

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

48969

Patent dodatkowy  
do patentu

Zgłoszono: 19.XI.1963 (P 103 012)

Pierwszeństwo

Opublikowano: 15.II.1965

Kl.

39 <sup>65 17/04</sup>

MKP

C 08 g

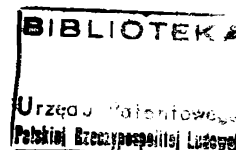
17/04

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Lidia Jakubowicz, doc. mgr inż. Józef  
Obłój, Anna Cholewa

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia  
Śląska (Polska).

## Sposób wytwarzania zmiękczaczy poliestrowych



1

Znany jest sposób wytwarzania zmiękczaczy poliestrowych z alifatycznych kwasów dwukarboksylowych i glikoli polegający na kondensacji obliczonych w zależności od ciężaru cząsteczkowego ilości wyżej wymienionych składników. Stosuje się przy tym 25% nadmiaru glikolu, dodatek kwasu laurynowego do zablokowania wolnych końcowych grup hydroksylowych i dodatek  $Zn\ Cl_2$  jako katalizatora.

Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do około 200°C z przepływem gazu obojętnego, a zwłaszcza  $CO_2$  lub  $H_2$ , z równoczesnym odebraniem wody reakcyjnej i glikolu. Następnie stopniowo w czasie kilku godzin obniża się ciśnienie do około 100 mm Hg przy stałej temperaturze 200°C, w celu obniżenia liczby kwasowej mieszaniny reakcyjnej do około 10 lub nieco niżej. Poliestryfikację kończy się pod wysoką próżnią rzędu 1—2 mm Hg w zakresie temperatur 175—220°C z przepływem suchego gazu, a zwłaszcza  $CO_2$  lub  $H_2$  do chwili osiągnięcia określonej lepkości produktu.

Wyżej wymieniony znany sposób jest kłopotliwy w zastosowaniu przemysłowym, ponieważ wymaga i wysokiej temperatury i wysokiej próżni rzędu 1—2 mm Hg, trudnych do uzyskania w skali przemysłowej. Stosowanie wysokiej próżni konieczne jest między innymi dla dalszego obniżenia liczby kwasowej około 10 do około 1.

Stwierdzono, że niedogodności tych można uniknąć jeżeli zmiękczacze poliestrowe wytwarza się

2

w procesie dwustadiowym, przy czym w pierwszym stadium przeprowadza się reakcję między substratami podstawowymi to jest glikolem, kwasem dwukarboksylowym, oraz alkoholem względnie kwasem tłuszczowym (lub mieszaniną kwasów tłuszczowych), z azeotropowym wydzieleniem wody reakcyjnej do chwili osiągnięcia bardzo niskiej liczby kwasowej, w drugim natomiast stadium prowadzi się reakcję w wyniku której następuje wzrost ciężaru drobinowego poliestru do pożądanej wielkości z równoczesnym oddestylowaniem glikolu względnie niskodrobinowych połączeń estrowych o wysokiej liczbie hydroksylowej.

Sposobem według wynalazku pierwsze stadium procesu prowadzi się bądź pod ciśnieniem atmosferycznym w zakresie temperatur 100 — 150 °C z dodatkiem katalizatorów, jak kwas siarkowy względnie benzenosulfonowy, bądź pod ciśnieniem podwyższonym w zakresie ciśnień 1—6 atm i w granicach temperatur 160 — 220°C. W obu przypadkach dla azeotropowego odprowadzania wody reakcyjnej do mieszaniny substratów dodaje się rozpuszczalnik aromatyczny typu benzenu, toluenu lub ksylenu, w metodzie katalitycznej w ilości 30 — 40% wagowych w stosunku do sumy substratów, w metodzie bezkatalitycznej, ciśnieniowej około 10% wagowych w stosunku do reagentów.

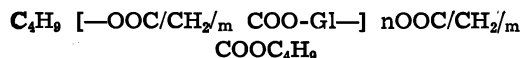
W odróżnieniu od znanych sposobów, na skutek stosowania dodatku efektywnych katalizatorów względnie podwyższonego ciśnienia i azeotropowe-

go odprowadzania wody reakcyjnej (zamiast odprowadzenia wody pod ciśnieniem obniżonym) po pierwszym stadium reakcji otrzymuje się mieszaninę niskodrobinowych estrów o niskiej liczbie kwasowej, wynoszącej w sposobie katalitycznym około 2 (od obecnego w mieszaninie reagentów  $H_2SO_4$ ) w sposobie bezkatalitycznym poniżej 1.

