

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

⑫ OPIS PATENTOWY ⑲ PL ⑪ 185805

⑬ B1

⑳ Numer zgłoszenia: 313427

⑤① IntCl<sup>7</sup>  
C08G 65/12

㉑ Data zgłoszenia: 22.03.1996

⑤④ Sposób wytwarzania polieterodioli zakończonych obustronnie grupami hydroksylowymi

CZYTELNIA  
OGÓLNA

④③ Zgłoszenie ogłoszono:  
29.09.1997 BUP 20/97

④⑤ O udzieleniu patentu ogłoszono:  
29.08.2003 WUP 08/03

⑦③ Uprawniony z patentu:  
Polska Akademia Nauk, Centrum Chemii  
Polimerów, Zabrze, PL

⑦② Twórcy wynalazku:  
Andrzej Stolarzewicz, Katowice, PL  
Dorota Neugebauer, Zabrze, PL  
Zbigniew Grobelny, Katowice, PL  
Janusz Grobelny, Gliwice, PL  
Leszek Żabski, Zabrze, PL

⑦④ Pełnomocnik:  
Brodowska Iwona, Lex-Pat Biuro  
Prawno-Patentowe s.c.

⑤⑦ 1. Sposób wytwarzania polieterodioli zakończonych obustronnie grupami hydroksylowymi, na drodze anionowej polimeryzacji monomerów oksiranowych, **znamienny tym**, że polimeryzację monomerów oksiranowych prowadzi się w środowisku bezwodnym wobec wodoru potasu, ewentualnie z dodatkiem eterów koronowych lub kryptandów jako związków kompleksujących kation metalu.

PL 185805 B1

## Sposób wytwarzania polieterodioli zakończonych obustronnie grupami hydroksylowymi

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polieterodioli zakończonych obustronnie grupami hydroksylowymi, na drodze anionowej polimeryzacji monomerów oksiranowych, **znamienny tym**, że polimeryzację monomerów oksiranowych prowadzi się w środowisku bezwodnym wobec wodoru potasu, ewentualnie z dodatkiem eterów koronowych lub kryptandów jako związków kompleksujących kation metalu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do wodoru potasu lub jego suspensji w eterze wprowadza się mieszając związek koronowy lub jego roztwór w eterze, a następnie dozuje się monomer lub roztwór monomeru w eterze.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako monomery oksiranowe stosuje się korzystnie tlenek etylenu i jego pochodne, wybrane z grupy obejmującej tlenek propylenu, tlenek butylenu, pochodne posiadające w podstawniku liniowe wiązania eterowe, zwłaszcza eter alliloglicydowy, a najkorzystniej eter butyloglicydowy lub eter fenyloglicydowy.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako etery, korzystnie stosuje się tetrahydrofuran, eter n-butyłowy, eter izopropylowy lub 1,4-dioksan.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związki koronowe, korzystnie stosuje się 12-crown-4, 15-crown-5, 18-crown-6, dicykloheksano-18-crown-6, dicykloheksano-24-crown-8, a jako kryptandy kryptand C222.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w zakresie temperatur od 20 do 90°C.

\* \* \*

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polieterodioli zakończonych obustronnie grupami hydroksylowymi, nie zawierających makrocząsteczek monofunkcyjnych, na drodze anionowej polimeryzacji monomerów oksiranowych.

Polietero z końcowymi grupami hydroksylowymi wytwarzane są w skali przemysłowej znaną metodą, polegającą na anionowej polimeryzacji oksiranów wobec wodorotlenku potasu i alkoholi dwu- lub trójwodorotlenowych.

W przypadku tlenu etylenu i tlenu propylenu, które są najczęściej stosowanymi monomerami, konieczne jest prowadzenie reakcji pod zwiększonym ciśnieniem, w zakresie temperatur od 90 do 120°C.

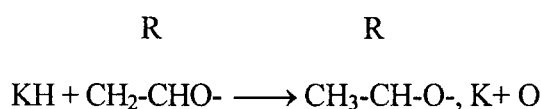
Wiadomo jest również, że w czasie polimeryzacji tlenu propylenu, a także innych monopodstawionych oksiranów, reakcji wzrostu łańcucha towarzyszy reakcja przeniesienia łańcucha na monomer, w wyniku której powstają nowe alkoksylowe centra aktywne zawierające alifatyczne wiązania podwójne lub grupę karbonylową (A. Stolarzewicz, *Makromol. Chem.*, **1986**, 187, 745). Iloraz stałych szybkości obydwu reakcji ma istotne znaczenie dla oceny jakości otrzymanych polieterów i ich zastosowaniu jako półproduktów w syntezie poliuretanów. Polimery utworzone na nowych centrach są bowiem monofunkcyjne, to znaczy zakończone jednostronnie grupą hydroksylową, co powoduje defekty w strukturze cząsteczki poliuretanu i pogarsza jego własności użytkowe.

