



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

241 409

(11)

(B1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Přihlášeno 21 01 83

(21) (PV 422-83)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 G 65/30,

C 08 G 65/06

(40) Zveřejněno 22 08 85

(45) Vydáno 01 02 88

(75)

Autor vynálezu

KOMORA LADISLAV ing. CSc., PRIEVIDZA; MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc.,
NOVÁKY; MALČOVSKÝ EUGEN ing. CSc., PRIEVIDZA; SMĚLÝ ZDENĚK ing. CSc.;
KARÁSEK OTAKAR ing.; HADOBÁŠ FRANTIŠEK ing., GOTTWALDOV

(54)

Spôsob rafinácie aspoň obmedzene vodorozpustných polyéterov a/alebo
kopolyéterov

Rafinácia aspoň obmedzene vodorozpustných polyéterov a/alebo kopolyéterov na báze etylénoxidu a/alebo propylénoxidu od katalyzátora, najmä iónov alkalických kovov, prípadne nežiadúcich prímies vznikajúcich počas výroby, sa uskutočňuje kyselinami alebo kyslo reagujúcimi látkami, najmä zo skupiny ionexov, anorganických alebo viacsýtnych organických kyselín, s výhodou kyseliny trihydrogénfosforečnej v množstve 0,3 až 2,0 na 1 mól katalyzátora, prípadne v prítomnosti rozpúšťadla, sorbentu alebo chemického odbarvovača s následným odstránením nerozpustných podielov filtráciou alebo odstredovaním. Rafinovaných produktov je možné použiť pre prípravu polyuretánov.

Vynález sa týka spôsobu rafinácie aspoň obmedzene vodorozpusťných polyéterov a/alebo kopolyéterov na báze etylén-oxidu a/alebo propylén-oxidu tak, aby mohli byť vhodnou surovinou na výrobu hydrofilných polyuretánov a ďalšie výrobky. Ide hlavne o odstraňovanie zvyškov katalyzátorov polyadície alebo kopolyadície, ako hydroxidov alkalických kovov a produktov vedľajších reakcií syntézy polyéterov.

Na výrobu polyuretánov sa vyžaduje, aby obsah alkalických kovov v polyéteroch bol pod $5 \cdot 10^{-4}$ % hmot. (5 p.p.m.). Zatiaľ čo rafinácia vo vode nerozpustných polyéterov, či polyéterdiolov až polyéterpolyolov, pripravených napr. polyadíciou propylén-oxidu na dioly až polyoly je chránená mnohými patentami i autorskými osvedčeniami, naproti tomu je stále problematická rafinácia vodorozpusťných éterov a kopolyéterov hlavne od iónov alkalických kovov. Tak odstraňovanie hydroxidov alkalických kovov z vodonerozpustných polyéterov je založené na ich neutralizácii vodnými roztokmi kyseliny sírovej alebo organickými, hlavne dikarboxylovými kyselinami (V. Brit. pat. 916 552 a 958 390). Ďalej sa alkalické katalyzátory adsorbujú na silikátoch horčíka pri teplote 80 až 130 °C za prítomnosti malého množstva vody. Potom sa silikáty odstraňujú filtráciou (USA pat. 4 129 718). Známe sú tiež spôsoby odstránenia alkalických katalyzátorov z vodonerozpustných polyolov tak, že sa alkalické katalyzátory extrahujú vodou, pričom extrakcia sa urýchlí rozpustením polyolov v hexáne (USA pat. 3 715 402), alebo sa alkalické

ké katalyzátory neutralizujú kyselinou olejovou spolu s alkylbenzénsulfónovou, prípadne alkyltoluénsulfonovou kyselinou (NSR pat. prihl. 2 737 473). Polyoly sa ďalej čistia od alkálií pomocou vodného roztoku hydrogénsiričitanu draselného pri teplote 20 až 130 °C a pH 6,5 až 7,5. Vyzrážané soli po vákuovom odstránení vody sa odfiltrujú (poľský pat. 94 408). Podobne NDR pat. 71 622 chráni odstraňovanie alkalického katalyzátora pomocou vodného roztoku hydrogénsíranu sodného. Známe je tiež (NSR pat. prihl. 3 016 112) oddeľovanie alkalických solí zo surových emulzií vzniknutých neutralizáciou alkalického katalyzátora vo vode nerozpustnom polyétere s kyselinou sírovou za prítomnosti 1 až 30 % hmot. vody a 0 až 30 % hmot. organického rozpúšťadla.