Proces katalityczny wymaga neutralizacji produktu otrzymanego w pierwszym stadium, w wyniku której liczba kwasowa obniża się również poniżej 1. Drugie stadium procesu prowadzonego sposobem według wynalazku polega na oddestylowaniu toluenu oraz mieszaniny glikolu i niskodrobinowych estrów o wysokiej liczbie hydroksylowej (około 500 — 600) i o niskiej liczbie estrowej (70—80), początkowo pod ciśnieniem rzędu 200—100 mm Hg, przy którym odpędza się rozpuszczalnik aromatyczny i bardziej lotne składniki, następnie stopniowo obniża się ciśnienie do 10—20 mm Hg, podwyższając jednocześnie temperaturę do 220—240 °C, stosując silny przepływ gazu obojętnego, korzystnie  $CO_2$ . W warunkach tych utrzymuje się produkt przez około 3—4 godziny, w ciągu których stopniowo obniża się liczba hydroksylowa, a wzrasta ciężar drobinowy do pożądanej wielkości. Końcowa liczba hydroksylowa nie powinna być wyższa od 30. Destylaty otrzymane z drugiego stadium reakcji zwraca się do procesu estryfikacji w pierwszym stadium, zastępując nimi częściowo glikol.

Jak podstawowe substraty w procesie poliestryfikacji prowadzonym sposobem według wynalazku stosuje się kwasy dwukarboksylowe, zwłaszcza kwas adypinowy i sebacynowy i glikole, w szczególności glikol propylenowy. Glikol stosuje się w nadmiarze w stosunku do stechiometrycznie potrzebnej ilości, wahającym się od 40—75% w zależności od rodzaju glikolu i ciężaru cząsteczkowego wytwarzanego poliestru. Do zablokowania wolnych polarnych grup końcowych poliestru stosuje się, w odróżnieniu od kwasu laurynowego stosowanego w znanych sposobach, mieszaniny niższych kwasów tłuszczowych  $C_7 - C_9$  lub korzystnie alkohol butylowy, stosowany w małym nadmiarze (około 5%).

W zależności od rodzaju stosowanych kwasów tłuszczowych względnie butanolu do zablokowania polarnych grup końcowych, hydroksylowych względnie karboksylowych, ogólne wzory wytwarzanych poliestrów przedstawiają się następująco:



gdzie GI oznacza drobinę glikolu np:

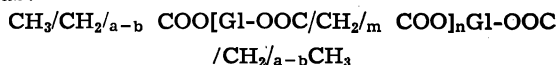
dla glikolu etylowego —  $CH_2 - CH_2 -$

dla glikolu propylenowego —  $CH - CH_2 -$   
 $\quad \quad \quad |$   
 $\quad \quad \quad CH_3$

m — oznacza wielkość charakterystyczną dla danego kwasu dwukarbonowego, np. dla kwasu adypinowego  $m = 4$ .

n — oznacza wielkość charakteryzującą ciężar drobinowy zmiekczacza polimerycznego.

lub:



gdzie a—b oznaczają wielkości charakteryzujące ciężar drobinowy mieszaniny niższych kwasów tłuszczowych np. dla mieszaniny niskodrobinowych kwasów tłuszczowych  $a = 7$ ,  $b = 9$ .

Wytwarzane sposobem według wynalazku zmiekczacze poliestrowe różnią się od znanych z literatury budową polarnych grup końcowych zablokowanych alkoholami względnie mieszaniną niskodrobinowych kwasów tłuszczowych w miejsce kwasu laurynowego, zaś sposób otrzymywania różni się od sposobów znanych przede wszystkim tym, że dzięki stosowaniu katalizatorów lub podwyższonego ciśnienia i azeotropowemu odprowadzeniu wody reakcyjnej pierwsze stadium reakcji kończy się przy niskiej liczbie kwasowej oraz tym, że drugie stadium reakcji prowadzi się przy próżni rzędu 10—20 mm Hg bez konieczności dalszego obniżania liczby kwasowej. Stanowi to dużą zaletę sposobu według wynalazku z punktu widzenia jego przydatności dla celów przemysłowych, ponieważ eliminuje on konieczność stosowania wysokiej próżni niezbędnej w sposobach dotychczasowych do dalszego obniżenia liczby kwasowej.

Przykład I. Otrzymywanie metodą z użyciem katalizatora poliadypinianu glikolu propylenowego zmodyfikowanego butanolem,  $M =$  około 2000,  $n = 11$ . Do wytwarzania 1 mola czyli 2118 g poliadypinianu glikolu propylenowego potrzeba 11 moli kwasu adypinowego, 10 moli glikolu propylenowego (plus nadmiar około 50%) oraz 2 mole butanolu. W podobny sposób oblicza się ładunek dla zmiekczacza o innym ciężarze molekularnym, uwzględniając wielkość n. W skali laboratoryjnej poliadypinian glikolu propylenowego o ciężarze cząsteczkowym  $M$  około 2000 metodą z użyciem katalizatora wytwarzano w wyniku następującego postępowania.

Do kolby okrągłodennej, zaopatrzonej w nasadkę estryfikacyjną załadowano 720 g kwasu adypinowego, 504 g glikolu propylenowego 77 g butanolu i 400 g toluenu. Ładunek mieszając ogrzano do około 120°C i po stopieniu się składników dodano 2,0 g stężonego kwasu siarkowego jako katalizatora estryfikacji. Całość ogrzano do wrzenia i w urządzeniu bocznym nasadki estryfikacyjnej odebrano wodę estryfikacyjną, kontrolując równocześnie przebieg pierwszego stadium estryfikacji pobraniem próbek z mieszaniny reakcyjnej dla oznaczenia liczby kwasowej. Temperatura reakcji dla powyższego ładunku wynosiła 110—140°C. Po około 5-ciu godzinach liczba kwasowa mieszaniny reakcyjnej spadła do około 2, nie obniżając się dalej.

