RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **222429**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **405810**

(22) Data zgłoszenia: **28.10.2013**

(51) Int.Cl.
C08G 65/28 (2006.01)
C08G 65/24 (2006.01)

(54) **Sposób syntezy polieteroli opartych o epichlorohydrynę**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
11.05.2015 BUP 10/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
29.07.2016 WUP 07/16

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
ANDRZEJ MILEWSKI, Tarnów, PL
SYLWIA WAŚKIEWICZ, Ornontowice, PL
AGATA JAKÓBIK-KOLON, Kleszczów, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Urszula Ziółkowska

PL 222429 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób syntezy polieteroli opartych o epichlorohydrynę w temperaturze pokojowej.

Znany jest ze stanu techniki sposób syntezy poligliceryny rozgałęzionej na drodze polimeryzacji anionowej przedstawiony w [*Sunder R. i in., Macromolecules (1999) 32, 4240–6*] lub kationowej [*Dworak A. i in., Macromolecules Chem. Phys. (1995) 196, 1963–70*] z glicydolu. W syntezie z wykorzystaniem glicydolu najczęściej stosuje się alkoholany takie jak metanolan potasu [*Kainthan R.J. i in., Macromolecules (2006) 39, 7708–17*], czy *tert*-butanolan potasu [*Stiriba S.E., i in. J. Am. Chem. Soc. (2002) 124, 9698–9*] prowadząc reakcje w środowisku bezwodnym.

Dotychczas znane sposoby syntezy żywic epoksydowych oparte są o tlenek etylenu lub propylenu, który reaguje z rdzeniem glicerolu w obecności wodorotlenku potasu. Poligliceryna również otrzymywana jest przez kondensacje bezwodnej gliceryny w obecności katalizatora, w większości przypadków, przez pośrednią oligomeryzację glicerolu na katalizatorach zasadowych lub kwasowych. Wykorzystując homogeniczne katalizatory kwasowe można otrzymać oligomeryczne eterole, katalizatory tego typu nie są selektywne względem grup hydroksylowych glicerolu [*Richter M. i in., Chem. Ing. Tech. (2008) 80, 1573–7*]. Alternatywnym rozwiązaniem jest wykorzystanie heterogenicznych kwasów Bronsteda [*Hensen E. i in., J. Phys. Chem. (2010) 114, 8363–74*], zeolitów, czy materiałów mezoporowatych, jak MSM–41 [*Cottin K. i in., Lipides, (1998) 5, 407–12*]. Stosując zasadowe katalizatory otrzymuję się struktury bardziej rozgałęzione.

Najprostszym rozwiązaniem jest stosowanie katalizatorów homogenicznych, silnie zasadowych wodorotlenków, najczęściej wodorotlenku sodu lub potasu. Reakcję kondensacji gliceryny prowadzi się w temperaturze 180–200°C. Z katalizatorów heterogenicznych możliwe jest stosowanie żelu krzemionkowego modyfikowanego tlenkami magnezu, wapnia, potasu, czy sodu. Proces ten wymaga stosowania wysokich temperatur w czasie trwania syntezy [*Nowicki J. i in., Przemysł Chemiczny, (2011) 90/10, 1808–12*]. Oligomeryzację gliceryny można przeprowadzić również wykorzystując węglan cezu domieszkowany węglanem sodu i potasu w temperaturze 260°C od 4 do 9 godzin [*Cottin K. i in. Lipides, (1998) 5, 407–12*]. Kondensacja gliceryny jest procesem czasochłonnym i wysokotemperaturowym. Częstą przeszkodą do jej prowadzenia jest zawarta w glicerynie woda, która musi zostać odebrana przed wprowadzeniem katalizatora, a w czasie samej syntezy konieczne jest odbieranie wody kondensacyjnej. Należy nadmienić, że w dotychczasowych sposobach synteza polieteroli oparta o epichlorohydrynę jest rzadko stosowana ze względu na łatwość sieciowania epichlorohydryny samą ze sobą, oraz obecność chloru w strukturze otrzymanego polieterolu. W badaniach Xu, Chen i Cui wykorzystano epichlorohydrynę do otrzymania surfaktantu opartego o glikozylowaną glicerynę. W pierwszym etapie, w reakcji glicerolu z epichlorohydryną i wodorotlenkiem sodu w stosunku molowym (1 : 3 : 3) otrzymano glikozylowaną glicerynę, którą następnie przereagowywano z aminą III-rzędową w środowisku kwasu solnego otrzymując surfaktant. Reakcja prowadzona była przez 8 godzin w temperaturze od 50 do 60 °C (pierwszy etap) i 45 godzin w temperaturze 80°C (drugi etap) [*Xu H. i in., J. Surfact Deterg. (2011) 14, 167–72*], Reakcja epichlorohydryny z trietanoloaminą została opublikowana przez zespół J.B. McKelvey [*J.B. McKelvey, i in. I&EC Product Research and Development, (1967) 6, No. 2, 115–119*], w wynniku syntezy prowadzonej w temperaturze pokojowej po dwóch miesiącach otrzymuje się ekstremalnie higroskopijne ciało stałe mieszaniny soli eteroamoniowych.

