 4×10^2 kPa (2at—4at) w obecności katalizatora alkalicznego lub bezkatalitycznie w układzie homogenicznym w roztworze wody amoniakalnej, przy czym korzystnie jest by na jeden mol sacharozy przypadło 0,5—6 moli amoniaku.

Po przereagowaniu około 50% tlenku alkilenu potrzebnego do uzyskania żądanej liczby hydroksylowej przerywa się syntezę i masę reakcyjną odwadnia przez oddestylowanie wody pod próżnią w temperaturze około 100°C. Gdy zawartość wody w mieszaninie reakcyjnej obniży się do poniżej 0,3% rozpoczyna się drugi etap polioksyalkilacji w temperaturze 100—120°C przy nadciśnieniu 2×10^2 kPa — 4×10^2 kPa (2at—4at).

Po zakończeniu dozowania tlenku alkilenu produkt wygrzewa się w temperaturze syntezy w ciągu 2 godzin, a następnie przedmuchuje azotem dla usunięcia resztek nieprzereagowanego tlenku alkilenu i zubożenia przy pomocy kwasu mineralnego lub kwaśnego fosforanu. Wytrącone kryształy soli oddziela się od produktu przez filtrację otrzymując według potrzeby polieter o liczbie hydroksylowej 400—800 mg KOH/g.

Polieter otrzymany sposobem według wynalazku bezpośrednio lub też po sporządzeniu odpowiedniej mieszanki z innym polieterem np. na ba-

zie sorbitu i innych alkoholi wielowodorotlenowych, poddany spienianiu znanymi sposobami daje pianki poliuretanowe przeznaczone między innymi: dla chłodnictwa, budownictwa, meblarstwa.

Szttywne pianki otrzymane z polieteru otrzymanego według wynalazku nie są kruche i nie zachodzi konieczność modyfikowania ich własności przez dodawanie do układu reakcyjnego polieterów trójfunkcyjnych.

Blizsze wyjaśnienie sposobu według wynalazku przedstawiają przykłady od 1—3.

Przykład I. Do autoklawu ciśnieniowego wprowadza się 18 części wagowych sacharozy, 10 części wagowych wody amoniakalnej o stężeniu 10% i 0,2 części wagowych wodorotlenku sodowego.

Wsad przedmuchuje się azotem dla usunięcia tlenu i podgrzewa do 60°C.

W temperaturze 60°C rozpoczyna się dozowanie tlenu propylenu i temperaturę utrzymuje się w granicach 60—100°C.

Po zadozowaniu 32 części wagowych tlenu propylenu mieszaninę reakcyjną wygrzewa się w ciągu 1 godziny w temperaturze 95—105°C a następnie odwadnia pod próżnią do uzyskania zawartości wody poniżej 0,3%. Następnie rozpoczyna się drugi etap polioksypropylacji w temperaturze 100—120°C. W tym etapie zadozowuje się 36 części wagowych tlenu propylenu a następnie wsad wygrzewa się w temperaturze reakcji w ciągu 2 godzin.

Produkt syntezy przedmuchuje się w ciągu 15 minut azotem w temperaturze 100—120°C dla usunięcia resztek nieprzereagowanego tlenu propylenu a następnie zobojętnia przy pomocy kwaśnego pirofosforanu sodowego lub kwasu fosforowego. Wytrącone w czasie neutralizacji kryształy fosforanu sodowego oddziela się przez filtrację produktu w temperaturze 80—100°C.

Otrzymany polieter ma liczbę hydroksylową 450 mg KOH/g i można go przerobić na piankę według następującej receptury: Do 100 części wagowych polieteru dodaje się 10 części wagowych fosforanu trójchloropropylenowego, 1,5 części wagowych czterometyloetylodwuaminy, 2 części wagowe oleju silikonowego, 1,3 części wagowe wody oraz 12 części monofluorotrójchlorometanu.

Po dokładnym wymieszaniu dodaje się w temperaturze 22°C, 130 części wagowych 4,4 dwuizocyjanianudwufenylometanu i całość intensywnie miesza w ciągu 8 sek przy pomocy mieszadła o szybkości 3000 obrotów/minutę. Następnie reagującą mieszaninę wylewa się do formy, w której następuje spienienie.