Mieszaninę reakcyjną po ochłodzeniu do temperatury około 50°C wytrząsano z 20%-owym roztworem sodu w 50%-owym nadmiarze w stosunku do stechiometrycznie potrzebnej ilości, następnie po oddzieleniu dolnej warstwy, dla pochłaniania soli mydeł i innych zawiesin mieszano otrzymany produkt przez około 60 minut z węglem aktywnym w ilości 1% w stosunku do ilości produktu.

Po przesączeniu produkt posiada liczbę kwasową około 1—0,3 i barwę jasno-żółtą.

W drugim stadium poliestryfikacji przeprowadzono destylację próżniową, w trakcie której odebrano toluen, wodę z procesu neutralizacji, nadmiar glikolu oraz niżej cząsteczkowe produkty estryfikacji. Części lotne (toluen i wodę) oddestylowano przy wyższym ciśnieniu rzędu 200 mm Hg, po czym ciśnienie stopniowo obniżano do około 15—20 mm Hg, podwyższając równocześnie stopniowo temperaturę do około 230—240°C, odbierając w tych warunkach destylat o wysokiej liczbie hydroksylowej (rzędu 500).

W warunkach tych otrzymywano produkt przez około 3 godziny przepuszczając przez kolbę destylacyjną silny strumień gazu obojętnego, najlepiej CO<sub>2</sub>. Następnie chłodzono gotowy produkt pod próżnią do około 80°C. Otrzymane 870 g gotowego produktu o ciężarze cząsteczkowym około 2000 (o liczbie estrowej 587), co stanowi 85% teoretycznej wydajności w stosunku do kwasu adypinowego. Zważywszy, że destylat z drugiego stadium reakcji zawierający niżej drobinowe estry o wysokiej liczbie hydroksylowej nawraca się do pierwszego stadium procesu, praktyczna wydajność przekracza 90%.

**Przykład II.** Metoda bezkatalityczna, ciśnieniowa. W metodzie tej stosuje się te same proporcje substratów podstawowych jak w metodzie katalitycznej, z tą różnicą, że potrzeba tylko około 10% dodatku toluenu w stosunku do wagi sumy substratów.

Estryfikację w pierwszym stadium procesu przeprowadza się w zakresie temperatur 160°C do około 210°C przy ciśnieniu początkowym około 3 atn a maksymalnym około 6 atn. W miarę odbierania wody reakcyjnej podwyższa się stopniowo temperaturę przy równoczesnym spadku ciśnienia. Pod koniec reakcji, kontrolowanej również oznaczeniem liczby kwasowej, ciśnienie spada do około 1 atn. Czas estryfikacji pierwszego stadium w skali laboratoryjnej wynosi około 6 godzin. Końcowa liczba kwasowa wynosi poniżej 1. Ochłodzony produkt po odsączeniu od zawieszin poddaje się bez wstępnej neutralizacji dalszej przeróbce w drugim stadium, jak w przykładzie I.

Otrzymany produkt, poliadypianin glikolu propylenowego o ciężarze cząsteczkowym około 2000 (liczbie estrowej 585) stanowi jasno-żółtą lepka ciecz o własnościach użytkowych porównalnych do produktu f-my ICI pod nazwą Hexaplas PPA.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania zmiękczaczy poliestrowych z alifatycznych kwasów dwukarboksylowych i glikoli z dodatkiem alkoholi alifatycznych lub kwasów tłuszczowych dla zablokowania polarnych grup karboksylowych względnie hydroksylowych w drobinie zmiękczacza, z możliwością regulacji ciężaru drobinowego, **znamienny tym**, że proces syntezy prowadzi się w dwóch stadiach, z których pierwsze obejmuje poliestryfikację do niskiej liczby kwasowej z azeotropowym wydzieleniem wody, drugie zaś polikondensację do niskiej liczby hydroksylowej i określonego ciężaru drobinowego, bez wydzielania wody reakcyjnej.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pierwsze stadium reakcji prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym w obecności katalizatorów a zwłaszcza kwasu siarkowego, benzeno- lub toluenosulfonowego albo pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego bez dodatku katalizatorów stosując dodatek rozpuszczalników aromatycznych typu benzenu, toluenu lub ksylenu w celu odprowadzenia wody reakcyjnej i tak nadmiar glikolu do obliczonej ilości substratów, aby liczba kwasowa produktu estryfikacji dla metody katalitycznej nie była wyższa od 3 a dla metody ciśnieniowej nie wyższa niż 1.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, **znamienny tym**, że drugie stadium reakcji prowadzi się po wstępnym odpędzeniu toluenu przy wzrastającej temperaturze i próżni, zaś po osiągnięciu ciśnienia 10 mm Hg temperaturę reakcji polikondensacji zawartą w granicach 220—250°C zależnie od rodzaju stosowanego glikolu, utrzymuje się przez kilka godzin do chwili osiągnięcia pożądanego ciężaru cząsteczkowego.

