



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

196945
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 G 65/02

(21) (PV 839-78)
(22) Prihlášené 09 02 78

(40) Zverejnené 31 07 79

(45) Vydáno 30 11 81

(75)

Autor vynálezu

PETRUS TEODOR ing., PRIEVIDZA

(54) Spôsob výroby polyoxyalkylenovaných oligomérov

Predmetom tohoto vynálezu je spôsob výroby polyoxyalkylenovaných oligomérov s nízkym obsahom vedľajších produktov reakciou etylén-oxidu a propylén-oxidu s látkami, ktoré obsahujú v molekule 1 až 6 pohyblivých — aktívnych vodíkových atómov.

Je známe, že alkylenoxidy v prítomnosti katalyzátora ľahko reagujú s organickými i anorganickými látkami, ktoré v molekule obsahujú najmenej 1 pohyblivý vodíkový atóm. Podľa počtu naviazaných mólov alkylenoxidov na mol východiskovej zlúčeniny vznikajú polyadičné produkty s rôznou mol. hmotnosťou, ktoré sú cennými produktami alebo medziproduktami s rozsiahlymi možnosťami použitia. Z priemyselne využívaných východiskových látok s aktívnym vodíkom sú to najmä voda, mastné kyseliny, mastné alkoholy, alkylfenoly, amíny, amidy kyselín, merkaptány, dioly, polyalkoholy ako trimetylolpropan, glycerín, pentaerytrit, cukry, kyanovodík, siričitan sodný, kyselina fosforečná, fosforoxychlorid a ďalšie. Je tiež známe, že oxalkylenácia látok s aktívnym vodíkom uskutočňuje sa väčšinou pri teplotách 80 až 250 °C a za použitia alkalických katalyzátorov, hlavne NaOH, KOH, alkoholátov Na a K a kvartérnych báz amínov. Výber katalyzátora, jeho koncentrácia, limitovanie teploty závisí od východiskovej látky s aktívnym vodíkom, alkylenoxidu a požiadaviek na kvalitu a čistotu vyrábaného produktu, resp. priebehu vedľaj-

ších nežiadúcich reakcií. Predovšetkým u propylén-oxidu a butylén-oxidu je výhodné uskutočňovať polyadáciu v oblastiach nižších teplôt a nízkych koncentráciach katalyzátora, pretože už pri teplotách okolo 100 °C prebiehajúce nežiadúce vedľajšie reakcie, pri ktorých vznikajú monofunkčné oligoméry, zakončené nenasýtenými skupinami $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} -$, $-$, $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} -$. Tvorba takýchto vedľajších produktov v oblasti teplôt nad 100 °C rýchlo stúpa. Tak napr. pri polyadácii propylén-oxidu za miernych podmienok a v závislosti od mol. hmotnosti vzniká až 5 až 25 % vedľajších nenasýtených produktov. Pri vysokých teplotách alebo i pri vysokých koncentráciach katalyzátora môže polyadácia prebiehať tak, že hlavne u vyšších mol. hmotnostiach množstvo vedľajších nenasýtených produktov je vyššie, ako je obsah žiadaného produktu. Tvorba vedľajších produktov prejavuje sa nielen znížením mol. hmotnosti výsledného produktu v porovnaní s vypočítanou teoretickou hodnotou, v zmene fyzikálnych a chemických charakteristík, ale i v znížení užitočnej hodnoty. Nízka tvorba vedľajších, nenasýtených monofunkčných oligomérov je nevyhnutná predovšetkým v tých prípadoch, keď polyadičný produkt, označovaný všeobecne ako polyéter, má sa použiť na reakciu s izokyanatom, resp. ako východisková hlavná zložka na prípravu polyuretanov. Pretože i pri oxyalkyle-

Príklad 1

Predstavuje jeden z doteraz známych spôsobov pre porovnanie s novým spôsobom podľa tohoto vynálezu.

Do autoklávu sa nadávkuje 76 g monopropylénglykolu a 14 g NaOH. Obsah autoklávu sa prefukava dusíkom a vyhreje na 110 °C. Potom sa postupne podľa priebehu reakcie do autoklávu nadávkuje 2100 g propylénnoxidu. Získa sa polyoxypropylénglykol, u ktorého obsah vedľajších produktov, oligomérov s nenasýtenými allyloxy a cis-propenoxy koncovými skupinami vyjadrený v mekv. nenasýtených väzieb na g je 0,185.

Príklad 2

Do reakčného autoklávu sa nadávkuje 76 g monopropylénglykolu a 12 g NaOH. Obsah autoklávu sa vyhreje na 100 °C, odstráni vzduch prefúkavaním dusíkom a postupne podľa priebehu reakcie sa pridá 270 g etylénnoxidu. Po uskutočnení polyadície etylénnoxidu uskutoční sa polyadícia propylénnoxidu postupným nadávkovaním, podľa priebehu reakcie, 1700 g propylénnoxidu. Výsledným produktom je oligomér, obsahujúci rádovo nižší obsah koncových nenasýtených väzieb, ako v príklade 1, charakterizujúcich obsah vedľajších produktov, a to 0,0167 mekv/g.

