

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

229429 ✓

(11) (B1)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

(22) Prihlásené 06 10 82  
(21) (PV 7099-82)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 63/02  
//C 08 G 18/42

(40) Zverejnené 15 09 83

(45) Vydané 15 04 86

(75)  
Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY, STŘEŠINKA JOZEF ing. CSc.,  
MOKRÝ JOZEF ing. CSc., MALČOVSKÝ EUGEN ing. CSc., PRIEVIDZA,  
SABÁDOŠ JÚLIUS ing. CSc., MICHALOVCE, ANTOŠÍK JOZEF ing.,  
SMOLENICE

(54) Spôsob výroby polyesterpolyolov

Vynález sa týka spôsobu výroby polyesterpolyolov z vedľajších ľahkodostupných petrochemických surovín.

Polyesterpolyoly sa všeobecne pripravujú reakciou dikarboxylových alebo polykarboxylových kyselín alebo ich anhydridov s dvojmocnými alebo viacmocnými alkoholmi, ktorých množstvo závisí od druhu použitých surovín a požadovaných vlastností finálneho polyesterpolyolu (Trans, Plast. Inst., London 26, 187 (1958); Mod. Plast. 35, 9, 145 (1958); Ind. Eng. Chem. 2, 27 /1963/). Polyesterifikácia sa uskutočňuje zvyčajne pri teplotách 130 až 240 °C, spravidla pri atmosférickom tlaku za prítomnosti katalyzátora pri súčasnom odstraňovaní reakčnej vody inertným plynom alebo azeotropickou destiláciou s xylénom.

Nevýhodou je technicky náročná a surovinove limitovaná výroba východiskových karboxylových zlúčenín. Iný možný spôsob prípravy je reesterifikácia esterov dikarboxylových kyselín viacmocnými alkoholmi pri teplotách 180 až 240 °C za prítomnosti 0,005 až 0,1 % hmot. katalyzátora. Takto sa vyrábajú napr. alkydové živice zo sojového oleja (Mleziva J.: Polyester, SNTL Praha 1964), alebo polyesterpolyoly z destilačného zvyšku z výroby kyseliny tereftalovej alebo jej dimetylésteru (Čs. autorské osvedčenie č. 218 170).

Avšak ani tento významný proces nevyčerpáva možnosti technického a vyššieho ekonomického zhodnotenia vedľajších produktov z petrochemickej výroby kyslíkatých organických zlúčenín.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby polyesterpolyolov esterifikáciou a/alebo transesterifikáciou za prítomnosti kyselín a esterov s látkami obsahujúcimi v molekule 2 až 4 hydroxylové skupiny uskutočňuje tak, že vedľajšie produkty a/alebo destilačné zvyšky

z výroby cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu oxidáciou cyklohexánu, s výhodou po predčistení sa esterifikujú a/alebo transesterifikujú s látkami obsahujúcimi 2 až 4 hydroxylové skupiny v množstve 80 až 180 %, počítané na číslo kyslosti surovín vstupujúcich do reakcie zmenšeného o hydroxylové číslo vedľajších produktov z výroby cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu a/alebo počítané na sumu čísla kyslosti a zmydelnenia surovín vstupujúcich do reakcie zmenšeného o hydroxylové číslo vedľajších produktov z výroby cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu.

Výpočet množstva látok obsahujúcich 2 až 4 hydroxylové skupiny závisí od použitého postupu, či sa použije esterifikácia a/alebo transesterifikácia. Pri transesterifikácii sa potom berie do úvahy aj číslo zmydelnenia vedľajších produktov z výroby cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu.

Výhodou spôsobu výroby polyesterpolyolov podľa tohoto vynálezu je vysoké technické a ekonomické zhodnotenie vedľajších produktov, spravidla izolovaných ako destilačný zvyšok z výroby cyklohexanónu alebo cyklohexanolu oxidáciou cyklohexánu, čím sa rozšíri surovínová báza na výrobu polyesterpolyolov. Ďalšou výhodou je skutočnosť, že využitie spôsobu podľa tohto vynálezu vo väzbe na výrobu cyklohexanónu urobí proces výroby cyklohexanónu prakticky bezodpadovým.