Nevýhodou uvedených postupov je hlavne skutočnosť, že sú vhodné len na rafináciu vo vode nerozpustných polyéterov. Okrem toho, v prípade použitia vody, resp. vodných roztokov je zapotreby príliš veľké množstvo tepla na oddestilovanie vody. Uvedené nevýhody odstraňuje, resp. rieši technické problémy rafinácie vodorozpustných polyéterov spôsob podľa tohto vynálezu.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob rafinácie aspoň obmedzene vodorozpustných polyéterov a/alebo kopolyéterov na báze etylénoxidu a/alebo propylénoxidu od katalyzátora, najmä iónov alkalických kovov, prípadne nežiadúcich prímiesí vznikajúcich počas výroby uskutočňuje rafináciou kyselinami alebo kyslo reagujúcimi látkami, najmä zo skupiny ionexov, anorganických alebo viac-sýtnych organických kyselín, s výhodou kyseliny trihydrogénfosforečnej, v množstve 0,3 až 2,0, s výhodou 0,8 až 1,1 mól na mól katalyzátora, prípadne za prítomnosti rozpúšťadla, sorbentu alebo chemického odfarbovača s následným odstránením nerozpustných podielov filtráciou alebo odstredovaním.

Výhodou spôsobu rafinácie vo vode aspoň čiastočne rozpustných polyéterov podľa tohto vynálezu je vysoká účinnosť odstraňovania katiónov alkalického kovu, či alkalických kovov z polyéteru alebo kopolyéterov. Takto upravený polyéter, či kopolyéter obsahuje pod $3 \cdot 10^{-4}$, resp. $1 \cdot 10^{-4}$ % hmot. katiónov alkalických kovov a je vhodný na prípravu polyuretánov.

Ďalšou výhodou je možnosť súčasne odstraňovať aj ďalšie, zvlášť farebné prímеси z polyéterov a v neposlednom rade nízka energetická náročnosť rafinácie.

Realizácia spôsobu rafinácie podľa tohto vynálezu si nevyžaduje nákladné zariadenie a možno ho uskutočňovať kontinuálne, diskontinuálne alebo polokontinuálne.

Pri konkrétnom uskutočňovaní spôsobu podľa tohto vynálezu je možné použiť viac variantov, ktoré môžu byť podľa okolností vhodné pre toho-ktorého výrobcu alebo používateľa polyéterov alebo kopolyéterov. Pod pojmom polyéter alebo polyéterdiol až polyéterpolyol podľa tohto vynálezu sa rozumejú produkty homopolyadície etylénoxidu alebo propylénoxidu, teda tiež polyetylénglykol a polypropylénglykol, ďalej produkty polyadície etylénoxidu alebo propylénoxidu na diol až polyol, prípadne ich zmesi. Pod pojmom kopolyéter sa rozumejú jednak produkty kopolyadície etylénoxidu s propylénom, najčastejšie však blokovej polyadície, pričom napr. na polyetylénglykol pokračuje polyadícia propylénoxidu alebo na polypropylénglykol pokračuje polyadícia etylénoxidu. Kopolyadícia môže začínať tiež na iných dioloch alebo až polyoloch, napr. na glycerole, trimetylolpropáne, pentaerytritole, trietanolamíne ap. Uvedená výroba polyéterov či kopolyéterov sa uskutočňuje za katalytického účinku zásad, najmä hydroxidov alkalických kovov alebo Lewisových kyselín. Z vyrobených polyéterov či kopolyéterov je však zapotreby pre rad technicky náročných aplikácií katalyzátor či zvyšky katalyzátorov odstraňovať. Pri tom je vhodné dbať, aby polyétery boli tekuté pri teplotách do 150 °C. V prípade, že sa táto požiadavka nedá jednoducho zabezpečiť, je možné postupovať tak, že sa polyéter riedi vhodným rozpúšťadlom, napr. nižším alkoholom. Je možné použiť tiež vodu ako zriedovadlo v tom prípade, keď sa ióny odstraňujú katexami, prípadne aj anexami.