Otrzymana pianka poliuretanowa charakteryzuje się następującymi parametrami:

czas kremowania	23 sek
czas żelowania	92 sek
czas wzrostu	105 sek
gęstość pozorną	48 kg/m ³

wytrzymałość na ściskanie $2,4 \cdot 0,980665 \cdot 10^5$ Pa
palność według ASTM — samogasnąca

Przykład II. Do reaktora ciśnieniowego wprowadza się 19 części wagowych sacharozy, 10 części wagowych wody amoniakalnej o stężeniu 14% i prowadzi syntezę oksypropylenowania identycznie jak w przykładzie I. Otrzymuje się polieter o liczbie hydroksylowej 480 mg KOH/g, który spienia się w następujący sposób.

Do 100 części wagowych polieteru otrzymanego wyżej podanym sposobem dodaje się 20 części wagowych polieteru o liczbie hydroksylowej 495 mg KOH/g otrzymanego przez oksypropylenowanie sacharozy, 2 części wagowe oleju silikonowego, 1,5 części wagowych czterometyloetylenodwuaminy, 2 części wagowe wody oraz 30 części wagowych freonu i dokładnie miesza.

Do otrzymanej przedmieszki dodaje się 130 części wagowych 4,4 dwuizocyjanianu dwufenylometanu i całość intensywnie miesza się w ciągu 8 sekund przy pomocy mieszadła o szybkości 3000 obrotów/minutę, po czym reagującą mieszaninę wylewa się do formy, w której następuje spienienie.

Otrzymana pianka poliuretanowa charakteryzuje się następującymi parametrami:

czas kremowania	20 sek
czas żelowania	90 sek
czas wzrostu	110 sek
gęstość pozorną	23 kg/cm ³

Pianka w temperaturze -25°C nie zmienia wymiarów i może być stosowana jako izolacja zimnochronna.

Przykład III. Do autoklawu ciśnieniowego wprowadza się 10 części wagowych sacharozy, 12 części wagowych wody amoniakalnej o stężeniu 25%. Wsad przedmuchuje się azotem i poddaje polioksypropylenowaniu w sposób podany w przykładzie I.

W pierwszym etapie wprowadza się 33 części wagowe tlenu propylenu, w drugim etapie zaś 30 części wagowych. Polieter nie wymaga neutralizacji i ma liczbę hydroksylową 530 mg KOH/g, a spieniać go można według podanej niżej metody.

Do 60 części wagowych polieteru dodaje się 40 części wagowych polieteru o liczbie hydroksylowej 495 mg KOH/g otrzymanego przez oksypropylenowanie sorbitu, 10 części wagowych fosforanu trójchloropropylenowego, 1,5 części wagowych czterometylenodwuaminy, 2 części wagowe oleju silikonowego, 1,3 części wagowe wody oraz 12 części wagowych monofluorotrójchlorometanu i dokładnie miesza. Do tak przygotowanej przedmieszki dodaje się 130 części wagowych 4,4 dwuizocyjanianu dwufenylometanu i całość intensywnie miesza się w ciągu 8 sekund przy pomocy mieszadła o szybkości 3000 obrotów/minutę.

Następnie reagującą mieszaninę wylewa się do formy w której następuje spienienie. Otrzymana pianka charakteryzuje się następującymi parametrami:

czas kremowania	23 sekundy
czas żelowania	92 sekundy
czas wzrostu	105 sekund
gęstość pozorna	45,2 kg/m ³

wytrzymałość na ściskanie $2,4 \cdot 0,980665 \cdot 10^5$ Pa
 palność według ASTM — samogasnąca

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polieterów, przeznaczonych do otrzymywania tworzyw poliuretanowych, przez poliaddycję tlenku alkilenowego do sacharozy, **znamiennym tym**, że polioksyalkilację sacharozy prowadzi się w dwóch etapach w wod-

nym roztworze amoniaku, przy czym podczas pierwszego etapu tlenek alkilenowy wprowadza się do układu w temperaturze 60—100°C przy nadciśnieniu 2×10^2 kPa — 4×10^2 kPa, po oddestylowaniu wody z masy reakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem, prowadzi się drugi etap poliaddycji w temperaturze 100—120°C przy tym samym nadciśnieniu jak w pierwszym etapie.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poliaddycję tlenku alkilenowego do sacharozy prowadzi się w obecności katalizatora alkalicznego.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że w roztworze na 1 mol sacharozy przypada 0,5—6 moli amoniaku.