W polskim opisie patentowym PL 199346 przedstawiono sposób otrzymywania hiperrozgałęzionych polioli polegający na anionowej polimeryzacji węglanu gliceryny w temperaturze 170–200°C. W zgłoszeniu patentowym P.402050 proponuję się w odróżnieniu od sposobu przedstawionego w omówionym wyżej opisie patentowym, syntezę żywic epoksydowych z wykorzystaniem sacharydów i ich pochodnych acetalowych, gdzie wszystkie reagenty: 50% roztwór wodny NaOH, epichlorohydrynę, sacharyd oraz katalizator wodorosiarczan tetrabutyloamoniowy są wprowadzane do reaktora jednorazowo, a proces prowadzi się w temperaturze pokojowej przy ciągłym mieszaniu.

Według amerykańskiego opisu patentowego US 4144395 opisany został sposób otrzymywania poli(etero-estrów) w reakcji bezwodnika maleinowego z alifatycznymi i aromatycznymi związkami epoksydowymi, a jako katalizator zostały zastosowane trialkiloaminy. W przeciwieństwie do tego, w zgłoszeniu patentowym WO 2004076529 przedstawiono polieterole zsyntezowane poprzez polimeryzację tlenku etylenu lub propylenu, gdzie jako katalizator został zastosowany wodorotlenek pota-

su, a jako inicjator reakcji został użyta amina, natomiast reakcję prowadzi się pod zwiększonym ciśnieniem.

Sposób według wynalazku polega na tym, że wykorzystuje się epichlorohydrynę i cukrole, które poddaje się reakcji w 50% wodnym roztworze silnie alkalicznego wodorotlenku, przy czym proces prowadzi się w temperaturze pokojowej, w zamkniętym reaktorze przy ciągłym mieszaniu z dodatkiem katalizatora czwarto- lub trzeciorzędowej hydroksyaminy, korzystnie trietanoloaminy i jej pochodnych.