Použitie alkoholov, napr. metanolu alebo izopropylalkoholu a pod. je vhodné z tých dôvodov, že tieto alkoholy nerozpúšťajú soli sodíka a draslíka. Soli alkalických kovov možno potom ľahko odstrániť bežnými deliacimi postupmi, ako napr. filtráciou a odstreďovaním. Okrem toho na odstránenie alkoholov z roz-

tokov destiláciou je potrebné podstatne menej tepla ako pri odstraňovaní vody. Okrem uvedených rozpúšťadiel je možné použiť aj nereaktívne rozpúšťadlá, prípadne zriedovadlá, napr. ketóny, acetón, metyletylketón, dimetylformamid, pričom v prípade, že sa tieto používajú na prípravu polyuretánov rozpúšťadlovou technológiou, prípadne nie je zapotreby ich ani z polyéteri odstraňovať. Príkladom môže byť výroba mikropórovitých polyuretánových materiálov.

Pri použití anorganických kyselín sa využíva skutočnosť, že soli draslíka a sodíka, napr. fosforečnany, sírany, uhličitany, chloridy sú v polyéterochoch či polyéterdioloch nerozpustné, a tým vzniknutá zrazenina sa dá odstrániť filtráciou, prípadne inou separačnou metódou. Z týchto dôvodov je vhodné použiť bezvodé kyseliny a najmä viacsytné kyseliny, najmä kyselinu trihydrogénfosforečnú, ktorá navyše je vhodná aj z hľadiska nízkej korózie voči konštrukčným materiálom. Pri použití kyseliny trihydrogénfosforečnej nevadí ani predávkovanie kyseliny, nakoľko nielen normálne, ale aj kyslé soli sodíka a draslíka sú v polyétere či polyéterdioloch nerozpustné. Podobne sa v alkoholoch a v acetóne nerozpúšťajú ani soli kyseliny sírovej.

Pri konkrétnom uskutočňovaní spôsobu podľa tohto vynálezu sa podľa množstva použitého, či prítomného katalyzátora (hydroxiidu draselného alebo sodného) v surovom polyétere alebo kopolyétere pridá najlepšie stechiometrické množstvo kyseliny trihydrogénfosforečnej, prípadne s 10 % prebytku. Roztok sa mieša asi 20 min, vyhreje sa na teplotu 80 až 120 °C a pri tejto sa udržiava obvykle počas 20 až 30 min a potom sa odfiltruje vypadnutá zrazenina. Môže sa postupovať tiež tak, že sa v roztoku polyéterdiolu či polyéteri stanoví obsah alkálií acidimetrickou titráciou a podľa výsledku stanovenia sa použije množstvo kyseliny potrebnej na zrážanie.

V prípade, že polyéterdiol je tmavý, môže sa pred zrážaním alkálie pridať k roztoku aktívne uhlie, prípadne chemické odfarbovacie činidlo, napr. siričitan sodný, kyselina fosforová, chlornan sodný. Aktívne uhlie sa potom odfiltruje spolu s vypadnutou soľou, najvhodnejšie fosforečnanom draselným a/alebo fosforečnanom sodným.