Dlatego też poszukiwane były i są nadal metody ograniczenia reakcji przeniesienia łańcucha na monomer i modyfikacji sposobu otrzymywania polieterów, przykładowo poprzez zmianę temperatury procesu, ciśnienia, stężenia grup hydroksylowych, stężenia inicjatora, czy też polegające na użyciu eterów koronowych (H. Becker, G. Wagner, A. Stolarzewicz, *Acta polymer.*, **1981**, 32, 764; *ibid.* **1982**, 33, 34; H. Becker, G. Wagner, *Acta polymer.*, **1984**, 35, 28).

Użycie kompleksów porfiryryny jako inicjatora polimeryzacji oksiranów wyeliminowało reakcję przeniesienia łańcucha na monomer dzięki zmianie budowy aktywnych centrów (T. Aida, R. Mizuta, Y. Yoshida, S. Inoue, *Makromol. Chem.*, **1981**, 182, 1073; T. Aida, S. Inoue, *Makromol. Chem.*, **1981** 14, 1166).

Jednak brak końcowych grup hydroksylowych w otrzymanych tą drogą polimerach wyklucza ich zastosowanie do syntezy poliuretanów.

Jednocześnie w pracach własnych zgłaszającego (patent RP nr 177438), dotyczących zastosowania wodorków metali, a szczególnie wodorku potasu do inicjowania polimeryzacji monomerów oksiranowych, okazało się że w obecności tego rodzaju inicjatorów otrzymuje się polimery (polieter) o znacznie wyższych masach cząsteczkowych, niż w obecności znanych ze stanu techniki inicjatorów anionowych. Mechanizm inicjowania tej polimeryzacji nie był znany. Według istniejącego wówczas stanu wiedzy można było natomiast oczekiwać, że reakcja ta zachodzi poprzez atak anionu wodorkowego na grupę  $\text{CH}_2$  pierścienia oksiranowego:



W ten sposób na początku łańcucha powinna powstawać grupa  $\text{CH}_3$ , a centrum aktywne tworzyła grupa alkoksylanowa. Dopiero po zakończeniu wzrostu makrocząsteczki przez protonowanie, na przykład przez dodanie kwasu nieorganicznego, centrum aktywne przekształca się w grupę hydroksylową $[\text{OH}]$ . Taki mechanizm inicjowania opisany jest dla typowych inicjatorów anionowych, na przykład dla wodorotlenku potasu lub alkoholatów potasu, stosowanych zwykle w polimeryzacji oksiranów. Cząsteczka inicjatora wbudowuje się w łańcuch polimeru, stając się grupą początkową. Po pierwszym zgłoszeniu, w trakcie dalszych badań okazało się jednak, że przedstawiona wyżej reakcja jest jedynie uboczna, natomiast nieoczekiwane, właśnie wobec wodorku potasu otrzymuje się po protonowaniu polimery z dwoma końcowymi grupami hydroksylowymi w jednej makrocząsteczce. Jest to zupełnie nieoczekiwane działanie tego nowego rodzaju inicjatora. Mechanizm zachodzących w tym wypadku reakcji nie został do dzisiaj jednoznacznie ustalony, niemniej nie ulega wątpliwości, że pomimo braku atomu tlenu w cząsteczce inicjatora otrzymane polietera posiadają dwie końcowe grupy hydroksylowe i dzięki temu tworzą nową jakość produktu, znajdującego bardzo ważne zastosowanie jako komponenty do syntezy poliuretanów.

Sposób wytwarzania polieterodioli zakończonych obustronnie grupami hydroksylowymi, na drodze anionowej polimeryzacji monomerów oksiranowych, według wynalazku, polega na tym, że polimeryzację monomerów oksiranowych prowadzi się w środowisku bezwodnym wobec wodorku potasu, ewentualnie z dodatkiem eterów koronowych lub kryptandów jako związków kompleksujących kation metalu.

W sposobie według wynalazku, korzystnie, do wodorku potasu lub jego suspensji w eterze wprowadza się mieszając związek koronowy lub jego roztwór w eterze, a następnie dozuje się monomer lub roztwór monomeru w eterze.

Dozowanie odpowiednio dwóch lub większej ilości monomerów prowadzi się do uzyskania kopolieterodioli.

