

**POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA**



**URZĄD  
PATENTOWY  
PRL**

# OPIS PATENTOWY 106057

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 30.08.77 (P. 200536)

Pierwszeństwo: 31.08.76 Republika Federalna  
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.78

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1980

Int. Cl.<sup>2</sup>. C08G 65/28  
C08G 18/48

Twórca wynalazku: \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Bayer Aktiengesellschaft,  
Leverkusen (Republika Federalna Niemiec)

## Sposób wytwarzania polieteropolioli

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych glikoloeterów polialkilenowych na podstawie mieszaniny wielowodorotlenowych alkoholi, wytwarzanej przez samokondensację wodzianu aldehydu mrówkowego, stanowiących cenne produkty wyjściowe do wytwarzania piankowych tworzyw poliuretanowych.

Sposoby wytwarzania glikoloeterów polialkilenowych są znane. Wiadomo, że polietera wytwarza się przez polimeryzację samych epoksydów albo przez przyłączanie tych epoksydów do składników wyjściowych, które zawierają zdolne do reakcji atomy wodoru. Korzystnymi składnikami wyjściowymi w znanych procesach są np. takie jak sacharoza (opisy patentowe RFN DAS nr 1064938, DAS nr 176358 i DOS nr 1443022), sorbit, brytyjski opis patentowy nr 876496, belgijski opis patentowy nr 582076 i publikacja *Modern Plastics*, maj 1959, str. 151–154) oraz różne dwu- i trójfunkcyjne alkohole wielowodorotlenowe, np. glikol etylenowy, glikol propylenowy, trójmetylolopropan lub gliceryna.

Polieteropoliole o funkcyjności hydroksylowej 8 albo 6, to jest zawierające w cząsteczce 8 albo 6 grup wodorotlenowych, wytwarza się przez reakcję sacharozy albo sorbitu lub innych sześciowodorotlenowych alkoholi cukrowych. Te polietera o wysokiej funkcyjności, jeżeli mają stosunkowo małe ciężary cząsteczkowe, nadają się szczególnie do wytwarzania twardych lub półtwardych piankowych tworzyw poliuretanowych, które cechuje duża stałość wymiarów.

Przy prowadzeniu reakcji sacharozy i sorbitu z tlenkami alkilenu na skalę techniczną za warunek zasadniczy uważa się dobre mieszanie mieszaniny reakcyjnej. Ciepło powstające w dużych ilościach podczas reakcji tlenków alkilenu ze związkami hydroksylowymi może być odprowadzane w dostatecznej mierze tylko wtedy, gdy mieszaninę reakcyjną można mieszać z dużym stopniem turbulencji. Jednakże mieszaniny tlenków alkilenu z sacharozą lub sorbitem w warunkach stosowanych przy wytwarzaniu polieterów na skalę techniczną, to jest w temperaturze 95–115°C i pod ciśnieniem 0,5–3,5 atn, są bardzo trudne do mieszania. Problem mieszalności występuje zwłaszcza w przypadku sacharozy i na początku dodawania tlenku alkilenu, gdy nie przereagowany stały produkt wyjściowy jest jeszcze w dużych ilościach. Trudności mieszania mieszanin sacharozy z wodorotlen-

kiem metalu alkalicznego, stosowanym przeważnie jako katalizator przy wytwarzaniu polieterów, mogą powodować karmelizację lub zwęglanie na gorących ścianach naczynia reakcyjnego, ogrzanych na skutek ogrzewania się mieszaniny reakcyjnej. Mieszaniny sorbitu z tlenkami alkilenów w obecności dużych ilości nie przereagowanego sorbitu są również bardzo trudne do mieszania, gdyż sorbit ma jeszcze konsystencję stałą lub zaczyna topnieć dopiero w temperaturze reakcji (temperatura topnienia  $97,7^{\circ}\text{C}$ ), dając stopy o stosunkowo dużej lepkości.

Przegrzewanie stopów sorbitu, które może występować łatwo przy złym mieszanii mieszanin reakcyjnych, może w obecności wodorotlenków alkalicznych prowadzić do wytwarzania tak zwanych bezwodników sorbitowych, sorbitanów, co powoduje stratę funkcyjności otrzymanych polieterów i tym samym pogorszenie właściwości wytwarzanych z nich twardych, piankowych tworzyw poliuretanowych.

W celu uniknięcia tych niedogodności proponowano już stosować jako składniki wyjściowe mieszaniny sacharozy lub sorbitu z dwu- albo trójfunkcyjnymi alkoholami wielowodorotlenowymi o małej lepkości (opisy patentowe RFN DAS nr 1285741, DOS nr 1443372, DOS nr 2241242, DOS nr 2521739 i DOS nr 2549449) albo wodne roztwory produktów wyjściowych o wyższej funkcyjności. Jednakże podczas reakcji sacharozy lub sorbitu z tlenkiem alkilenu w wodnym roztworze albo w mieszaninie z glikolami łatwo zachodzą niepożądane reakcje uboczne, np. częściowa hydroliza tlenku alkilenu pod wpływem wody stanowiącej środowisko reakcji. Zhydrolizowany tlenek alkilenu i wytworzone przez jego reakcję z dalszą ilością tlenku alkilenu polialkilenoglikole i inne uboczne produkty reakcji, uwidaczniające się przez silne ciemne zabarwienie mieszaniny reakcyjnej, oddziałują ujemnie na właściwości twardych lub półtwardych piankowych tworzyw poliuretanowych, wytworzonych z takich hydroksyalkiloeterów sacharozy albo sorbitu. Wadą takich piankowych twardych tworzyw poliuretanowych jest często niewielka ilość zawartych w nich komórek zamkniętych i w związku z tym ich niedostateczna zdolność izolowania cieplnego.

Duża zawartość dwufunkcyjnych i trójfunkcyjnych produktów ubocznych w tego typu polieterach powoduje poza tym, to, że twarde, piankowe tworzywa poliuretanowe wytworzone z takich mieszanin polieterów mają zmniejszoną zdolność zachowywania ich wymiarów.

Polieteropolirole wytwarzane przez reakcję sacharozy albo mieszanin sacharozy z glikolem mające przeciętny ciężar cząsteczkowy 500–1500 stanowią ciecze o stosunkowo wysokiej lepkości, co powoduje przy spienianiu zmniejszoną płynność gotłowej, zestawionej mieszaniny reakcyjnej i w związku z tym gorsze wypełnianie form przy spienianiu w formach. Poza tym, gęstość wytworzonego tworzywa piankowego poliuretanowego łącznie z przestrzenią nie wypełnioną jest nierównomierna, co powoduje zmniejszenie wytrzymałości tworzywa na ściskanie.

Polietero nadające się do wytwarzania giętkich poliuretanowych tworzyw piankowych, wytwarza się przeważnie znanymi sposobami, przez reakcję trójfunkcyjnych polioli, takich jak gliceryna lub trójmetyloopropan, z tlenkiem propylenu lub tlenkiem etylenu albo z mieszaniną obu tych tlenków. Często też składnik wyjściowy poddaje się najpierw reakcji z tlenkiem propylenu i następnie z tlenkiem etylenu tak, że otrzymuje się polietero mające głównie pierwszorzędowe grupy wodorotlenowe w pozycjach końcowych.

Piankowe tworzywa poliuretanowe wytworzone z takich polieteropolioli często nie spełniają jednak wymagań stawianych odnośnie twardości przy ścisaniu. W celu wytwarzania giętkich piankowych tworzyw poliuretanowych o zwiększonej twardości przy ścisaniu proponowano przeto mieszać dwu lub trójfunkcyjne produkty wyjściowe z sorbitem albo z sacharozą i mieszaniny takie poddawać reakcji z dużym nadmiarem tlenku etylenu, wytwarzając polieteropolirole o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym 1000–10000 (opisy patentowe RFN DOS nr 2521739 i DOS nr 2549449). Znana jest także reakcja samego sorbitu z tlenkami alkilenu, w wyniku której otrzymuje się stosunkowo wielocząsteczkowe polieteropolirole o liczbie hydroksylowej 20–60.

Przy wytwarzaniu takiego rodzaju polieteropolioli znanymi sposobami występują jednak również trudności polegające na tym, że mieszaniny składników wyjściowych mają w temperaturze pokojowej lub nieco tylko podwyższonej konsystencję papki lub cieczy o stosunkowo dużej lepkości. Takich składników wyjściowych nie można więc łatwo przesyłać przewodami rurowymi i przy wytwarzaniu polieteropolioli na dużą skalę techniczną trzeba stosować kosztowne urządzenia.

Mieszanie takich mieszanin z dużym stopniem turbulencji, stosowane przy polieterach do twardych tworzyw piankowych, nastęrcza również trudności. Z tego też powodu maleje prędkość reakcji tlenków alkilenu, co sprawia, że wydajność procesu wytwarzania polieteropolioli na jednostkę objętości urządzenia i na jednostkę czasu jest niewielka. Uboczne produkty rozkładu źle mieszanych mieszanin reakcyjnych powstające na gorących ściankach reaktora, obniżają jakość wytworzonych polieteropolioli odnośnie ich funkcyjności hydroksylowej, jak również często otrzymuje się polietero o zabarwieniu żółtym do brązowego.

Wynalazek miał na celu umożliwić wytwarzanie glikoloeterów polialkilenowych w sposób nie mający opisanych wad znanych sposobów, przy czym sposób ten powinien umożliwić wytwarzanie glikoloeterów polialkilenowych o funkcyjności dającej się regulować w zależności od przeznaczenia produktów.

Zadanie to zgodnie z wynalazkiem rozwiązuje się w ten sposób, że mieszaniny wielowodorotlenowych alkoholi wytwarzane przez samokondensację wodzianu aldehydu mrówkowego do hydroksyaldehydów i hydroksyketonów i redukcję grup karbonylowych prowadzą po kondensacji lub równocześnie z nią, ewentualnie zmieszane z małowcząsteczkowym poliolem i/albo monoaminą i/albo poliaminą, poddaje się reakcji alkoksylowania w obecności katalizatorów.

Przedmiotem wynalazku jest przeto sposób wytwarzania polieteropolioli o średnim ciężarze cząsteczkowym 200–10000 i zawierających w cząsteczce średnio 2,0–7,0 korzystnie 2,5–6,0, a zwłaszcza 2,8–5,5 grup wodorotlenowych, a cechą tego sposobu jest to, że jeden lub większą liczbę tlenków alkilenu, ewentualnie kolejno, poddaje się reakcji z wytworzoną przez samokondensację aldehydu mrówkowego i następnie redukcję produktów kondensacji mieszaniną wielowodorotlenowych alkoholi, ewentualnie zmieszaną z dwu- albo trójfunkcyjnymi alkoholami małowcząsteczkowymi i/albo mono- lub poliaminami,

Wytwarzanie mieszanin wielowodorotlenowych alkoholi przez samokondensację wodzianu aldehydu mrówkowego i następnie redukcję produktów kondensacji jest znane, np. z publikacji: Pfeil, *Chemische Berichte* 84, 229 (1951), Pfeil i współpracownicy. *Chemische Berichte* 85, 303 (1952) opisy patentowe RFN nr nr 822385, 830951 i 884794 oraz opis patentowy Stanów Zjednoczonych nr 224910. Ponieważ jeden te znane procesy mają szereg wad, a mianowicie stosuje się w nich katalizatory szkodliwe dla zdrowia, wydajności na jednostkę pojemności i czasu są złe i powstają uboczne produkty zakłócające dalsze uwodornianie, przeto zgodnie z wynalazkiem jako produkty wyjściowe korzystnie stosuje się produkty kondensacji wytworzone nowymi sposobami. Tymi nowymi sposobami wytwarza się bezbarwne produkty kondensacji aldehydu mrówkowego nie zawierające produktów rozkładu i dające się w prosty sposób, drogą uwodorniania w obecności małych ilości katalizatorów uwodorniania, przeprowadzać w wielowodorotlenowe alkohole. Otrzymane mieszaniny związków polihydroksylowych nie wymagają żadnego dalszego oczyszczania.