Deionizácia sa dá robiť aj na vymieňačoch iónov - iónomeničoch, anexoch a/alebo katexoch. Tieto sa používajú v $\left[\begin{smallmatrix} (-) \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \right]$, resp. $\left[\begin{smallmatrix} (+) \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right]$ -forme. Pritom je najvhodnejšie použiť kontinuálne alebo polokontinuálne zariadenie, kde cez vežu naplnenú ionexami sa privádza polyéter či polyéterdiol, resp. kopolyéter, prípadne jeho roztok. Veže je vhodné temperovať z toho dôvodu, aby bol polyéter menej viskóznym. Najvhodnejšie poradie iónomeničov je anex - katex. Anex okrem toho, že zachytí prípadné zvyšky aniónov, tiež má dekolorizačný účinok na polyéter alebo kopolyéter. Na katexe sa potom prakticky kvantitatívne zachytia ióny sodíka a draslíka. Výmenná kapacita iónomeničov sa dá stanoviť, či preveriť titráciou kyselinou, resp. hydroxidom a v produkte sa definitívne stanovuje obsah sodíka alebo draslíka, obvykle fotometricky.

Regenerácia ionexov sa robí vodnými roztokmi kyseliny alebo hydroxidu o konc. 3 až 5 % hmot. a prepratie do neutrálnej reakcie destilovanou vodou. Po odstránení kyselín a zásad sa ionex preplachuje nižším alkoholom alebo acetónom, aby sa zbavil vlhkosti. Postup sa môže kombinovať s už uvedeným zrážaním kyselinami po odstránení soli filtráciou. V uvedených prípadoch sa dosiahne obsah sodíka a draslíka pod $1 \cdot 10^{-4}$ % hmot. (1 p.p.m.) a zabezpečí sa dlhá životnosť ionexov v pracovnom cykle.

Uvedeným postupom sa dosahuje vysoká čistota polyéterov či polyéterdiolov a kopolyéterov, ktoré sú vhodné na prípravu polyuretánov, so zníženými energetickými nákladmi v porovnaní s postupmi za použitia vody.

Ďalšie podrobnosti spôsobu rafinácie podľa tohto vynálezu sú zrejmé z príkladov, ktoré však nevyčerpávajú všetky možné kombinácie použitia.

Príklad 1

Dve kolónky o vnútornom priemere 3 cm a výške 92 cm, opláštované za účelom temperovania pomocou recirkulovanej temperovacej

kvapaliny sa naplnia vymieňačmi iónov (ionexami). Kolónka I ane-
xom (Lewatit S-10) a kolónka II katexom (Ostion KS). Objem ion-
exov je po 500 cm^3 . Ionexy sa aktivujú $1\,500 \text{ cm}^3$ vodného rozto-
ku hydroxidu sodného o konc. 5 % hmot., resp. kyseliny chlorovo-
díkovej o konc. 3 % hmot., objemovou rýchlosťou 3 h^{-1} . Po preve-
dení do $[\text{OH}^-]$, resp. $[\text{H}^+]$ -formy sa ionexy prepláchnu destilovanou
vodou privádzaním 1,5 objemu na objem ionexu za hodinu počas
7 h pri teplote 80°C . Po odstránení zvyškov hydroxidu sodného,
resp. kyseliny chlorovodíkovej (stanovenie sledovaním pH) sa
ionexy prepláchnu izopropylalkoholom po $1\,500 \text{ cm}^3$ a takéto sa
použijú na deionizáciu surových vodorozpusťných produktov poly-
adície alebo kopolyadície olefínoxidov C_2 až C_4 . Výsledky ana-
lýz týchto produktov po rafinácii zvlášť od iónov alkalických
kovov na iónomeničoch v poradí anex - katex sú v tabuľke 1. Pri-
tom východiskové surové vodorozpusťné produkty majú celkový obsah
hydroxidu draselného a hydroxidu sodného stanovené titráciou
0,20 až 0,30 % hmot. (t. j. 2 000 až 3 000 p.p.m.).

Vzhľadom na to, že polyglykoly, resp. polyétery s mol. hmot-
nosťou nad 1 000, resp. kopolyétery nad 1 500 sú pri teplote
miestnosti príliš viskózne, deionizujú sa vo forme n-butanolo-
vého alebo vodného roztoku o konc. 10 až 30 % hmot. pri teplo-
te 80°C . Po deionizácii sa rozpúšťadlo odparí na rotačnej od-
parke za zníženého tlaku. Na katexe sa zrafinuje 1 dm^3 polyéte-
ru tak, že obsah draslíkových katiónov je pod $3 \cdot 10^{-4}$ % hmot.
(pod 3 p.p.m.).