Pri výrobe polyesterpolyolov sa môžu použiť vedľajšie produkty s teplotou varu spravidla nad teplotou varu cyklohexanolu a cyklohexanónu, ktoré sa spravidla izolujú ako destilačný zvyšok z oxidácie cyklohexánu buď samotný, alebo v zmesi s inými kyslíkatými vedľajšími produktami, ďalej dikarboxylovými alebo polykarboxylovými kyselinami, prípadne ich anhydridmi alebo laktónmi.

Z viacmocných alkoholov sa používajú najmä etylénglykol, dietylénglykol, trietylénglykol, polyetylénglykol, 1,2-propándiol-1,4-butándiol, 1,6-hexándiol, glycerol, trimetylolpropán, pentaerytritol, dipentaerytritol, aminoalkoholy, ako monoetanolamín, dietanolamín, trietanolamín, monoizopropanolamín, diizopropanolamín a pod., tioalkoholy.

Polyesterifikácia a/alebo transesterifikácia zvyškov z výroby cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu oxidáciou cyklohexánu sa uskutočňuje viacmocnými alkoholmi, alebo aminoalkoholmi, spravidla za spolupôsobenia polyesterifikačného a/alebo transesterifikačného katalyzátora.

Pro viaceré účely je však možné prípravu polyesterpolyolov uskutočňovať bez osobitného pridávania polyesterifikačných alebo transesterifikačných katalyzátorov. Túto funkciu navyše môžu plniť kovy a ich zlúčeniny prítomné v destilačnom zvyšku z predchádzajúcich stupňov výroby, najmä kobalt, prípadne iné kovy, hlavne s prechodným mocenstvom, zvyčajne prítomné v nízkych až v stopových množstvách ako mangán, titán, zinok a iné.

V niektorých prípadoch je účelné upraviť katalytický systém prídáním ďalších známych katalyzátorov so špecifickými účinkami. Ak následná aplikácia vyžaduje, aby pripravované polyesterpolyoly neobsahovali niektorý z kovov, prítomných vo zvyškoch či vedľajších produktoch z výroby cyklohexanónu, resp. cyklohexanolu oxidáciou cyklohexánu, musia sa tieto predom odstrániť a polyesterifikáciu alebo transesterifikáciu robiť nekatalyticky, alebo za prítomnosti vhodných katalyzátorov.

Ako polyesterifikačné resp. transesterifikačné katalyzátory prichádzajú do úvahy silné minerálne kyseliny, ako kyselina sírová, kyselina trihydrogénfosforečná, ďalej organické sulfokyseliny, ako kyselina benzénsulfonová, kyselina p-toluénsulfonová, kyselina naftalénsulfonová, najmä však zlúčenín olova, antimónu, germánia, cínu, titánu, molybdenu, mangánu a p. Reakcia sa uskutočňuje oddestilovaním vody, a/alebo alkoholov uvoľňovaných esterifikáciou a reesterifikáciou za atmosférického alebo za zníženého tlaku, za spolupôsobenia zvyčajne prefukovaného plynu, spravidla inertného plynu, cez lapač kvapiek, najčastejšie cez stúpačku vyplnenú náplňou tak, aby sa zabránilo nežiadúcemu únosu cenných reakčných

komponentov, ako viacmocných alkoholov, najmä glykolov a p. Proces výroby polyesterpolyolu podľa tohto vynálezu možno uskutočňovať hlavne diskontinuálne, pričom reakčná doba je obvykle 6 až 20 hodín, ale možno ho uskutočňovať aj polokontinuálne a kontinuálne.

Navyše vedľajšie produkty, spravidla izolované ako destilačné zvyšky možno predčistiť, napr. pôsobením peroxidu vodíka, chlóru, resp. chlórnanu alkalických kovov, adsorbentami hydrogenačnou rafináciou alebo odstránením farebných nečistôt destiláciou, s výhodou filmovou destiláciou. Mnohé z týchto postupov možno aplikovať aj na dočistenie konečného produktu - polyesterpolyolu. Ďalšie podrobnosti spôsobu prípravy ako aj ďalšie jeho výhody sú zrejme z príkladov.

#### P r í k l a d 1

Polyesterpolyol sa pripravuje v štvorhrdlej banke o objeme  $4 \text{ dm}^3$  opatrenej miešadlom, regulátorom teploty, stupačkou s náplňou temperovanou na teplotu  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  a prívodom inertného plynu.