Sposób według wynalazku dotyczy syntezy hiper-rozgałęzionych lub rozgałęzionych polieteroli, oraz materiałów hydrożelowych, którego rdzeń stanowią cukrole. W zależności od początkowego stosunku reagentów i sposobu przeprowadzenia syntezy możliwe jest otrzymanie materiałów o różnych: średnich masach cząsteczkowych, stopniu rozgałęzienia lub stopniu usieciowania (w przypadku hydrożeli), ilości grup funkcyjnych, czy zawartości chloru związanego. Jako cukrole stosuje się alifatyczne glikole i poliole, szczególnie korzystnie proces przebiega dla polioli ciekłych jak glikol propylenowy, glikol etylenowy czy glicerol. W przeprowadzonych syntezach otrzymano żywice, które w zależności od stosunku reagentów epichlorohydryny do cukrolu powodowały znaczące zmiany właściwości otrzymywanych żywic. Zwiększając stosunek epichlorohydryny do cukrolu powyżej jego funkcyjności otrzymuje się materiały hydrożelowe: pęczniejące i nierozpuszczalne o właściwościach sorpcyjnych. Dla stosunku molowego epichlorohydryny wynoszącego połowę funkcyjności cukrolu otrzymuje się wysoce rozgałęzione polieterole. Dla równomolowego stosunku cukrolu do epichlorohydryny uzyskuje się niskocząsteczkowe i słabo rozgałęzione żywice. Otrzymywane żywice zawierają na swoich grupach końcowych ugrupowania epoksydowe zdolne są do dalszej reakcji kondensacji lub przereagowania ze związkami takimi jak: aminy, amidy, kwasy karboksylowe, kwasy nieorganiczne jak i ze sobą wyniku ogrzania żywicy powyżej 90°C. Stosowalnie nadmiaru jak i niedomiaru wodorotlenku alkalicznego w syntezie względem epichlorohydryny wpływa niekorzystnie na otrzymywane żywice. Produkty te charakteryzują się dużą zawartością wbudowanego chloru w związku. Problem stanowi również oddzielenie nieprzereagowanego wodorotlenku na etapie oczyszczania żywicy. Nadmiar ten powoduje otwieranie się pierścieni epoksydowych na końcach łańcuchów co prowadzi do otrzymywania żywic niskocząsteczkowych. Korzystnie stosuje się równomolową ilość wodorotlenku silnie alkalicznego np. wodorotlenku potasu lub sodu, względem epichlorohydryny, a nadmiar molowy wodorotlenku nie jest większy niż 10% mol względem epichlorohydryny.

Nadmiar trietanoloaminy (powyżej 20% wag.) powoduje znaczące wbudowywanie się tego związku w strukturę otrzymanej żywicy, otrzymując kopolimer. Zwiększając udział epichlorohydryny powyżej funkcyjności stosowanego monomeru w reakcji uzyskuje się znaczący efekt egzotermiczny procesu, wpływający w sposób niekorzystny na otrzymywany materiał, przez przedwczesne sieciowanie epichlorohydryny samej z sobą. Konieczne jest w tych warunkach stopniowe wprowadzanie epichlorohydryny do układu reakcyjnego lub chłodzenie reaktora.

Reakcje w zależności od wielkości wsadu prowadzi się od pięciu minut (dla 35 g otrzymanej żywicy) do 2 godzin dla 1 kg żywicy. Prowadząc reakcje w sposób kontrolowany, w temperaturze pokojowej nie obserwuje się otrzymywania usieciowanych frakcji epichlorohydryny, wprowadzony do reakcji cukrol przereagowuje z epichlorohydryną.

Zaletą stosowanej czwarto- lub trzeciorzędowej hydroksyaminy, korzystnie trietanoloaminy i jej pochodnych jest możliwość prowadzenia reakcji w łagodnych warunkach, czyli w temperaturze pokojowej bez konieczności grzania mieszaniny reakcyjnej i wkraplania któregokolwiek z reagentów. Ponadto katalizator pozwala otrzymać wielofunkcyjne żywice epoksydowe lub makrocząsteczki o budowie gwiaździstej. Jest to możliwe dzięki reakcji substytucji II-rzędowych grup hydroksylowych jednostki glicerynowej z epichlorohydryną. Zaletą stosowania epichlorohydryny alternatywnie do powszechnie stosowanego glicydolu w produkcji polieteroli jest zmniejszenie kosztu otrzymanej żywicy, prowadzenie i inicjowanie procesu w łagodniejszych warunkach oraz brak konieczności stosowania heterogenicznych zasadowych katalizatorów do wstępnej dimeryzacji polioli.

P r z y k ł a d I.