Inna zaleta nowych sposobów polega na tym, że przebieg samokondensacji aldehydu mrówkowego można regulować tak, że skład wytwarzanych mieszanin małowcząsteczkowych związków wielowodorotlenowych może być w zależności od przeznaczenia produktów zmieniany w sposób dający się powtarzać.

Jeden z nowych sposobów polega na tym, że kondensację wodzianu aldehydu mrówkowego prowadzi się w obecności rozpuszczalnych albo nierozpuszczalnych soli ołowiu dwuwartościowego, ewentualnie związanych z wielkowcząsteczkowymi nośnikami, stanowiących katalizator i w obecności kokatalizatora w postaci mieszaniny hydroksyaldehydów i hydroksyketonów, która powstaje przez kondensację wodzianu aldehydu mrówkowego i której cechą jest to, że stosunek molowy zawartych w niej związków o 3 atomach węgla do związków o 4 atomach węgla wynosi 0,5–2,0, stosunek związków o 4 atomach węgla do związków o 5 atomach węgla wynosi 0,2–2,0 i stosunek związków o 5 atomach węgla do związków o 6 atomach węgla wynosi 0,5–5,0, przy czym zawartość składników o 3–6 atomach węgla wynosi co najmniej 75%, a korzystnie więcej niż 85% wagowych w stosunku do całkowitej ilości katalizatora.

Reakcję prowadzi się przeważnie w temperaturze 70–100°C, korzystnie 80–100°C i przez kontrolowane dodawanie nieorganicznej lub organicznej zasady reguluje się wartość pH roztworu reakcyjnego tak, aby w czasie przebiegu reakcji w 10–60%, korzystnie 30–50%, wynosiła 6,0–7,0, korzystnie 6,5–7,0 i następnie 4,0–6,0, zwłaszcza 5,0–6,0. Nieoczekiwanie stwierdzono, że regulując w tak szczególny sposób wartość pH i następnie chłodząc mieszaninę przy różnej zawartości pozostałego aldehydu mrówkowego, wynoszącej 0–10%, korzystnie 0,5–6% wagowych, można w sposób dający się powtarzać wytwarzać mieszaniny polioli, hydroksyaldehydów i hydroksyketonów, o żądanym składzie.

Po przerwaniu samokondensacji wodzianu aldehydu mrówkowego przy pozostałości aldehydu mrówkowego w mieszaninie wynoszącej 0–10% wagowych, przez ochłodzenie i/albo dezaktywowanie katalizatora zawierającego ołów za pomocą kwasów, usuwa się katalizator w znany sposób i redukuje zawarte w produkcie reakcji grupy aldehydowe i ketonowe, przeprowadzając je w grupy hydroksylowe.

Wiadomo wprawdzie, że hydroksyaldehydy i hydroksyketony można redukować aldehydem mrówkowym, np. znana jest synteza pentaerytrytu z aldehydu octowego i aldehydu mrówkowego, przy czym aldehyd octowy jest najpierw metylolowany do pentaerytrozy i następnie zachodzi redukcja za pomocą nadmiaru aldehydu mrówkowego, ale takie skrzyżowane reakcje Cannizzaro mogą być prowadzone tylko w silnie alkalicznym środowisku. Jest przeto faktem wysoce nieoczekiwanym że przy stosowaniu nowego sposobu można prowadzić redukcję z wydajnością 30–75% również w środowisku kwaśnym. W ten sposób korzystnie redukuje się już znaczną część grup karbonylowych, dzięki czemu upraszcza się znacznie późniejsze usuwanie pozostałych grup karbonylowych przez uwodornianie albo redukcję.

Jest także faktem nieoczekiwanym, że w ten sposób można z wydajnością 95–98% i z dającą się dobrze powtarzać przeciętną zawartością grup hydroksylowych wytwarzać wysoce stężone wodne roztwory polioli, hydroksyaldehydów i hydroksyketonów, całkowicie bezbarwne, a przeto nie wymagające żadnego dalszego

oczyszczania i odbarwiania, podczas gdy, jak wyżej wspomniano, przy stosowaniu znanych sposobów otrzymuje się produkty często silnie zabarwione uciążliwymi produktami ubocznymi, powstającymi w wyniku ubocznych reakcji. Katalityczne uwodornianie bezbarwnych mieszanin reakcyjnych otrzymanych sposobem według wynalazku, po usunięciu drogą zwykłego wytrącenia katalizatora zawierającego ołów może być prowadzone w łagodnych warunkach, zwykle stosowanych przy katalitycznym uwodornianiu cukrów.

Podczas samokondensacji formaldehydu, najpierw, w pierwszym etapie procesu, z 2 cząsteczek formaldehydu wytwarza się aldehyd glikolu, z którego następnie przez przyłączenie formaldehydu, wytwarza się aldehyd glicerynowy, jak to przedstawia na rysunku schemat 1.

Dalej zachodzi też szereg reakcji, z których niektóre podano przykładowo na schematach 2–6. W wyniku tych reakcji otrzymuje się mieszaniny hydroksyaldehydów i hydroksyketonów o większych cząsteczkach.

W opisanym procesie kondensację formaldehydu prowadzi się korzystnie stosując wodne roztwory formaldehydu o stężeniach zwykle stosowanych w handlu, to jest roztwory zawierające 30–50% wagowych formaldehydu, utrwalone metanolem lub innymi znanymi stabilizatorami. Można jednak też stosować roztwory formaldehydu nie utrwalone, zawierające stały spolimeryzowany formaldehyd i/albo dyspersje paraformaldehydu, gdyż w toku procesu te substancje stałe ulegają rozpuszczeniu na skutek depolimeryzacji i również ulegają kondensacji, dając hydroksyaldehydy i hydroksyketony. Możliwa jest również kondensacja roztworów formaldehydu o wyższych stężeniach wytwarzanych np. przez depolimeryzację paraformaldehydu albo przez zagęszczanie pod zmniejszonym ciśnieniem roztworów formaldehydu o niższym stężeniu. Tak np. można wytwarzać hydroksyaldehydy i hydroksyketony z bardzo dobrą wydajnością przez kondensację 65% roztworu formaldehydu, otrzymanego przez odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem 37% roztworu formaldehydu. Oczywiście można też stosować roztwory formaldehydu o mniejszych stężeniach, ale nie jest to korzystne ze względu na koszty odparowywania rozpuszczalnika.

Wytwarzanie hydroksyaldehydów i hydroksyketonów zachodzi w tym procesie bardzo szybko, np. już po 30 minutach prowadzenia reakcji zwykle ulega przemianie około 80% formaldehydu, a po 40 minutach roztwór zawiera już tylko około 1–1,5% formaldehydu, co odpowiada przerobieniu 96–97%. Wydajności nowego procesu na jednostkę pojemności urządzeń i na jednostkę czasu są większe niż we wszystkich znanych procesach wytwarzania hydroksyaldehydów i hydroksyketonów na drodze samokondensacji formaldehydu. Na przykład, w porównaniu ze sposobem znanym z opisu patentowego RFN nr 884794 wydajność nowego procesu jest wyższa 12–14 razy.

Jak wspomniano wyżej, samokondensację formaldehydu z wytwarzaniem hydroksyaldehydów i hydroksyketonów katalizuje się za pomocą rozpuszczalnych w wodzie związków ołowiu. Są to zwłaszcza octan, mrówczan i azotan dwuwartościowego ołowiu. Ponieważ jednak występujące w handlu roztwory formaldehydu zwykle mają odczyn słabo kwaśny przeto można też stosować nierozpuszczalne w wodzie związki ołowiu dwuwartościowego, takie jak węglan, tlenek, wodorotlenek, sole z kwasem szczawiovym, fenolem, tiofenolem lub kwasem salicylowym. Zwykle stosuje się około 0,01–10% korzystnie 0,2–5% wagowych katalizatora w stosunku do ilości użytego formaldehydu.

Przeważnie przed dalszą obróbką lub uwodornianiem produktów reakcji usuwa się jony dwuwartościowego ołowiu przez wytrącanie jonami węglanowymi. Jest przy tym szczególnie korzystnym i pożądanym ze względu na ochronę środowiska ponownie wykorzystywać wytrącone sole ołowiu jako katalizator bezpośrednio albo poprzez octan. W ten sposób, zgodnie z wynalazkiem unika się szkodliwych dla środowiska odpadów występujących w procesach znanych. Tak więc sposób według wynalazku jest ze względu na obieg katalizatora zawierającego ołów znacznie korzystniejszy od sposobów znanych zarówno z punktu widzenia ochrony środowiska jak i ze względów ekonomicznych.

Stosowane jako katalizator jony dwuwartościowego ołowiu można także usuwać przez elektrolityczne wytrącanie w postaci elementarnego ołowiu, przy czym i w takim przypadku można ołów zawracać jako katalizator do procesu, np. przeprowadzając go w octan.

Jony dwuwartościowego ołowiu można także usuwać w prosty sposób z roztworów reakcyjnych przepompowując te roztwory przez kationocenne wymiennicze jonów. Jak wykazuje analiza metodą absorpcji atomów, w tak porakowanych roztworach nie można już wykryć ołowiu. Wymiennicze jonów, który przy oczyszczaniu, to jest odołowianiu roztworów reakcyjnych są po upływie pewnego czasu całkowicie lub częściowo naładowane ołowiem, albo też wymiennicze jonów, do których przez przeprowadzanie roztworu soli ołowiu celowo wprowadzono jony ołowiu, można również stosować jako katalizatory w procesie samokondensacji formaldehydu. Stwierdzono bowiem, że także naładowane ołowiem żywicze wymiennicze jonów, np. znane, sulfonowane żywice polistyrenowe usieciowane dwuwinylobenzenem, usieciowane żywice z kwasu akrylowego lub modyfikowane pochodne formaldehydomocznika, katalizują kondensację formaldehydu podobnie dobrze jak same rozpuszczalne sole ołowiu.

Szczególną korzyścią jest przy tym to, że stosowane tu ilości ołowiu są znacznie mniejsze od ilości stosowanych w znanych procesach. Korzystne jest również to, że wymiennicze jonowe obciążone ołowiem, otrzymywane bezpośrednio przy odsalaniu roztworu reakcyjnego i po ich użyciu jako katalizatora, mogą być ponownie stosowane do odsalania. Szczególnie korzystnie postępuje się przy tym w ten sposób, że w zależności od wielkości wsadu do roztworu reakcyjnego wprowadza się określoną ilość obciążonego ołowiem żywicznego wymiennicza jonów, stanowiącego stały katalizator. Podczas reakcji jony ołowiu są oddawane do roztworu reakcyjnego, co powoduje zmniejszanie się ilości jonów ołowiu w stałym katalizatorze. Po zakończeniu reakcji odsadza się wymiennicz jonów i roztwór reakcyjny uwalnia od ołowiu prowadząc go przez wymiennicz jonów nie obciążony lub obciążony tylko częściowo ołowiem. Po wielokrotnym stosowaniu, ta część żywicznego wymiennicza jonów, która była stosowana jako stały katalizator, ma już tak małą zawartość jonów ołowiu, że jej katalityczne działanie słabnie.