K 1 000 g destilačných zvyškov z oxidácie cyklohexánonu (obsah vody 6,4 % hmot., číslo kyslosti 269,2 mg KOH/g, číslo zmydelnenia 416,2 mg KOH/g, hydroxylové číslo 162 mg KOH/g, bromové číslo 20,9 g Br/100 g) sa pridá 850 g dietylenglykolu a 140 g pentaerytritolu. Polyesterifikácia a reesterifikácia prebieha za miešania (počet otáčok  $4 \text{ s}^{-1}$ ) pri teplote  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  za nepretržitého odvádzania nízkomolekulárnych produktov reakcie z reakčného prostredia prúdom inertného plynu. Pri reakcii vznikne  $150 \text{ cm}^3$  destilátu (obsah vody 92 % hmot., obsah metanolu 6,3 % hmot.) reakčná doba je 5,5 h. Získa sa tmavofarbený polyesterpolyol o čísle kyslosti 1,5 mg KOH/g, hydroxylovom čísle 522,1 mg KOH/g a viskozite 1,27 Pas pri teplote  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### Postup výpočtu spotreby surovín

Teoretická spotreba alkoholov:

Číslo kyslosti - číslo hydroxylové vedľajšieho produktu z výroby cyklohexánonu oxidácou cyklohexánu v násade  $1\ 000 \text{ g} = (269,2 \text{ mg KOH/g} - 162 \text{ mg KOH/g}) \times 1\ 000 \text{ g} = 107\ 200 \text{ mg KOH}$ . Polyesterpolyol (o hydroxylovom čísle 522,1 mg/g) v množstve 1,845 g možno vyjadriť  $522,1 \text{ mg/g} \cdot 1\ 845 \text{ g} = 963\ 274,5 \text{ mg KOH}$ . Teoretická spotreba alkoholov na prípravu 1 845 g polyesterpolyolu o hydroxylovom čísle 522,1 mg/g =  $(522,1 \text{ mg/g} \times 1\ 845 \text{ g}) + 107\ 200 \text{ mg KOH} = 1\ 070\ 474,5 \text{ mg KOH}$ .

Skutočná násada alkoholov:

Množstvo použitých alkoholov vyjadrené v mg KOH:

dietylenglykol	=	1 057,4 mg KOH/g	x	850 g	=	898 790 mg KOH
pentaerytritol	=	1 648,4 mg KOH/g	x	140 g	=	230 776 mg KOH
c e l k o m						<u>1 129 566 mg KOH</u>

Skutočná násada alkoholov je 105,5 % teórie.

V prípade zmenených podmienok reakcie, napríklad pri použití reesterifikačných katalyzátorov prítomné estery sa vo väčšej miere preesterifikujú, a vtedy sa použije výpočet, v ktorom sa berie do úvahy množstvo látok obsahujúcich 2 až 4 hydroxylové skupiny, počítané na celkovú sumu čísla kyslosti a zmydelnenia surovín vstupujúcich do reakcie zmenšeného o hydroxylové číslo (všetky v mg KOH/g) vedľajších produktov získaných z oxidácie cyklohexánu na cyklohexanón a/alebo cyklohexanol.

## P r í k l a d 2

Zlúčeniny kovov, najmä kobaltu sa z 1 000 g destilačného zvyšku z výroby cyklohexanónu a cyklohexanolu oxidáciou cyklohexánu (číslo kyslosti 255 mg KOH/g, číslo hydroxylové 138 mg KOH/g, číslo zmydelnenia 432 mg KOH/g, obsah kobaltu 0,05 % hmot.) odstránia extrakciou 500 g vodného roztoku kyseliny sírovej o koncentrácii 2,3 % hmot. pri teplote 50 °C počas 2 h. Po oddelení fáz sa organická vrstva neutralizuje vodným roztokom hydroxidu amónneho.

Polyesterifikácia a preesterifikácia takto upravených destilačných zvyškov za použitia 800 g dietylenglykolu a 150 g trimetylolpropánu sa robí za prítomnosti 0,2 % tetrabutyltitanátu pri teplote 205 °C. Reakčná doba je 9 h. Získaný polyesterpolyol tmavého sfarbenia má číslo kyslosti 0,8 mg KOH/g, hydroxylové číslo 452 mg KOH/g a viskozitu 1,2 Pas pri teplote 25 °C.