W sposobie według wynalazku jako monomery oksiranowe stosuje się korzystnie tlenek etylenu i jego pochodne, wybrane z grupy obejmującej tlenek propylenu, tlenek butylenu, pochodne posiadające w podstawniku liniowe wiązania eterowe, zwłaszcza eter alliloglicydowy, a najkorzystniej eter butyloglicydowy lub eter fenyloglicydowy.

Jako etery, korzystnie stosuje się tetrahydrofuran, eter n-butyłowy, eter izopropylowy lub 1,4-dioksan.

Jako związki koronowe, korzystnie stosuje się 12-crown-4, 15-crown-5, 18-crown-6, dicykloheksano-18-crown-6, dicykloheksano-24-crown-8, a jako kryptandy kryptand C222.

Polimeryzację prowadzi się w szerokim zakresie temperatur, korzystnie w temperaturze od 20 do 90°C.

Dodatek związków kompleksujących kation metalu pozwala na regulowanie szybkości reakcji w wybranej temperaturze, jak i na regulowanie stopnia polimeryzacji.

W czasie reakcji wydziela się wodór.

W celu zakończenia procesu mieszaninę neutralizuje się znanymi środkami, korzystnie difosforanem sodu, względnie chlorowodem rozpuszczonym w eterze etylowym lub w dioksanie.

Produkty wyodrębnia się w znany sposób przez oddzielenie wytrącających się soli, a następnie wytrącenie polimeru alkoholem lub heksanem, lub przez próżniowe oddestylowanie z mieszaniny reakcyjnej nie przereagowanych składników. Otrzymane produkty w zależności od rodzaju monomeru mają konsystencję bezbarwnych syropów lub żywic, ewentualnie są ciałami stałymi, a ich masa cząsteczkowa wynosi 1000 do 20000.

Otrzymane sposobem według wynalazku polimery nie zawierają alifatycznych wiązań podwójnych ani grup karbonylowych, to znaczy nie zawierają makrocząsteczek monofunkcyjnych co wykazano na podstawie analizy widm IR i NMR. Polimery te są zatem korzystnymi półproduktami do syntezy poliuretanów.

Poniżej przedstawiono przykłady wykonania wynalazku.

**P r z y k ł a d I.** Do 1.28 g wodoru potasu wprowadzono w temperaturze 25°C, w atmosferze argonu, 55 g tlenku propylenu. Po 90 godzinach mieszania dodano 20 cm<sup>3</sup> tetrahydrofuranu, a następnie 5 cm<sup>3</sup> dioksanu nasyconego chlorowodem. Po oddzieleniu wytrąconego osadu, przesącz suszono pod próżnią. Otrzymano 50 g poli(tlenku propylenu) o masie cząsteczkowej oznaczonej metodą osmometrii parowej wynoszącej 6800 i o funkcyjności 2, obliczonej na podstawie oznaczeń liczby hydroksylowej i masy cząsteczkowej.

**P r z y k ł a d II.** Do 0.52 g suspensji wodoru potasu w 20 cm<sup>3</sup> tetrahydrofuranu wprowadzono w temperaturze 25°C, w atmosferze argonu, mieszając roztwór 23 g tlenku propylenu w 30 cm<sup>3</sup> tetrahydrofuranu. Po 3.5 godzinach mieszania dodano 3 g pirofosforanu sodowego, a następnie 30 cm<sup>3</sup> wody. Po wymieszaniu całość przesączono, a z przesączu oddestylowano pod próżnią rozpuszczalnik i nie przereagowany monomer. Otrzymano 20 g poli(tlenku propylenu) o masie cząsteczkowej oznaczonej metodą osmometrii parowej wynoszącej 6600 i o funkcyjności 2, obliczonej na podstawie oznaczeń liczby hydroksylowej i masy cząsteczkowej.

**P r z y k ł a d III.** Do 0.9 g wodoru potasu wprowadzono w temperaturze 25°C, w atmosferze argonu, mieszając 36 g eteru butyloglicydowego. Po 45 godzinach mieszania dodano 15 cm<sup>3</sup> tetrahydrofuranu, a następnie 3.5 cm<sup>3</sup> eteru etylowego nasyconego chlorowodem. Po oddzieleniu wytrąconego osadu, przesącz suszono pod próżnią. Otrzymano 30 g poli(eteru butyloglicydowego) o masie cząsteczkowej oznaczonej metodą osmometrii parowej wynoszącej 3600 i o funkcyjności 2, obliczonej na podstawie oznaczeń liczby hydroksylowej.