Natomiast ta część żywicznego wymiennicza jonów, którą stosowano do usuwania ołowiu zawartego w roztworze, jest silnie naładowana jonami ołowiu. Wówczas obie postacie wymiennicza płucze się wodą i tą część, która była stosowana do usuwania ołowiu z roztworu reakcyjnego, stosuje obecnie jako katalizator, zaś drugą część, niezupełnie obciążoną ołowiem, stosuje się do pobierania jonów ołowiu z roztworu reakcyjnego. W ten sposób można w pełni wykorzystywać ołów niezbędny do katalizy, bez stałego doprowadzania nowych ilości soli ołowiu i bez wytwarzania szkodliwych produktów odpadowych. Ten wariant sposobu według wynalazku jest więc szczególnie korzystny ze względów ekonomicznych i ze względu na ochronę środowiska.

Szczególną cechą sposobu według wynalazku jest stosowanie specjalnego kokatalizatora. Z literatury wiadomo, że jako kokatalizatory samokondensacji formaldehydu można stosować związki z grupami diolowymi w pozycjach końcowych lub związki zdolne do wytwarzania związków z diolowymi grupami w pozycjach końcowych, zgodnie z równaniem przedstawionym na schemacie 7, w którym  $R_1$  i  $R_2$  oznaczają atomy wodoru, rodniki alkilowe, hydroksyalkilowe albo aryłowe. Zgodnie z opisem patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2224910 stosuje się w tym celu zwłaszcza glukozę, kwas askorbinowy, fruktozę, benzoinę, aldehyd glikolowy, erytrozę, reduktony i cukier inwertowany. Kokatalizatory te mają skracać okres zapoczątkowywania, który występuje przed rozpoczęciem się samokondensacji formaldehydu. Jednakże większość tych katalizatorów rozwija działanie katalityczne dopiero przy wartości  $\text{pH} > 7$ , ale przy tej wartości  $\text{pH}$  dysproporcjonowanie aldehydu mrówkowego wzmagają się i powstają niepożądane produkty uboczne, a wydajność procesu maleje. Inne znane kokatalizatory wytwarza się tylko na drodze kosztownych procesów syntezy, toteż są one zbyt kosztowne.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że proces samokondensacji wodzianu formaldehydu można prowadzić bez okresu zahamowania na początku reakcji również przy wartościach  $\text{pH}$  mniejszych niż 7, jeżeli jako kokatalizator stosuje się specjalną mieszaninę hydroksyaldehydów i hydroksyketonów, która może też zawierać katalitycznie nieaktywne alkohole wielowodorotlenowe, mianowicie mieszaninę wytwarzaną podczas kondensacji wodzianu formaldehydu i w której molowy stosunek zawartości związków o 3 atomach węgla do zawartości związków o 4 atomach węgla wynosi 0,5–2,0 stosunek zawartości związków o 4 atomach węgla do zawartości związków o 5 atomach węgla wynosi 0,2–2,0 i stosunek zawartości związków o 5 atomach węgla do zawartości związków o 6 atomach węgla wynosi 0,5–5,0. Taka mieszanina stanowiąca kokatalizator zawiera co najmniej 75% a korzystnie więcej niż 85% wagowych składników o 3–6 atomach węgla.

Jako kokatalizator korzystnie stosuje się mieszaninę stanowiącą produkt wytwarzany w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku i która przy zachowaniu wyżej podanych korzystnych warunków reakcji zawiera składniki o 3–6 atomach węgla w podanych wyżej stosunkach ilościowych. Oczywiście można także stosować mieszaniny hydroksyaldehydów i hydroksyketonów wytwarzane znanymi sposobami, jeżeli zawierają one składniki w podanych wyżej stosunkach. Ewentualnie, żadaną zawartość składników o 3–6 atomach węgla można też nastawiać np. przez dodawanie aldehydu glicerynowego, erytrozy albo fruktozy lub glikozy. Jednakże, jak wyżej wspomniano, znane produkty kondensacji często zawierają produkty nadające mieszaninie barwę brązową, toteż przed użyciem ich jako katalizatora trzeba je oczyszczać.

Kokatalizator stosuje się zwykle w ilości 0,1–50% korzystnie 0,5–5%, a zwłaszcza 1–3% wagowych w stosunku do ilości użytego formaldehydu.

W obecności opisanego wyżej kokatalizatora reakcja kondensacji przebiega tak szybko, że osiąga się opisane wyżej korzyści w zakresie wydajności na jednostkę pojemności i jednostkę czasu. Ponieważ kondensacja formaldehydu wytwarzaniem hydroksyaldehydów i hydroksyketonów w podanych wyżej warunkach w temperaturze powyżej  $95^\circ\text{C}$  zachodzi tak szybko, że mieszanina reakcyjna sama ogrzewa się pod wpływem uwalnianego ciepła, przeto wystarczy ogrzać roztwór reakcyjny tylko do temperatury  $90\text{--}100^\circ\text{C}$ , po czym zewnętrzne źródło ciepła może być usunięte. Ilości ciepła wywiązującego się podczas zachodzącej następnie egzotermicznej reakcji są tak duże, że w czasie całego okresu trwania reakcji roztwór reakcyjny jest utrzymywany w stanie łagodnego wrzenia. Prędkość reakcji przy podanej wyżej wartości  $\text{pH}$  jest jednak na tyle mała, że w każdej chwili

można przerwać reakcję przez zewnętrzne ochłodzenie albo przez dodanie kwasów, jeżeli chce się uzyskać odpowiednią pozostałość formaldehydu lub odpowiedni skład produktu.

Opisane wyżej regulowanie wartości pH jest przeto szczególnie korzystne, ponieważ w tym zakresie wartości pH prędkość reakcji może być bardzo łatwo regulowana już przez nieznaczną zmianę tej wartości. Większe ilości ciepła, które mogłyby powodować zbyt silne wrzenie, można pomimo tego ewentualnie odprowadzać przez zewnętrzne chłodzenie.

Nieorganicznymi zasadami odpowiednimi dla samokondensacji formaldehydu są np. NaOH, KOH, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, MgO i Mg(OH)<sub>2</sub> a przykładami odpowiednich zasad organicznych są urotropina, pirydyna, drugorzędowe i trzeciorzędowe aminy oraz eterowe kompleksy metali alkalicznych.

Reakcję kondensacji można szczególnie korzystnie prowadzić metodą ciągłą, kaskadowo w mieszalnikach i przez zmianę czasu przebywania w poszczególnych mieszalnikach można przy tym sposobie postępowania dokładnie nastawiać pozostałość aldehydu mrówkowego. Skład mieszaniny reakcyjnej i przeciętną funkcyjność hydroksylową wytwarzanej z niej przez reakcję mieszaniny wielowodorotlenowych alkoholi można w ten sposób zmieniać łatwo i w szerokich granicach, a przy tym powtarzać.

Podobnie korzystnie można wytwarzać mieszaninę związków zawierających grupy hydroksylowe w pracującym sposobem ciągłym reaktorze rurowym. W celu utrzymania żądanej wartości pH w całej objętości reagującej mieszaniny, w wielu miejscach reaktora doprowadza się w sposób ciągły niezbędne ilości nieorganicznych lub organicznych zasad. Również i w tym przypadku można przez zmianę prędkości przepływu regulować w szerokich granicach skład produktu i funkcyjność hydroksylową otrzymanych wielowodorotlenowych alkoholi. Oczywiście także i przy takim sposobie postępowania można wytwarzać mieszaniny zawierające głównie związki o większych cząsteczkach, nie zawierające zabarwionych produktów ubocznych. Sposobem według wynalazku można wytwarzać poliole, hydroksyaldehydy i hydroksyketony o większych cząsteczkach, zwłaszcza o 5 i o 6 atomach węgla, nie zawierające szkodliwych, zabarwionych produktów ubocznych, jeżeli prowadzi się reakcję do pozostałości formaldehydu wynoszącej 0–1,5% wagowych i następnie przerywa reakcję przez ochłodzenie i/albo dezaktywowanie katalizatora. Otrzymane mieszaniny produktów w zasadzie nie zawierają formaldehydu.

Przy zastosowaniu opisanego wyżej sposobu prowadzenia reakcji i opisanych wyżej kokatalizatorów również i w tym przypadku reakcja nieoczekiwanie przebiega tak, że w znacznej mierze unika się reakcji Cannizzaro samego aldehydu mrówkowego (wytwarzanie metanolu i kwasu mrówkowego), która hamuje wytwarzanie hydroksyaldehydów i hydroksyketonów, jak również unika się reakcji powodujących zabarwienie produktu na brązowo.

Przeprowadzona metodą chromatografii gazowej analiza produktów uwodorniania i sylimowania produktów reakcji wykazuje, że przy stosowaniu opisanego wyżej korzystnego wariantu procesu, zgodnie z którym reakcję prowadzi się do pozostałości formaldehydu wynoszącej 0–1,5% wagowych, otrzymuje się produkty zawierające około 45% wagowych sześciowodorotlenowych alkoholi, 25% wagowych pięciowodorotlenowych alkoholi i około 20% wagowych alkoholi siedmiowodorotlenowych i wyższych. Produkty te zawierają natomiast tylko około 10% alkoholi dwu-, trój- i cterowodorotlenowych. Odpowiada to przeciętnej funkcyjności około 5,6.

Mieszaniny zawierające głównie produkty o większych cząsteczkach wytwarza się również w ten sposób, że mieszaniny hydroksyaldehydów i hydroksyketonów zawierające głównie składniki o małych cząsteczkach, traktuje się dodatkowo nadmiarem aldehydu mrówkowego, w obecności nieorganicznej albo organicznej zasady, przy wartości pH 9–13, korzystnie 10–11, w ciągu około 10 minut do 12 godzin w temperaturze 10–100°C, korzystnie 30–60°C. W ten sposób drogą alkalicznie katalizowanej reakcji aldolowej, związki małocząsteczkowe, są nie tylko przeprowadzane w związki o większych cząsteczkach ale także, przez dodatkowe metylołowanie przy atomie węgla sąsiadującym z grupą karbonylową wytwarzane są w zwiększonej mierze rozgałęzione hydroksyaldehydy i hydroksyketony, zawierające znacznie więcej pierwszorzędowych grup hydroksylowych niż związków o prostych łańcuchach. W ten sposób zwiększa się zdolność tych mieszanin do reagowania ze składnikami mogącymi reagować ze związkami hydroksylowymi, co w wielu przypadkach jest korzystne. Tak np. przez reakcję w ten sposób wytworzonych związków z organicznymi izocyjanianami, na skutek obecności pierwszorzędowych grup OH wytwarzają się uretany znacznie szybciej niż: to ma miejsce w przypadku zwykłych, prostołańcuchowych, wielowodorotlenowych alkoholi zawierających drugorzędowe grupy OH.