## P r í k l a d 3

Vedľajšie produkty z výroby cyklohexanónu oxidáciou cyklohexánu špecifikované v príklade 1 sa hydrogenujú v rotačnom autokláve o objeme 5 dm<sup>3</sup> za prítomnosti 5 % hmot. meďnato-chromito-vápenatého (Adkinsov katalyzátor) katalyzátora pri teplote 180 °C a tlaku 18 MPa. Brómové číslo produktu po hydrogenácii sa zníži o 20,9 na 1,2 g Br/100 g. Získaný produkt sa po odstránení katalyzátora podrobí rafinácii filmovou destiláciou, pričom sa získa 80 % hmot. produktu z pôvodných zvyškov, ale zbavených farebných nečistôt a kovových solí.

Na polyesterifikáciu 1 000 g takto upravených destilačných zvyškov z oxidácie cyklohexánu sa použije 125 g monoetylenglykolu a 0,8 g tetrabutyltitanátu ako katalyzátora. Reakčná doba polyesterifikácie je 12 h. Polyesterpolyol je svetlej farby, má číslo kyslosti 0,6 mg KOH/g a hydroxylové číslo 55,6 mg KOH/g.

## P r í k l a d 4

Na polyesterifikáciu a reesterifikáciu 1 000 g destilačných zvyškov z oxidácie cyklohexánu špecifikovaných v príklade 1 sa použije 80 g 1,4-butándiolu, 65 g monoetylenglykolu a 0,5 g tetrabutyltitanátu ako esterifikačného katalyzátora.

Reakčná doba polyesterifikácie pri teplote 220 °C pri prietoku dusíka 50 dm<sup>3</sup>h<sup>-1</sup> je 12 h. Polyesterpolyol tmavého sfarbenia má číslo kyslosti 2,1 mg KOH/g, hydroxylové číslo 55,2 mg KOH/g a viskozitu pri teplote 25 °C 7,4 Pas.

## P r í k l a d 5

Zvyšky z výroby cyklohexanónu oxidáciou cyklohexánu špecifikované v príklade 1 sa podrobia hydrogenačnej rafinácii na niklovom katalyzátore pri teplote 200 °C a tlaku 15 MPa. Po rafinačnej hydrogenácii sa odstránia zvyšky oxidačného i hydrogenačného katalyzátora intenzívnym miešaním s polovičným množstvom vodného roztoku kyseliny sírovej o koncentrácii 5 % hmot. Po oddelení vodnej fázy sa organická vrstva neutralizuje hydroxidom amónnym a použije na prípravu polyesterpolyolu.

Na prípravu polyesterpolyolu sa použije 1 000 g takto upravených destilačných zvyškov, 200 g dietylenglykolu a 10 g trimetylolpropánu. Za použitia 0,7 g tetrabutyltitanátu a 2,2 g trietylamínu ako katalyzátora preesterifikácie a polyesterifikácie je reakčná doba 9 h. Polyesterpolyol má číslo kyslosti 0,9 mg KOH/g, hydroxylové číslo 58,5 mg KOH/g a viskozitu 2,9 Pas pri teplote 25 °C.

## P R E D M E T    V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby polyesterpolyolov esterifikáciou a/alebo transesterifikáciou za prítomnosti kyselín a esterov s látkami obsahujúcimi v molekule 2 až 4 hydroxylové skupiny, vyznačujúci sa tým, že vedľajšie produkty a/alebo destilačné zvyšky z výroby cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu oxidáciou cyklohexánu, s výhodou po predčistení, sa esterifikujú a/alebo transesterifikujú s látkami obsahujúcimi 2 až 4 hydroxylové skupiny v množstve 80 až 180 %, počítané na číslo kyslosti surovín vstupujúcich do reakcie zmenšeného o hydroxylové číslo vedľajších produktov z výroby cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu a/alebo počítané na sumu čísla kyslosti a zmydelnenia surovín vstupujúcich do reakcie zmenšeného o hydroxylové číslo vedľajších produktov z výroby cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu.

2. Spôsob výroby polyesterpolyolov podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že predčistenie sa uskutočňuje znížením brómového čísla a/alebo znížením obsahu kovových zlúčenín a/alebo odstránením farebných nečistôt destiláciou, s výhodou filmovou destiláciou.