Po skúškach na prípravu polyuretánov s 4,4'-difenylmetán-
diizokyanátom v dusíkovej atmosfére sa pripravujú lineárne poly-
uretány rozpustné v organických rozpúšťadlách, ako napr. v dime-
tylformamide.

Tabuľka 1

241 409

Druh surového produktu polyadície alebo kopolyadície	Molekulová hmotnosť [g.mol ⁻¹]	Obsah etoxamérových skupín [% hmot.]	Obsah po deionizácii [1.10 ⁻⁴ % hmot.; p.p.m.]	
			[(+) Na]	[(+) K]
polyetylén-glykol	650	100	0,2	1,3
polyetylén-glykol	1 030	100	0,0	0,3
polyetylén-glykol	1 600	100	0,1	0,65
polypropy-lénglykol	920	0	0,2	1,1
kopolyéter etylénoxidu a propylén-oxidu	990	10	0,1	0,54
kopolyéter etylénoxid-propylén-oxid	1 500	42,5	0,0	0,57
kopolyéter etylénoxid-propylén-oxid	2 340	69,8	0,2	1,6

Príklad 2

Kopolymér propylénoxidu a etylénoxidu s mol. hmotnosťou 1 200 g.mol⁻¹, s obsahom etoxamérových jednotiek 52 % hmot. a hydroxidu draselného 0,22 % hmot. (2 200 p.p.m.), sa upravuje prídavkom 0,59 molu kyseliny sírovej na 1 mol hydroxidu draselného; 0,39 molu kyseliny trihydrogénfosforečnej na 1 mol hydroxidu draselného; 1,09 molu kyseliny chlorovodíkovej na 1 mol hydroxidu draselného; po 1,17 molu kyseliny maslovej, kyseliny octovej a 0,41 molu kyseliny šťaveľovej vždy na 1 mol hydroxidu draselného a prefúkaním oxidom uhličitým.

Po 30 min pôsobení kyseliny, resp. jednotlivých kyselín pri teplote 25 °C za miešania sa roztok, resp. roztoky zahrie-

vajú na teplotu 80 °C a po 30 min sa vzniknutá zrazenina filtruje. Najlepšie sa filtruje zrazenina chloridu draselného. Ostatné v poradí $KCl > K_3PO_4 \geq K_2SO_4 \doteq K_2CO_3 > K_2(COO)_2$. S použitím kyseliny mravčej a kyseliny octovej zrazenina prakticky nevzniká. V produkte po filtrácii sa stanoví iónoselektívnymi elektródami na $[K^+]$ nasledovné množstvo draslíkových iónov: s kyselinou trihydrogénfosforečnou 0,0170 % hmot. (170 p.p.m.), s kyselinou sírovou 0,0205 % hmot. (205 p.p.m.), s kyselinou chlorovodíkovou 0,0392 % hmot. (392 p.p.m.), s oxidom uhličitým 0,0070 % hmot. (70 p.p.m.), s kyselinou šťaveľovou 0,0166 % hmot. (166,5 p.p.m.), s kyselinou mravčou a kyselinou octovou 0,18 až 0,21 % hmot. (1 850 až 2 100 p.p.m.).

Produkty po odfiltrovaní sa deionizujú na katexe (sulfónovaná kopolymérna styren - divinylbenzénová živica v $[H^+]$ forme). Pritom sa rafinačná mohutnosť katexu pri použití kyseliny chlorovodíkovej zvýši štvornásobne (čistiaca účinnosť 10 dm³ kopolyéteru na 1 dm³ katexu) a pri použití kyseliny trihydrogénfosforečnej desatnásobne.