Z hydroksyaldehydów i hydroksyketonów wytwarzanych przez samokondensację formaldehydu można w znany sposób, przez redukcję, wytwarzać łatwo wielowodorotlenowe alkohole. Redukcję tę można prowadzić, np. bezpośrednio w orzycznym wodnym roztworze już w temperaturze pokojowej za pomocą wodoru borosodowego, albo też np. elektrolitycznie. Możliwe jest także katalityczne uwodornianie za pomocą wodoru. Można więc w tym celu stosować zasadniczo wszystkie znane sposoby przeprowadzania cukrów w alkohole cukrowe drogą redukcji. Szczególnie korzystnie uwodornia się w obecności niklu Raneya użytego w ilości 5–20% wagowych w stosunku do ilości mieszaniny hydroksyaldehydów i hydroksyketonów poddawanej reakcji, stosując wódór pod ciśnieniem 50–200 atm, w temperaturze 20–200°C.

Można jednak też z dobrym wynikiem stosować katalizatory zawierające nikiel, kobalt, miedź, platynę, rod lub pallad na obojętnych nośnikach.

Prowadząc reakcję w sposób wyżej opisany osiąga się to, że nie powstają praktycznie żadne produkty rozkładu zakłócające utwardzanie. Zwłaszcza nie powstają wcale związki zawierające grupy karboksylowe, takie jak kwas mlekowy i kwasy cukrowe, które zmniejszałyby aktywność katalizatorów uwodorniania wrażliwych na kwas. Przy uwodornianiu mieszanin hydroksyaldehydów, hydroksyketonów i wielowodorotlenowych alkoholi, wytworzonych zgodnie z wynalazkiem, można przeto stosować wielokrotnie katalizatory uwodorniania bez straty ich aktywności.

Inne nowe sposoby wytwarzania produktów kondensacji formaldehydu, nadających się bardzo dobrze do stosowania zgodnie z wynalazkiem, są podane w opiach patentowych RFN DOS nr nr 2714084, 2714104 i 2721186.

Jak opisano wyżej, samokondensację formaldehydu przy odpowiednim regulowaniu wartości pH można prowadzić tak, że duża część wytworzonych hydroksyaldehydów i hydroksyketonów ulega in situ redukcji do alkoholi wielowodorotlenowych za pomocą formaldehydu znajdującego się w mieszaninie reakcyjnej. Można jednak także, w przypadku stosowania wariantu odbiegającego od opisanego wyżej prowadzenia procesu z regulowaniem wartości pH, gdy ilość wytworzonych hydroksyaldehydów i hydroksyketonów jest większa, redukować je dodatkowo formaldehydem. W tym celu roztwór reakcyjny traktuje się nadmiarem formaldehydu i nieorganiczną zasadą i miesza w ciągu 30 minut do 12 godzin w temperaturze 10–100°C korzystnie 30–80°C, utrzymując wartość pH 9–13, korzystnie 10–11. Można przy tym redukować nie tylko grupy karbonylowe, ale równocześnie, jak wyjaśniono wyżej, wytwarzać produkty rozgałęzione o większych cząsteczkach. Korzystnymi zasadami nieorganicznymi, które przyspieszają tę skrzyżowaną reakcję Cannizzaro, są takie jak wodorotlenek sodowy, potasowy, wapniowy i barowy oraz kompleksy eterowe metali alkalicznych.

Reakcję redukcji można jeszcze przyspieszać za pomocą kokatalizatorów. Korzystnie stosuje się w tym celu szczawiany materiałów przejściowych, zwłaszcza niklu, kobaltu, żelaza, kadmu, cynku, chromu i manganu oraz metale przejściowe w postaci elementarnej, np. nikiel, kobalt, żelazo, miedź, kadm, cynk, chrom i mangan. Szczególnie odpowiedni jest aktywowany nikiel, w postaci tak zwanego niklu Raneya i elementarny cynk w postaci proszku.

Jako kokatalizatory podczas redukcji za pomocą aldehydu mrówkowego można stosować amidy kwasów organicznych takie jak formamid, dwumetyloformamid i acetamid oraz sole czteroalkiloamoniowe, zwłaszcza chlorek czterometyloamoniowy i chlorek czteroetyloamoniowy.

Polietera wytwarzane przez alkoksylowanie zgodnie z wynalazkiem wyżej opisanej mieszaniny wyjściowej o funkcyjności hydroksylowej około 5,6 nadają się doskonale do wytwarzania twardych poliuretanowych tworzyw piankowych. Jednakże, jak podano wyżej, przy przerwaniu samokondensacji formaldehydu przy nieco większej pozostałości aldehydu, otrzymuje się także mieszaniny wyjściowe o innym składzie. Tak np. przy przerwaniu kondensacji gdy pozostałość formaldehydu wynosi 2–2,5%, otrzymuje się mieszaninę wielowodorotlenowych alkoholi, hydroksyaldehydów i hydroksyketonów o przeciętnej funkcyjności hydroksylowej około 4,6. Przez propoksylowanie tej mieszaniny otrzymuje się polieter, który również nadaje się bardzo dobrze do wytwarzania twardych poliuretanowych tworzyw piankowych.

Mieszaniny o jeszcze innym składzie i o obniżonej przeciętnej funkcyjności hydroksylowej otrzymuje się przy przerywaniu reakcji kondensacji przy pozostałości formaldehydu wynoszącej więcej niż 2,5%. Takie mieszaniny wyjściowe o niskiej funkcyjności hydroksylowej można przetwarzać na polietera, która nadają się do wytwarzania elastycznych poliuretanowych tworzyw piankowych. Ich lepkość jest mniejsza od lepkości znanych polieterów na podstawie trójmetyloopropanu albo gliceryny o takiej samej funkcyjności, dzięki czemu poliuretanowe tworzywa piankowe z nich wytworzone mają lepsze właściwości. Na skutek mniejszej lepkości płynność gotowej mieszaniny reakcyjnej jest wyraźnie lepsza, co prowadzi do równomierniejszego wypełniania form do spieniania, jeżeli te polietera stosuje się do wytwarzania produktów z tworzywa piankowego.

Jeżeli mieszaniny wielowodorotlenowych alkoholi, wytworzone przez samokondensację wodorotlenową formaldehydu i następnie uwodornianie, miesza się z dwu- albo z trójfunkcyjnymi alkoholami o małych cząsteczkach, to funkcyjność mieszaniny jako produktu wyjściowego można zmieniać w żądany sposób, w zależności od przeznaczenia wytwarzanych polieterów.

Zgodnie z wynalazkiem, jako dodatkowe dwu- albo trójfunkcyjne poliole można stosować np. glikol etylenowy, glikol propylenowy, butanodiol-1,4, glikol dwuetylenowy, glikol dwupropylenowy, glikol trójetylenowy, glikol czteroetylenowy, glikol dwubutylenowy, trójmetyloopropan lub glicerynę. Jako składnik dodatkowy można też stosować aminy i/lub etanoloaminy, np. mono-, dwu- lub trójetanoloaminę mono-, dwu- lub trójizopropanoloaminę, N-alkanoloaminy, takie jak N-metylodwuetanoloamina i N-etylodwuetanoloamina oraz niższe alifatyczne mono- i poliaminy, takie jak etyloamina, etylenodwuamina, dwuetylenotrójamina i trójetyleno-czteroamina.





1,5-naftyleny, trójfenylometano-4,4',4''-trójizocyjanian, poliizocyjaniany polifenylopolimetylenowe wytwarzane przez kondensację aniliny z formaldehydem i następnie fosgenowanie, znane np. z brytyjskich opisów patentowych nr nr 874430 i 848671, izocyjaniany m- i p-izocyjanianofenylosulfonylu według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3454606, wyczerpująco chlorowane arylopoliizocyjaniany, znane np. z opisu patentowego RFN DAS nr 1157601 (opis patentowy Stanów Zjednoczonych nr 3277138), poliizocyjaniany mające grupy karbodwuimidowe, znane np. z opisu patentowego RFN nr 1092007) opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3152162), dwuizocyjaniany opisane w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3492330, poliizocyjaniany zawierające grupy allofanianowe, znane np. z brytyjskiego opisu patentowego nr 761626 i opublikowanego holenderskiego zgłoszenia patentowego nr 7102524, poliizocyjaniany zawierające grupy karbodwuimidowe, znane np. z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3001973 i z opisów patentowych RFN, nr nr 1022789, 1222067 i 1027394 oraz DOS nr nr 1929034 i 2004048, poliizocyjaniany zawierające grupy uretanowe, opisane np. w belgijskim opisie patentowym nr 752261 lub w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3394164, poliizocyjaniany zawierające acylowane grupy mocznikowe według opisu patentowego RFN nr 1230778, poliizocyjaniany zawierające grupy biuretowe, opisane np. w opisie patentowym RFN nr 101394) opisy patentowe Stanów Zjednoczone Ameryki nr 3124605 i 3201372) oraz w brytyjskim opisie patentowym nr 889050, poliizocyjaniany wyworzone przez telomeryzację, znane np. z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3654106, poliizocyjaniany zawierające grupy estrowe, podane np. w brytyjskich opisach patentowych nr nr 965474 i 1072956, w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3567763 i w opisie patentowym RFN nr 1231688, produkty reakcji wyżej wymienionych izocyjanianów z acetalami według opisu patentowego RFN nr 1072385 oraz poliizocyjaniany zawierające polimeryczne reszty kwasów tłuszczowych według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3455883.

Można także stosować zawierające grupy izocyjanianowe pozostałości podestylacyjne, otrzymywane przy wytwarzaniu izocyjanianów na skalę techniczną, ewentualnie rozpuszczone w jednym lub większej liczbie podanych wyżej poliizocyjanianów. Można wreszcie stosować dowolne mieszaniny wyżej wymienionych poliizocyjanianów.

Szczególnie korzystnie stosuje się poliizocyjaniany technicznie łatwo dostępne, np. dwuizocyjanian 2,4- i 2,6-toluilenu oraz dowolne mieszaniny tych izomerów („TDI”), poliizocyjaniany polifenylopolimetylenowe, takie jak wytwarzane przez kondensację aniliny z formaldehydem i następnie fosgenowanie („surowy MDI”) i poliizocyjaniany mające grupy karbodwuimidowe, uretanowe, allofanianowe, izocyjanuranowe, mocznikowe lub biuretowe (tak zwane poliizocyjaniany modyfikowane).

Obok wytwarzanych zgodnie z wynalazkiem polieterów można ewentualnie stosować jako składniki wyjściowe związki o co najmniej 2 atomach wodoru zdolnych do reakcji z izocyjanianami i o ciężarze cząsteczkowym z reguły 400–10000. Są to związki, które oprócz grup aminowych, tiolowych lub karboksylowych korzystnie zawierają wiele grup hydroksylowych zwłaszcza 2–8, a szczególnie związki o ciężarze cząsteczkowym 800–10000, korzystnie 1000–6000, np. zawierające co najmniej 2, z reguły 2–8, ale korzystnie 2–4 grupy hydroksylowe polieteru, polioetery, poliacetale, poliwęglany i amidy poliestrów, stosowane w znanych procesach wytwarzania poliuretanów homogenicznych i o budowie komórkowej.