Do kolby Erlenmeyera wprowadza się reagenty w następującej kolejności, przy intensywnym mieszaniu; epichlorohydrynę (ECH), bezwodny glicerol (GL), trietanoloaminę (TEA) i 50% roztwór wodny wodorotlenku potasu. Dane zebrano w tabeli 1. Reakcję prowadzi się w temperaturze otoczenia przez dwie godziny. Następnie do kolby wprowadza się 30 ml bezwodnego i niskocząsteczkowego alkoholu (np. metanolu, etanolu czy izopropanolu) w celu wydzielenia chlorku potasu. Roztwór sączy się, a alkohol oddestylowuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Próbkę suszy się w temperaturze 50°C,

pod ciśnieniem 2 mmHg. Otrzymuje się produkt z wydajnością 95–98%. Oddestylowany alkohol można ponownie wykorzystać do wytrącenia chlorku potasu w kolejnej syntezie.

Dla PG od 5 do 8 konieczne jest wprowadzanie wodnego roztworu wodorotlenku w kilku porcjach lub chłodzenie reaktora.

T a b e l a 1. Dane eksperymentalne dla różnych stosunków ECH do GL

Próbka	Stosunek *ECH: GL*	TEA [mol]	KOH [mol]	DSC [°C]	Zawartość chlorku w próbce [%]	Zawartość chloru w żywicy [%]	Całkowita zawartość chloru w próbce [%]
PG-**1**	1 : 2,23	0,0121	0,074	-28,05	2,64	0,46	3,10
PG-**2**	1 : 1,50	0,0121	0,049	-28,41	1,96	0,34	2,30
PG-**3**	1 : 1,08	0,0121	0,035	-45,41	1,85	0,35	2,20
PG-**4**	1 : 2,51	0,0121	0,083	-41,54	4,17	1,03	5,20
PG-**5**	1 : 3,49	0,0121	0,115	-18,44	0,69	0,09	0,78
PG-**6**	1 : 4,01	0,0121	0,133	-20,05	1,13	0,22	1,35
PG-**7**	1 : 4,53	0,0121	0,150	-31,21	0,56	<0,01	0,56
PG-**8**	1 : 5,06	0,0121	0,168	-20,41	0,70	0,10	0,80
PG-**9**	1 : 2,23	0,0121	0,074	-36,39	1,90	0,30	2,20
PG-**10**	1 : 2,09	0,0454	0,069	-43,07	3,61	0,70	4,30

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób syntezy polieteroli opartych o epichlorohydrynę w temperaturze pokojowej, **znamienny tym**, że wykorzystuje się epichlorohydrynę i cukrole, które poddaje się reakcji w 50% wodnym roztworze silnie alkalicznego wodorotlenku, przy czym proces prowadzi się w temperaturze pokojowej, w zamkniętym reaktorze przy ciągłym mieszaniu z dodatkiem katalizatora czwarto- lub trzeciorzędowej hydroksyaminy, korzystnie trietanoloaminy i jej pochodnych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako cukrole korzystnie stosuje się glikole i poliole będące w stanie ciekłym.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się równomolową ilość wodorotlenku silnie alkalicznego, korzystnie wodorotlenku potasu lub sodu, względem epichlorohydryny, a nadmiar molowy wodorotlenku nie jest większy niż 10% mol względem epichlorohydryny.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przy stosunku molowym epichlorohydryny równym połowie funkcyjności cukrolu, otrzymuje się wysoce rozgałęzione polieterole.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przy większym udziale procentowym powyżej 20% wag. hydroksyaminy otrzymuje się żywice polieterowe z wbudowanymi jednostkami danego amino alkoholu.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przy większym molowym udziale epichlorohydryny, niż funkcyjność cukrolu, otrzymuje się sorpcyjne materiały hydrożelowe.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przy równomolowym udziale epichlorohydryny do funkcyjności cukrolu otrzymuje się niskocząsteczkowe żywice rozgałęzione.

Departament Wydawnictw UPRP
Cena 2,46 zł (w tym 23% VAT)