Príklad 3

Do reakčného autoklávu sa nadávkuje 250 g polyetylénglykolu s molekulovou hmotnosťou 300 a 12 g NaOH. Obsah autoklávu sa vyhreje na 100 °C a prefúka dusíkom. Potom sa postupne nadávkuje 1800 g propylénnoxidu. Výsledný produkt je oligomér s obsahom nenasýtených koncových väzieb 0,0158 mekv/g.

Príklad 4

Do reakčného autoklávu sa nadávkuje 64 g metanolu a 9,2 g NaOH. Po odstránení vzduchu prefúkaním dusíkom sa obsah autoklávu vyhreje na 95 °C a pri tejto teplote sa postupne nadávkuje 560 g etylénnoxidu. Po polyadícii etylénnoxidu uskutoční sa polyadícia propylénnoxidu. Výsledným produktom je oligomér s obsahom 0,0167 mekv/g koncových nenasýtených väzieb.

Príklad 5

Do autoklávu sa nadávkuje 64 g metanolu a 8,2 g NaOH. Po odstránení vzduchu a vytvorení dusikovej ochrannej atmosféry v plynnej fáze sa pri teplote 95 °C uskutoční polyadícia etylénnoxidu postupným nadávkovaním 880 g etylénnoxidu a potom polyadícia propylénnoxidu postupným nadávkovaním 1680 g propylénnoxidu. Výsledný reakčný produkt je oligomér s obsahom 0,053 mekv/g koncových nenasýtených skupín.

Príklad 6

Do rekreačného autoklávu sa nadávkuje 70 g trimetylolpropanu a 7 g KOH. Obsah autoklávu sa vyhreje na 110 °C a po prefúkaní dusíkom

sa postupne nadávkuje 440 g etylénnoxidu. Po polyadícii etylénnoxidu sa uskutoční polyadícia propylénnoxidu postupným nadávkovaním 1600 g propylénnoxidu. Výsledný reakčný produkt je oligomér s obsahom 0,0107 mekv/g koncových nenasýtených skupín.

Príklad 7

Do reakčného autoklávu sa nadávkuje 70 g trimetylolpropanu a 7 g KOH. Obsah autoklávu sa vyhreje na 110 °C a po prefúkaní dusíkom sa postupne nadávkuje 65 g etylénnoxidu. Po polyadícii etylénnoxidu sa uskutoční polyadícia propylénnoxidu postupným nadávkovaním 1350 g propylénnoxidu. Výsledný reakčný produkt je oligomér s obsahom 0,0092 mekv/g koncových nenasýtených skupín.

Príklad 8

Do reakčného autoklávu sa nadávkuje 70 g trimetylolpropanu a 7 g KOH. Obsah autoklávu sa vyhreje na 110 °C a po prefúkaní dusíkom sa postupne nadávkuje 400 g etylénnoxidu. Po polyadícii etylénnoxidu sa uskutoční polyadícia propylénnoxidu postupným nadávkovaním 1400 g propylénnoxidu. Na zvýšenie reaktívnosti koncových hydroxylových skupín uskutoční sa po nadávkovaní propylénnoxidu ešte i ďalšia polyadícia etylénnoxidu nadávkovaním 200 g etylénnoxidu. Zakončenie oligoméru refazca etylénoxidom má za cieľ zmeniť sekundárne koncové hydroxylové skupiny, zakončujúce polyoxypropylénový refazec na primárne, vznikajúce pri adícii alebo polyadícii etylénnoxidu.

Uvedené príklady vysvetľujú, avšak nelimitujú predmet vynálezu, t.j. použitie i iných hydroxy a polyhydroxyzlúčenín a látok, obsahujúcich v molekule aktívny vodík, i iných reakčných podmienok. A nevylučujú ani použitie polyxyalkylénovaných oligomérov, pripravených podľa tohoto vynálezu, ako medziproduktov pre následnú oxyetylenáciu adíciiou etylénnoxidu na koncový polyoxypropylénový blok v množstvách podľa požadovaných vlastností produktu, ktoré môžu byť vyššie alebo i nižšie ako uvádza príklad č. 7.

Spôsob výroby oligomérov podľa tohoto vynálezu v prípade prípravy polyoxyalkyléndiolov umožňuje i taký postup, pri ktorom ako oxyetylénovaný derivát z prvého stupňa na oxyetylénovaný derivát z prvého stupňa na oxypropylénáciu sa použije dietylénglykol, monoetylénglykol alebo i zmes etylénglykolov, pripravených v inom zariadení reakciou etylénnoxidu s vodou.

Výrazné prednosti tohoto vynálezu sú nielen v oblasti zlepšenej kvality produktu, rozhodujúcej hlavne pri príprave polyéterov pre všetky typy polyuretanov, ale i v znížení nákladov na výrobu a vo zvýšení výrobnosti zariadenia pri porovnaní s doteraz známymi postupmi.

Predmet vynálezu:

Spôsob výroby polyoxyalkylénovaných oligomérov s nízkym obsahom vedľajších produktov reakciou etylénoxidu a propylénoxidu s látkami, ktoré obsahujú v molekule jeden až šesť pohyblivých aktívnych vodíkových atómov katalyzovanou alkalickým katalyzátorom, vyzna-

čujúci sa tým, že v prvom stupni sa uskutočňuje oxyetylenácia adíciou 1 až 50 molov etylénoxidu a v ďalšom stupni sa uskutočňuje oxypropylenácia adíciou 9 až 100 molov propylénoxidu na oxyetylenovaný derivát pripravený v prvom stupni.