Jako poliestry zawierające grupy hydroksylowe bierze się pod uwagę np. produkty reakcji wielowartościowych, korzystnie dwuwartościowych i ewentualnie dodatkowo trójwartościowych alkoholi z wielozasadowymi, korzystnie dwuzasadowymi kwasami karboksylowymi. Zamiast wolnych kwasów wielokarboksylowych można też do wytwarzania poliestrów stosować odpowiednio bezwodniki tych kwasów lub odpowiednie estry kwasów wielokarboksylowych z niższymi alkoholami albo ich mieszaniny. Można stosować wielokarboksylowe kwasy alifatyczne, cykloalifatyczne, aromatyczne, i/albo heterocykliczne, ewentualnie podstawione, np. atomami chlorowca i/albo nienasycone.

Jako przykłady należy wymienić kwasy takie jak bursztynowy, adypinowy, korkowy, azelainowy, sebacynowy, ftalowy, izoftalowy i trójmelitowy i bezwodniki kwasów takich jak kwas czterowodoroftalowy, sześciowodoroftalowy, czterochloroftalowy, endometylenoczworowodoroftalowy i glutarowy, kwas maleinowy i jego bezwodnik, kwas fumarowy, dimery i trimery kwasów tłuszczowych, takich jak kwas olejowy, ewentualnie w mieszaninie z monomerycznymi kwasami tłuszczowymi, ester dwumetylowy kwasu tereftalowego i ester dwuglikolowy kwasu tereftalowego.

Jako wielowartościowe alkohole bierze się pod uwagę, np. glikol etylenowy, glikol 1,2- i 1,3-propylenowy, glikol 1,4- i 2,3-butylenowy, heksanodiol-1,6, oktanodiol-1,8, glikol neopentylowy, cykloheksanodwumetanol (1,4-bis-hydroksymetylocykloheksan), 2-metylopropanodiol-1,3, gliceryna, trójmetylopropan, heksanotriol-1,2,6, butanotriol-1,2,4, trójmetyloetan, pentaerytryt, chinit, mannit, i sorbit, metyloglikozyd, a także glikol dwuetylenowy, glikol trójetylenowy, glikol czteroetylenowy, polietylenoglikole, glikol dwupropylenowy, polipropylenoglikole, glikol dwubutylenowy i polibutylenoglikole. W pewnym procencie poliestry mogą zawierać

grupy karboksylowe w pozycjach końcowych. Można też stosować poliestry z laktonów, np. z  $\epsilon$ -kapolaktonu, albo z kwasów hydroksykarboksylowych, np. z kwasu  $\omega$ -hydroksykapronowego. Nadają się też do tego celu polietery modyfikowane polimerami winylowymi, wytwarzane np. przez polimeryzację styrenu i akrylonitrylu w obecności polioeterów (opisy patentowe Stanów Zjedn. Ameryki nr nr 3383351, 3304273, 3523093, 3110695 i opis patentowy RFN nr 1152536, a także polibutadieny zawierające grupy OH).

Z polioeterów należy wymienić zwłaszcza produkty kondensacji tiodwuglikolu samego i/albo z innymi glikolami, kwasami dwukarboksylowymi, aldehydem mrówkowym, kwasami aminokarboksylowymi lub aminoalkoholami. W zależności od rodzaju użytych składników towarzyszących produkty te stanowi mieszane polioetery, polioestry lub amidy polioestrów.

Jako poliacetale bierze się pod uwagę np. związki wytwarzane z glikoli, takich jak glikol dwuetylenowy, glikol trójetylenowy, 4,4'-dihydroksyetyloksydwufenylo-dwumetyloetan, heksanodiol i aldehydu mrówkowego. Również przez polimeryzację cyklicznych acetalii można wytwarzać poliacetale odpowiednie do procesu prowadzonego według wynalazku.

Jako poliwęglany zawierające grupy hydroksylowe bierze się pod uwagę znane produkty, które można wytwarzać np. przez reakcję dioli, takich jak propanodiol-1,3, butanodiol-1,4 i/albo heksanodiol-1,6, glikol dwuetylenowy, glikol trójetylenowy lub glikol czteroetylenowy z węglanami dwuarylowymi, np. z węglanem dwufenylo, albo z fosgenem.

Do amidów poliestrów i poliamidów zalicza się np. produkty kondensacji, głównie liniowe, wytwarzane z wielozasadowych i nienasyconych kwasów karboksylowych lub ich bezwodników oraz wielowartościowych, nasyconych albo nienasyconych aminoalkoholi, dwuamin, poliamin i mieszanin tych związków.

Można też stosować związki wielohydroksylowe zawierające już grupy uretanowe lub grupy mocznikowe oraz ewentualnie modyfikowane naturalne poliole, takie jak olej rącznikowy, węglowodany lub skrobia. Zgodnie z wynalazkiem można stosować produkty przyłączenia tlenków alkilenu do żywic fenolofomaldehydowych albo do żywic mocznikowoformaldehydowych.

Przykłady związków, które można stosować zgodnie z wynalazkiem są podane np. w dziele High Polymers, tom XVI „Polyurethanes, Chemistry and Technology”, pod redakcją Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, część I, 1962 str. 32–42 i 44–54 oraz część II, 1964 str. 5–6 i 198–199, jak również w dziele Kunststoff-Handbuch, część VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Monachium 1966, np. na str. 45–71.

Zgodnie z wynalazkiem jako składniki wyjściowe można ewentualnie stosować także związki o co najmniej 2 atomach wodoru zdolnych do reakcji z izocyjanianami o ciężarze cząsteczkowym 32–400. Również i w tym przypadku są to związki zawierające grupy hydroksylowe i/albo aminowe i/albo tiolowe i/albo karboksylowe, korzystnie zawierające grupy hydroksylowe i/albo aminowe, które służą jako środki przedłużające łańcuch lub środki sieciujące. Te związki mają z reguły 2–8, a korzystnie 2 lub 3 atomy wodoru zdolne do reakcji z izocyjanianami. Przykładami takich związków są: glikol etylenowy, glikol 1,2- i 1,3-propylenowy, glikol 1,4- i 2,3-butylenowy, pentanodiol-1,5, heksanodiol-1,6, oktanodiol-1,8 glikol neopentylowy 1,4-dwu(hydroksymetylo)-cykloheksan, 2-metylopropanodiol-1,3, gliceryna, trójmetylopropan, heksanotriol-1,2,6, trójmetyloetan, pentaerytryt, chinit, mannit, sorbit, glikol dwuetylenowy, glikol trójetylenowy, glikol czteroetylenowy, polietylenoglikole o ciężarze cząsteczkowym do 400, glikol dwupropylenowy, glikole polipropylenowe o ciężarze cząsteczkowym do 400, glikol dwubutylenowy, glikole polibutylenowe o ciężarze cząsteczkowym do 400, 4,4'-dihydroksydwufenylopropan, dihydroksymetylohydrochinon, etanoloamina, dwuetanoloamina, trójetanoloamina, 3-aminopropanol, etylenodwuamina, 1,3-dwuaminopropan, 1-merkpto-3-aminopropan, kwas 4-hydroksy- lub 4-amino-ftalowy, kwas bursztynowy, kwas adypinowy, hydrazyna, N,N'-dwumetylohydrazyna, 4,4'-dwuaminodwufenyloetan, toluilenodwuamina, metyleno-dwuchloroanilina, estry kwasu metyleno-dwu-antranilowego, estry kwasu dwuaminobenzoesowego i izomeryczne chlorofenylenodwuaminy. Również i w tym przypadku można stosować mieszaniny różnych związków o co najmniej 2 atomach wodoru zdolnych do reakcji z izocyjanianami i o ciężarze cząsteczkowym 32–400.

Oczywiście można też stosować zgodnie z wynalazkiem wyjściowe mieszaniny jako środki do przedłużania łańcucha.

Oczywiście można stosować mieszaniny wyżej wymienionych związków o co najmniej dwóch atomach wodoru zdolnych do reakcji z izocyjanianami, o ciężarze cząsteczkowym 400–10000, np. mieszaniny polioeterów i poliestrów.

Można jednak stosować także związki wielohydroksylowe, w których wielocząsteczkowe produkty poliaddycji lub polikondensacji znajdują się w postaci drobno zdyspergowanej lub rozpuszczone. Takie modyfikowane związki wielohydroksylowe otrzymuje się, gdy związki zawierające grupy hydroksylowe poddaje się reakcjom poliaddycji (np. reakcjom pomiędzy poliizocyjanianami i związkami z funkcyjnymi grupami aminowy-

mi) lub reakcjom polikondensacji (np. reakcjom pomiędzy aldehydem mrówkowym i fenolami i/albo aminami) prowadząc te reakcje w tych związkach bezpośrednio in situ. Proesy takie są znane z opisów patentowych RFN DAS nr 1168075 i 1260142 oraz DOS nr 12324134, 2423984, 2512385, 2513815, 2550796, 2550797, 2550833 i 2550862. Można jednak także, zgodnie z opisem patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3869413 lub opisem patentowym RFN DOS nr 2550860, gotową dyspersję wodną polimeru mieszać ze związkiem wielohydroksylowym i następnie usuwać z mieszaniny wodę.

Jeżeli jako składnik wyjściowy w procesie poliaddycji poliizocyjanianowej stosuje się modyfikowane związki wielohydroksylowe opisanego wyżej rodzaju, to w wielu przypadkach powstają syntetyczne tworzywa poliuretanowe o wydatnie ulepszonych właściwościach mechanicznych.

Przy wytwarzaniu spienionych sztucznych tworzyw poliuretanowych można również stosować wodę i/albo łatwo lotne substancje organiczne jako środki porotwórcze. Jako organiczne środki porotwórcze stosuje się np. aceton, octan etylu, chlorowcowane alkany, takie jak chlorek metylenu, chloroform, chlorek etylidenu, chlorek winylidenu, jednofluorotrójchlorometan, chlorodwufuorometan, dwuchlorodwufuorometan, a także butan, heksan, heptan, lub eter dwuetylowy. Działanie pianotwórcze można też uzyskiwać przez dodatek związków, które w temperaturze wyższej od pokojowej rozkładają się z odszczepieniem gazów, np. azotu, a mianowicie np. związków azowych, takich jak nityl kwasu azoizomazowego. Dalsze przykłady środków pianotwórczych i szczegóły dotyczące ich stosowania podano w dziale *Kunststoff-Handbuch*, tom VII, *Vieweg und Höchtlen*, Carl-Hanser-Verlag, Monachium 1966, np. na stronach 108, 109, 453–455 i 507–510.

Często stosuje się również katalizatory, a mianowicie znane katalizatory, takie jak trzeciorzędowe aminy, np. trójetyloamina, trójbutyloamina, N-metylomorfolina, N-etylomorfolina, N-kokomorfolina, N,N,N',N'-czterometyloetylenodwuamina, 1,4-diaza-bicyklo-(2,2,2)-oktan-N-metylo-N'-dwumetyloaminoetylopiperazyna, N,N-dwumetylobenzyloamina, adypinian bis-(N'-dwuetyloaminoetylu), N,N-dwuetylobenzyloamina, pięciometylo-dwuetylenotrójamina, N,N-dwumetylocykloheksyloamina, N,N,N',N'-czterometylo-1,3-dwuaminobutan, N,N-dwumetylo- $\beta$ -fenyloetyloamina, 1,2-dwumetyloimidazol i 2-metyloimidazol. Jako katalizatory można też stosować znane zasady Mannicha z drugorzędowych amin, takich jak dwumetyloamina i aldehydów, korzystnie aldehydu mrówkowego albo ketonów, takich jak aceton, keton metyloetylowy lub cykloheksanon i fenoli, takich jak fenol, nonylofenol lub dwufenol.