Príklad 3

Kopolymérny polyéter s mol. hmotnosťou 1 200 g.mol⁻¹ a obsahom 30 % hmot. etoxamérových jednotiek a zvyškov katalyzátora polyadície v množstve 0,23 % hmot. v podstate hydroxidu draselného s prímiesami hydroxidu sodného sa mieša s rôznym množstvom kyseliny trihydrogénfosforečnej. Po pridaní kyseliny trihydrogénfosforečnej sa polyéter mieša 10 min pri teplote miestnosti a potom 30 min pri teplote 120 °C a za tepla sa prefiltruje. Vo filtráte sa stanovuje obsah sodíkových a draslíkových iónov spektrofotometricky.

Výsledky vplyvu množstva pridanej kyseliny trihydrogénfosforečnej k 500 g vzorkám kopolymérnych polyéterov s mol. hmotnosťou 1 200 g.mol⁻¹ a s obsahom 30 % hmot. etoxamérových jednotiek a 0,23 % hmot. hydroxidu draselného s prímiesami hydroxidu sodného sú zhrnuté do tabuľky 2.

Tabuľka 2

241 409

Prídavok H_3PO_4 [g]	1,0	1,5	2,0	2,5	2,7	2,9	3,1	3,3
Prídavok H_3PO_4 [mol.mol ⁻¹ _{KOH}]	0,42	0,63	0,84	1,05	1,13	1,22	1,3	1,38
Po rafinácii obsah $\left[\begin{smallmatrix} (+) \\ K \end{smallmatrix} \right]$ [1.10 ⁻⁴ % hmot.]	190	173	152	3,7	3,0	0,0	0,0	0,0
obsah $\left[\begin{smallmatrix} (+) \\ Na \end{smallmatrix} \right]$ [1.10 ⁻⁴ % hmot.]	3,3	2,1	1,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
pH	9,9	7,7	6,4	4,5	3,8	-	-	-

Potrebné množstvo kyseliny trihydrogénfosforečnej, resp. inej kyseliny sa dá stanoviť priamo titráciou kyselinou pri poklese pH pod 6. V prípade, že pH poklesne pod 6,0, k produktu sa pridá uhličitan vápenatý (napr. 0,6 % hmot.) na neutralizáciu voľnej kyseliny a potom sa vyhreje na teplotu 120 °C za miešania a v ďalšom sa roztok asi po 10 min odfiltruje. V prípade, že vodorozpustný polyéter pred rafináciou je tmavosfarbený, je vhodné pred pridaním kyseliny primiešať 1,5 % hmot. aktívneho uhlia a po 20 min roztok odfiltrovať. Prípadne sa môže filtrácia aktívneho uhlia spojiť s filtráciou po neutralizácii zásady. Uvedenou operáciou sa roztok odfarbí. Podobné odfarbenie sa dosiahne aplikáciou siričitanu sodného. V prípadoch predávkovania kyseliny sa odstráni jej prebytok na anexovej kolónke.

Úprava s kyselinou trihydrogénfosforečnou s použitím 1 mólu kyseliny na 1 mól zásaditého katalyzátora nevyžaduje ďalšie čistenie polyéterov, či kopolyéterov na ionexoch.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

241 409

Spôsob rafinácie aspoň obmedzene vodorozpustných polyéterov a/alebo kopolyéterov na báze etylénoxidu a/alebo propylénoxidu od katalyzátora, najmä iónov alkalických kovov, prípadne nežiadúcich prímiesí vznikajúcich počas výroby, vyznačujúci sa tým, že sa rafinácia uskutočňuje kyselinami alebo kyslo reagujúcimi látkami, najmä zo skupiny ionexov, anorganických alebo viacsýtnych organických kyselín, s výhodou kyseliny trihydrogénfosforečnej, v množstve 0,3 až 2,0, s výhodou 0,8 až 1,1 mól na mól katalyzátora, prípadne za prítomnosti rozpúšťadla, sorbentu alebo chemického odfarbovača s následným odstránením nerozpustných podielov filtráciou alebo odstredovaním.