Z trzeciorzędowych amin zawierających atomy wodoru zdolne do reakcji z izocyjanianami można jako katalizatory stosować np. trójetanoloaminę, trójizopropanoloaminę, N-metylodwuetanoloaminę, N-etylodwuetanoloaminę, N,N-dwumetyloetanoloaminę oraz ich produkty reakcji z tlenkami alkilenów, np. z tlenkiem propylenu i/albo tlenkiem etylenu.

Jako katalizatory można też stosować silaminy mające wiązania węgiel-krzem, opisane w opisie patentowym RFN nr 1229290, któremu odpowiada opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3620984, np. takie jak 2,2,4-trójmetylo-2-silamorfolina, i 1,3-dwuetyloaminometyloczterometylo-dwusiloksan.

Jako katalizatory można również stosować zasady zawierające azot, takie jak wodorotlenki czteroalkilamoniowe, a także wodorotlenki metali alkalicznych, np. wodorotlenek sodowy, fenolany metali alkalicznych, np. fenolan sodowy, albo alkanolany metali alkalicznych, np. metanolan sodowy. Jako katalizatory nadają się także sześciowodorotriazyny, jak również organiczne związki metali, zwłaszcza cyny. Jako organiczne związki cyny korzystnie stosuje się sole dwuwartościowej cyny z kwasami karboksylowymi, takie jak octan, heptanokarboksylan, etylopentanokarboksylan i laurynian oraz związki cyny czterowartościowej, np. tlenek dwubutylocyny, dwuchlorek dwubutylocyny, dwuoctan dwubutylocyny, dwulaurynian dwubutylocyny, maleinian dwubutylocyny lub dwuoctadwuoktylocyny. Oczywiście można też stosować wszystkie wyżej wymienione katalizatory w postaci mieszanin.

Przykłady dalszych katalizatorów, które można stosować zgodnie z wynalazkiem, jak również szczegóły dotyczące ich działania, są podane w dziale *Kunststoff-Handbuch*, tom VII, *Vieweg und Höchtlen*, Carl-Hanser-Verlag, Monachium 1966, np. str. 96–102.

Katalizatory stosuje się z reguły w ilości około 0,001–10% wagowych w stosunku do ilości związków mających co najmniej 2 atomy wodoru zdolne do reakcji z izocyjanianami i o ciężarze cząsteczkowym 400–10000.

Można też stosować dodatek substancji powierzchniowo-czynnych, takich jak emulgatory i stabilizatory piany. Jako emulgatory stosuje się np. sole sodowe sulfonowanego oleju rącznikowego lub sole kwasów tłuszczowych z aminami, np. sól kwasu olejowego z dwuetyloaminą lub kwasu stearynowego z dwuetanoloaminą. Jako substancje powierzchniowo czynne można też stosować sole metali alkalicznych lub sole amoniowe kwasów sulfonowych, np. kwasu dodecylobenzenosulfonowego lub kwasu dwunaftylometanodwusulfonowego, a także kwasów tłuszczowych np. kwasów z oleju rącznikowego, albo polimerycznych kwasów tłuszczowych.

Jako stabilizatory piany bierze się pod uwagę przede wszystkim polieterosiloksany, zwłaszcza rozpuszczalne w wodzie. Związki te są przeważnie tak zbudowane, że kopolimer tlenu etylenu i tlenu propylenu jest

związany z grupą polidwumetylosiloksanową. Stabilizatory takie są znane np. z opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 2834748, 2917480 i 3629308.

Można też stosować dodatek opóźniaczy reakcji, np. substancji o odczynie kwaśnym, takich jak kwas solny lub halogenki kwasów organicznych, a także znane regulatory komórek, takie jak parafiny, alkohole tłuszczowe lub dwumetylopolisiloksany, jak również dodatek pigmentów lub barwników i środków ogniochronnych znanego typu, np. takich jak fosforan trójchloroetylu, fosforan trójkrezyłu, fosforan amonowy, polifosforan amonowy. Można także dodawać utrwalacze chroniące przed starzeniem i czynnikami atmosferycznymi, zmiękczacze i substancje o działaniu grzybobójczym i bakteriostatycznym oraz wypełniacze, np. siarczan barowy, krzemionka, sadza lub kreda pławiona.

Dalsze przykłady substancji powierzchniowo-czynnych i stabilizatorów piany oraz regulatorów komórek, opóźniaczy reakcji, utrwalaczy, substancji zmniejszających palność, zmiękczaczy, barwników i wypełniaczy oraz substancji działających grzybobójczo i bakteriostatycznie, które ewentualnie można stosować zgodnie z wynalazkiem, jak również szczegóły dotyczące stosowania i działania tych dodatków, podano w dziele *Kunststoff-Handbuch*, tom VII, Vieweg und Hüchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Monachium 1966, np. strony 103–113.

Składniki reakcji poddaje się reakcji, znanym sposobem jednostopniowym, metodą prepolimeru lub metodą półprepolimeru, przy czym często stosuje się urządzenia mechaniczne, np. znane z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2764565. Bliższe informacje o urządzeniach, które również mogą być stosowane zgodnie z wynalazkiem, są podane w powołanym wyżej dziele *Kunststoff-Handbuch*, tom VII, str. 121–205.

Przy wytwarzaniu piankowego tworzywa zgodnie z wynalazkiem proces spieniania często prowadzi się w formach, wprowadzając mieszaninę reakcyjną do formy. Formy mogą być wytwarzane z metali, np. z aluminium, albo z sztucznego tworzywa, np. z żywicy epoksydowej. Zdolna do spieniania się mieszanina reakcyjna ulega w formie spienieniu i tworzy kształtkę. Spienianie w formach można przy tym prowadzić tak, że część formy ma na powierzchni strukturę komórkową, albo też forma ma powierzchnię gładką i rdzeń o budowie komórkowej. Zgodnie z wynalazkiem można w związku z tym postępować w ten sposób, że do formy wprowadza się tyle mieszaniny reakcyjnej, aby wytworzone spienione tworzywo wypełniło akurat formę, ale można wprowadzać do formy więcej mieszaniny niż potrzeba do tego, aby piankowe tworzywo wypełniło wnętrze formy. Drugi z tych sposobów, zwany sposobem przeładowywania, jest znany np. z opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 3178490 i 3182104.

Przy spienianiu w formach często stosuje się znane środki rozdzielające „zewnątrzne”, np. oleje silikonowe, ale można też stosować „wewnętrzne” środki rozdzielające, znane np. z opisów patentowych RFN DOS nr nr 2121670 i 2307589.

Można też wytwarzać piankowe tworzywa utwardzane na zimno (patrz brytyjski opis patentowy nr 1162517 i opis patentowy RFN DOS nr 2153086). Oczywiście można jednak wytwarzać również piankowe tworzywa metodą spieniania blokowego lub znaną metodą podwójnego przenośnika taśmowego.

Reasumując należy stwierdzić, że w porównaniu ze znanymi polieterami polietera wytwarzane sposobem według wynalazku mają następujące zalety.

Przy takiej samej funkcyjności i porównywalnej liczbie hydroksylowej polietera wytwarzane według wynalazku mają lepkość mniejszą niż znane polietera, np. polietera trójmetylopropanowe lub polietera na podstawie sacharozy albo mieszanin sacharoza-poliol. Ta cecha umożliwia korzystniejszą przeróbkę polieterów na piankowe tworzywa poliuretanowe. Dzięki mniejszej lepkości uzyskuje się lepsze przesyłanie do głowic mieszalniczych w znanych urządzeniach do spieniania i pełniejsze oraz szybsze przemieszanie ze składnikiem izocyjanianowym. Mieszaninę reakcyjną można przeto doprowadzać szybciej, to znaczy w tym samym czasie można doprowadzić większą ilość mieszaniny i równomiernie ją rozprowadzić.

Mniejsza lepkość polieterów wytwarzanych sposobem według wynalazku powoduje poza tym lepszą płynność wsadów reakcyjnych w procesie spieniania, co też umożliwia uzyskiwanie piankowych tworzyw poliuretanowych o równomierniejszej gęstości w odniesieniu do ich objętości wraz z przestrzenią nie wypełnioną, dzięki czemu tworzywo takie ma wyższą wytrzymałość na ściskanie. Przy takiej samej lepkości mieszaniny reakcyjnej można zgodnie z wynalazkiem stosować polietera o wyższej funkcyjności, co prowadzi do szybszego twarzenia piankowego tworzywa.

Również wytwarzanie polieterów jest technicznie uproszczone. Stosowane zgodnie z wynalazkiem mieszaniny wyjściowe, nawet bez dodatku wody lub wielowodorotlenowych alkoholi, stanowią ciecz o stosunkowo niewielkiej lepkości. Na przykład, lepkość mieszaniny o przeciętnej funkcyjności 4,6 wynosi 1195 cP w temperaturze 80°C i 324 cP w temperaturze 100°C. Wyjściowe mieszaniny można przeto zawsze bez trudności dozować i pompować, a w warunkach stosowanych zgodnie z wynalazkiem również i w mieszaninach z wodorotlenkami

metali alkalicznych mogą też być dobrze mieszane z wysokim stopniem turbulencji. Dzięki temu unika się reakcji ubocznych, takich jak karmelizacja, zwęglanie lub tworzenie wewnętrznych eterów, które to reakcje mogą występować przy niedostatecznym mieszananiu mieszanin reakcyjnych.

Mieszaniny stosowanych zgodnie z wynalazkiem składników wyjściowych z małowcząsteczkowymi alkoholami wielowodorotlenowymi cechuje lepkość mniejsza od tej jaką mają znane składniki wyjściowe, np. gliceryna lub trójmetylolopropan, o porównywalnej funkcyjności. Tak np. lepkość mieszaniny wielowodorotlenowych alkoholi, otrzymanej przez kondensację formaldehydu i doprowadzonej do funkcyjności 3,0 przez dodanie glikolu etylenowego, ma w temperaturze 20°C lepkość 790 cP, a więc wyraźnie mniejszą od lepkości gliceryny. Trójmetylolopropan, stosowany często jako produkt wyjściowy do wytwarzania polieterów alkilenoglikolowych, jest w tych warunkach ciałem stałym.

W opisanych niżej przykładach stosowano autoklaw wyposażony w urządzenie do ogrzewania i chłodzenia, mieszałko, urządzenie do wypierania powietrza (np. połączone ze źródłem zmniejszonego ciśnienia i doprowadzania azotu) urządzenie do azeotropowego odwadniania i urządzenie do dozowania tlenu alkilenu. W przykładach tych zilustrowano bliżej wynalazek, przy czym jeżeli nie zaznaczono inaczej, części i procenty podawane w tych przykładach stanowią części i procenty wagowe.

Przykład porównawczy 1.

Z 75 części zwykłego polieteru, wytworzonego przez propoksylowanie mieszaniny sacharozy, glikolu propylenowego i wody, mającego liczbę OH wynoszącą 380 i lepkość 12000 m Pa(sekunda) 25°C oraz 10 części oleju rącznikowego, 15 części estru dwuetylowego kwasu dwuetanoloaminometanofosfonowego, 1,5 części zwykłego stabilizatora piany na podstawie kopolimeru siloksan/oksyalkilen, 2,0 części dwumetylocykloheksyloaminy i 0,5 części wody wytwarza się preparat polioliowy. 112 części tego preparatu 33 części trójchlorofluorometanu i 120 części technicznego dwufenylometanodwuizocyjanianu o zawartości izocyjanianu 31% miesza się dokładnie za pomocą mieszałka o dużej liczbie obrotów. Po odstaniu w ciągu około 20 sekund otrzymuje się twarde piankowe tworzywo poliuretanowe o budowie żółtej, mające komórki zamknięte i ciężar objętościowy 29,0 kg/m<sup>3</sup>.

Przykład I.

a/ Wytwarzanie kokatalizatora

3000 części 37% roztworu wodnego formaldehydu (37 moli formaldehydu) ogrzewa się do temperatury 70–90°C i w tej temperaturze dodaje 30 części (0,08 mola) octanu ołowiu (II), po czym ogrzewa się mieszaninę do temperatury 100°C i w tej temperaturze doprowadza wartość pH mieszaniny do 6,7 przez wkraplanie 15% zawiesiny Ca(OH)<sub>2</sub>. Po upływie 6 godzin zawartość formaldehydu maleje do 20% i wówczas wkraplanie wodorotlenku wapnia przerywa się. Wartość pH mieszaniny reakcyjnej maleje do tej chwili i gdy wynosi 5,7 wznowia się dodawanie wodorotlenku wapnia tak, aby utrzymać tę wartość pH. Po upływie dalszych 7,5 godzin pozostałość formaldehydu wynosi 0,5% i wówczas mieszaninę chłodzi się. Otrzymuje się 37% roztwór mieszaniny kokatalizatora, składający się z hydroksyaldehydów i hydroksyketonów, w którym stosunek molowy związków o 3 atomach węgla do związków o 4 atomach węgla wynosi 0,75, stosunek molowy związków o 4 atomach węgla do związków o 5 atomach węgla wynosi 0,23 i stosunek molowy związków o 5 atomach węgla do związków o 6 atomach węgla wynosi 0,67. Roztwór ten można stosować bezpośrednio jako kokatalizator.

b/ Wytwarzanie mieszaniny polioli.

Do 30000 części 37% wodnego roztworu formaldehydu (370 moli formaldehydu) ogrzanego do temperatury 70–90°C dodaje się 150 części (0,4 mola) octanu ołowiu (II) i 810 części 37% roztworu wodnego kokatalizatora, otrzymanego w sposób opisany w ustępie a/ tego przykładu i zawierającego związki o 3, 4, 5 i 6 atomach węgla w stosunkach molowych podanych w tym ustępie. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 90–95°C po czym przerywa ogrzewanie i w ciągu 5 minut doprowadza wartość pH roztworu do 6,5 przez dodawanie około 2000 części 10% roztworu wodorotlenku potasowego. Niezwłocznie zachodzi egzotermiczna reakcja i temperatura wzrasta do 98–99°C a mieszanina zaczyna wrzeć. Przez stałe wkraplanie roztworu KOH utrzymuje się wartość pH mieszaniny 6,5 aż do osiągnięcia przemiany 30%, przy czym zawartość formaldehydu w mieszaninie reakcyjnej wynosi 23,6%.

Wówczas przerywa się doprowadzania KOH i wartość pH mieszaniny powoli maleje. Po osiągnięciu wartości pH 5,7 do łagodnie wrzącej mieszaniny wkrapla się 700 części 10% roztworu wodorotlenku potasowego, utrzymując wartość pH 5,7. Po upływie 20 minut zawartość formaldehydu wynosi 16%, po 25 minutach 13% i po 30 minutach 8%. Po upływie dalszych 10 minut zawartość formaldehydu w mieszaninie wynosi tylko 1,3% i wówczas przerywa się reakcję przez ochłodzenie mieszaniny i gdy temperatura mieszaniny wynosi 90°C dodaje się 50 części węgla aktywowanego.

Gdy temperatura mieszaniny obniży się do 65°C dodaje się 100 części węglanu potasowego, wytrącając jony ołowiu. Wytrącony węglan ołowiu i węgiel aktywowany odsączają się, otrzymując klarowny, bezbarwny

roztwór, z którego przez zagęszczenie w temperaturze 40°C pod ciśnieniem obniżonym za pomocą strumieniowej dmuchawy wodnej, otrzymuje się 11713 części bezbarwnej, lepkiej mieszaniny wielowodorotlenowych alkoholi, hydroksyaldehydów i hydroksyketonów zawierającej 9,8% wody. Przez elektrochemiczną redukcję lub katalityczne uwodornianie tego produktu otrzymuje się mieszaninę wielowodorotlenowych alkoholi.

Analiza metodą chromatografii gazowej syliłowanych polialkoholi wykazuje, że mieszanina ta ma następujący skład:

alkohole dwuwodorotlenowe	0,2%
alkohole trójwodorotlenowe	2,6%
alkohole czterowodorotlenowe	4,6%
alkohole pięciowodorotlenowe	24,8%
alkohole sześciowodorotlenowe	44,5%
alkohole siedmiowodorotlenowe i wyższe	20,5%

Odpowiada to przeciętnej funkcyjności hydroksylowej 5,61.

#### c/ Proces według wynalazku

1888 g mieszaniny wielowodorotlenowych alkoholi o składzie podanym w ustępie b/ i 600 g toluenu umieszcza się w autoklawie i w pokojowej temperaturze dwukrotnie usuwa powietrze i wypełnia autoklaw azotem. Po ogrzaniu do temperatury 80°C dodaje się 80 g 50% wodnego roztworu wodorotlenku potasowego i ogrzewa dalej i po osiągnięciu temperatury 100–115°C oddestylowuje się azeotropowo 52,8 g wody (woda stanowiąca rozpuszczalnik i doprowadzona z wodorotlenkiem potasowym). Po zakończeniu destylacji do dającej się bardzo dobrze mieszać mieszaniny dozjuje się stopniowo w temperaturze 100–105°C i pod ciśnieniem 0,4–0,6 bara 6112 g tlenku propylenu (500 g) godzinę.

Zależnie od potrzeby, przez chłodzenie albo ogrzewanie utrzymuje się mieszaninę w temperaturze 100–105°C i po zakończeniu dodawania tlenku propylenu miesza się w tej temperaturze w ciągu dalszych 3 godzin. Do alkalicznego polimeru dodaje się 800 g wody i następnie zobojętnia za pomocą 284 12,5% wodnego roztworu kwasu siarkowego (wartość pH emulsji 6,8), po czym dodaje się środki ułatwiające filtrację (sproszkowana celuloza i syntetyczny krzemian magnezu) i przeciwutleniacz (2,6-dwu-III-rzęd.-butylo-p-krezol) i w temperaturze 70–90°C, pod zmniejszonym ciśnieniem, oddestylowuje wodę. Przy zawartości wody 0,9% odsąca się wydzielone sole i pomocnicze środki filtracyjne i w celu całkowitego usunięcia wody przesącz poddaje się destylacji w temperaturze 100–105°C pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany lepki produkt o barwie słabożółtej ma następujące cechy fizyczne:

liczba hydroksylowa (mg KOH na 1 g)	381
wartość pH	7,9
lepkość $\eta_{25^\circ\text{C}}$ (m Pa/sekunda)	4540
zawartość wody	0,05%

Podawane w przykładach liczby hydroksylowe oznaczano w zwykły sposób przez acylowanie polieteru nadmiarem bezwodnika kwasu ftalowego i następnie miareczkowanie pirydyną.

Przy oznaczaniu wartości pH stosowano jako rozpuszczalnik mieszaninę metanolu z wodą w stosunku objętościowym 9 : 1, stosując każdorazowo do pomiaru 10 ml polieteru i 100 ml rozpuszczalnika. Do pomiarów stosowano jednopętową elektrodę szklaną.

Otrzymany w sposób wyżej opisany polieteropoliol przerabia się na piankowe tworzywo poliuretanowe w sposób podany w przykładzie porównawczym 1, z tą tylko różnicą, że zamiast zwykłego polieteropoliolu stosuje się polieter wytwarzany w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymuje się twarde piankowe tworzywo poliuretanowe o barwie żółtej i ciężarze objętościowym 28,8 kg/m<sup>3</sup>. Ma ono komórki zamknięte i po przechowywaniu w temperaturze –30°C w ciągu 3 godzin nie wykazuje żadnej zmiany wymiarów.

Ze względu na mniejszą lepkość polieteru uzyskuje się lepszą płynność mieszaniny reakcyjnej w porównaniu ze znanym preparatem, opisanym w przykładzie porównawczym 1.

**P r z y k ł a d II.** Postępując ogólnie w sposób podany w przykładzie I, przez samokondensację formaldehydu do pozostałości tegoż aldehydu wynoszącej 2,5% i następnie uwodornianie produktu kondensacji wytwarza się mieszaninę wielowodorotlenowych alkoholi o następującym składzie:

alkohole dwuwodorotlenowe	1,8%
alkohole trójwodorotlenowe	10,3%
alkohole czterowodorotlenowe	17,5%
alkohole pięciowodorotlenowe	39,5%
alkohole sześciowodorotlenowe	26,3%
alkohole o więcej niż 6 grupach OH	4,4%

Skład ten odpowiada przeciętnej funkcyjności hydroksylowej wynoszącej 4,63.

2657 g tej mieszaniny polioli umieszcza się w autoklawie i w pokojowej temperaturze dwukrotnie usuwa powietrze i wprowadza azot, po czym ogrzewa się do temperatury 80°C i dodaje 80 g 50% wodnego roztworu wodorotlenku potasowego. Mieszaninę dającą się dobrze mieszać ogrzewa się do temperatury 100°C i pod ciśnieniem 0,4–0,6 bara, w temperaturze 100–105°C dozuje do mieszaniny stopniowo 5343 g tlenku propylenu (500 g/godzinę). Postępując dalej w sposób opisany w przykładzie I otrzymuje się polieter o zabarwieniu słabożółtym i następujących cechach fizycznych:

liczba hydroksylowa (mg KOH na 1 g)	556
wartość pH	7,9
zawartość wody	0,05
lepkość $\eta_{25^{\circ}\text{C}}$ (m Pa/sekunda)	29400

Z 50 części tego polieteropoliolu, 45 części zwykłego polieteru na podstawie sacharozy z glikolem propylenowym, mającego liczbę OH = 540 i przeciętną funkcyjność hydroksylową wynoszącą 3 oraz 5 części zasadowego polieteru na podstawie etyloaminy, mającego liczbę OH wynoszącą 490, w także 2,1 części wody, 1,5 części zwykłego stabilizatora piany na podstawie kopolimeru siloksan/oksyalkilen i 2,1 części dwumetylocykloheksyloaminy wytwarza się preparat polioliowy. 89 części tego preparatu, 38 części trójchlorofluorometanu i 138 części technicznego dwufenylometanodwuzocyjanianu o zawartości izocyjanianu 31% miesza się dokładnie za pomocą mieszadła o dużej liczbie obrotów. Otrzymuje się twarde, piankowe tworzywo poliuretanowe o barwie żółtej i ciężarze objętościowym 21 kg/m<sup>3</sup>. Tworzywo to ma komórki zamknięte i przechowywane w ciągu 3 godzin w temperaturze –30°C zachowuje swoje wymiary.

**Przykład III.** Postępując w sposób opisany w przykładzie I, przez samokondensację formaldehydu prowadzoną do pozostałości tegoż aldehydu 2,0% i następnie uwodornianie produktu kondensacji, wytwarza się mieszaninę wielowodorotlenowych alkoholi, po czym przez zmieszanie z glikolem etylenowym doprowadza się funkcyjność produktu do 2,98. Otrzymuje się mieszaninę o następującym składzie:

alkohole dwuwodorotlenowe	43,5%
alkohole trójwodorotlenowe	5,9%
alkohole czterowodorotlenowe	0,2%
alkohole pięciowodorotlenowe	21,0%
alkohole sześciowodorotlenowe	15,0%
alkohole o więcej niż 6 grupach OH	3,9%

2616 g tej mieszaniny polioli poddaje się reakcji z 5384 tlenku propylenu w sposób opisany w przykładzie I, po czym produkt, reakcji przerabia się w sposób podany w przykładzie I. Otrzymuje się bezbarwny produkt o następujących cechach fizycznych:

liczba hydroksylowa (mg KOH na 1 g)	556
wartość pH	7,1
zawartość wody	0,05
lepkość $\eta_{25^{\circ}\text{C}}$ (m Pa · sekunda)	840

Otrzymany polieter przerabia się w sposób podany w przykładzie II na twarde, piankowe tworzywo poliuretanowe, otrzymując twarde tworzywo piankowe o barwie żółtej i ciężarze objętościowym 21,0 kg/m<sup>3</sup>. Ma ono komórki zamknięte i przechowywane w ciągu 3 godzin w temperaturze –30°C nie wykazuje żadnych zmian wymiarów.

**Przykład IV.** Postępując w sposób opisany w przykładzie II wytwarza się polieter stosując: 2256 g mieszaniny wielowodorotlenowych alkoholi z przykładu II o przeciętnej funkcyjności 4,63

80 g 50% wodnego roztworu wodorotlenku potasowego i 5744 g tlenku propylenu.

Otrzymany lepki produkt o barwie słabożółtej ma następujące cechy fizyczne:

liczba hydroksylowa (mg KOH/g)	472
wartość pH	8,1
zawartość wody	0,06%
lepkość $\eta_{25^{\circ}\text{C}}$ (m Pa · sekunda)	11100

Z 60 części tego polieteru, 24 części zwykłego polieteru sacharoza/glikol propylenowy o liczbie OH wynoszącej 380 i funkcyjności 3, 0, 16 części zwykłego polieteru sacharoza/glikol propylenowy o liczbie OH wynoszącej 540 i funkcyjności 3, 0, 2,1 części wody, 1,5 części zwykłego stabilizatora piany na podstawie kopolimeru siloksan/oksyalkilen 3,0 części N,N-bis-dwumetyloaminopropyloformamidu i 1,5 części dwumetylocykloheksyloaminy wytwarza się preparat polioliowy. 93,5 części tego preparatu poddaje się w sposób opisany w przykładzie II reakcji z 37,0 częściami trójchlorofluorometanu i 134,5 częściami dwufenylometanodwuzo-

cyjanianu o zawartości izocyjanianu 31%. Otrzymuje się twarde piankowe tworzywo poliuretanowe o barwie żółtej i o ciężarze objętościowym  $21,0 \text{ kg/m}^3$ . Tworzywo to ma komórki zamknięte i po 3 godzinach przechowywania w temperaturze  $-30^\circ\text{C}$  nie wykazuje żadnych zmian wymiarów. Wytrzymałość na ściskanie wynosi  $0,17 \text{ MPa}$ .

Dzięki stosunkowo małej lepkości uzyskuje się lepszą płynność mieszaniny reakcyjnej niż w przypadku znanych preparatów, toteż ze względu na równomierniejszą gęstość produktu mierzoną z uwzględnieniem przestrzeni nie wypełnionych uzyskuje się większą wytrzymałość na ściskanie (komórki są w mniejszym stopniu zorientowane w kierunku piany).

Przykład V. W sposób podany ogólnie w przykładzie II wytwarza się polieter stosując następujące składniki w podanej kolejności:

264 g mieszaniny wielowodorotlenowych alkoholi o składzie podanym w przykładzie III  
 400 g toluenu,  
 80 g 50% wodnego roztworu wodorotlenku potasowego,  
 52,8 g wody oddestylowuje się azeotropowo  
 7736 g tlenu propylenu.

Otrzymany bezbarwny produkt ma następujące cechy fizyczne:

liczba hydroksylowa (mg KOH/g)	57,0
wartość pH	7,1
zawartość wody	0,02%
lepkość $\eta_{25^\circ\text{C}}$ (m Pa/sekunda/	450

100 części produktu miesza się dokładnie z 4 częściami wody, 1,5 częściami zwykłego stabilizatora piany na podstawie kopolimeru siloksan/oksyalkilen, 0,25 częściami trójetylenodwuaminy i 0,4 częściami 2-etylokapronianu cyny (II). Do tej mieszaniny dodaje się w mieszalniku z mieszadłem o dużej liczbie obrotów 51,5 części dwuizocyjanianu toluilenu (80% izomeru 2,4- i 20% izomeru 2,6-). Po upływie około 10 sekund rozpoczyna się reakcja spieniania i otrzymuje się miękkie, elastyczne piankowe tworzywo poliuretanowe o barwie białej i otwartych porach, mające następujące właściwości fizyczne:

ciężar objętościowy według DIN 53420	$24 \text{ kg/m}^3$
wytrzymałość na rozciąganie według DIN 53571	$1,1 \text{ kG/cm}^2$
wydłużenie przy zerwaniu według DIN 53571	185%
twardość przy zgniataniu (40% według DIN 53571	$44 \text{ G/cm}^2$
odkształcenie przy ściskaniu według DIN 53572	4,1%

Przykład VI. W przykładzie tym opisano polieter, przy którego wytwarzaniu najpierw dodaje się tlenek propylenu i dopiero po upływie 2 godzin od zakończenia dodawania tlenu propylenu dodaje się tlenek etylenu. Proces prowadzi się w sposób opisany w przykładzie II, stosując niżej podane składniki w tej kolejności:

264 g mieszaniny wielowodorotlenowych alkoholi o średniej funkcyjności 3, o składzie podanym w przykładzie III,  
 400 g toluenu,  
 80 g 50% wodnego roztworu wodorotlenku potasowego  
 52,6 wody oddestylowano azeotropowo  
 7350 g tlenu propylenu,  
 386 tlenu etylenu.

Otrzymany produkt ma następujące cechy fizyczne:

liczba hydroksylowa (mgKOH/g)	56,6
wartość pH	7,3
zawartość wody	0,02%
lepkość $\eta_{25^\circ\text{C}}$ (m Pa · sekunda)	520

100 części tego polieteropoliolu miesza się dokładnie z 4,5 częściami wody, 0,15 części zwykłego katalizatora aminowego o wzorze  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  0,8 części znanego stabilizatora piany (stabilizator piany BF 2173 firmy Goldschmidt) i 0,1 części 2-etylokapronianu cyny (II). Do tej mieszaniny wprowadza się przez mieszanie w mieszalniku o dużej liczbie obrotów mieszadła 51,5 części dwuizocyjanianu toluilenu (80% izomeru 2,4- i 20% izomeru 2,6-). Po upływie około 10 sekund powstającą pianę pozostawia się do spienienia w formie. Otrzymuje się miękkie, elastyczne, piankowe tworzywo poliuretanowe o barwie białej, otwartych komórkach i ciężarze objętościowym  $31 \text{ kg/m}^3$ . Wytrzymałość na rozciąganie wynosi  $110 \text{ kPa}$  według normy DIN 53571, wydłużenie przy zerwaniu według normy DIN 53571 wynosi 130% twardość przy zgniataniu według DIN 53577 (40%) wynosi  $52 \text{ G/cm}^2$  i odkształcenie przy ściskaniu według DIN 53572 ( $\epsilon$  90%) wynosi 7,8%.



W celach porównawczych wytworzono piankowe tworzywo poliuretanowe w sposób analogiczny, ale z tą różnicą, że zamiast stosowanego zgodnie z wynalazkiem polieteru opisanego w przykładzie VI zastosowano taką samą ilość zwykłego polieteru polietylenoglikolo-polipropylenoglikolowego na podstawie gliceryny. Otrzymano produkt o następujących właściwościach fizycznych:

ciężar objętościowy (DIN 53420)	29 kg/m <sup>3</sup>
wytrzymałość na rozciąganie (DIN 53571)	70 kPa
wydłużenie przy zerwaniu (DIN 53571)	115%
twardość przy zgniataniu (DIN 5377 (40%))	4,0 kPa
odkształcenie przy ściskaniu (DIN 53572) ( $\epsilon$ 90%)	7,7%

Tworzywo piankowe wytworzone przy użyciu polieteropoliolu według wynalazku ma w porównaniu z piankowym tworzywem poliuretanowym wytworzonym przy użyciu znanego polieteropoliolu większą wytrzymałość na rozciąganie, większe wydłużenie przy zerwaniu i wyższą twardość przy zgniataniu a praktycznie jednakowe odkształcenie przy ściskaniu.

Przykład VII. Przykład ten opisuje wytwarzanie długołańcuchowego polieteru o wysokiej funkcjonalności, nadającego się doskonale do wytwarzania miękkich, elastycznych, piankowych tworzyw poliuretanowych. Proces wytwarzania prowadzi się jak opisano w przykładzie VI, stosując kolejno:

126 g mieszaniny wielowodorotlenowych alkoholi, wytworzonej w sposób opisany w przykładzie I przez samokondensację wodzianu formaldehydu do pozostałości formaldehydu wynoszącej 1,5% mającej średnią funkcjonalność OH wynoszącą 5,43 i następujący skład:

alkohole dwuwodorotlenowe	0,3
alkohole trójwodorotlenowe	3,5
alkohole czterowodorotlenowe	6,2
alkohole pięciowodorotlenowe	32,0
alkohole sześciowodorotlenowe	37,9
alkohole o więcej niż 6 grupach OH	20,0

400 g toluenu,

80 g 50% wodnego roztworu wodorotlenku potasowego,

52,7 g wody oddestylowano azeotropowo,

8590 g tlenku propylenu

1284 g tlenku etylenu.

Otrzymany bezbarwny produkt ma następujące cechy fizyczne:

liczba hydroksylowa (mg KOH/g)	29,2
wartość pH	7,1
zawartość wody	0,02%
lepkość $\eta_{25}^{\circ}\text{C}$ (m Pa · sekunda)	1420

Produkt ten nadaje się bardzo dobrze do wytwarzania miękkich, elastycznych, piankowych tworzyw poliuretanowych o barwie białej, których twardość przy zgniataniu jest znacznie wyższa od twardości piankowych tworzyw poliuretanowych wytworzonych z polieteropolioli na podstawie gliceryny lub trójmetylopropolanu.

#### Zastrzeżenia patentowe

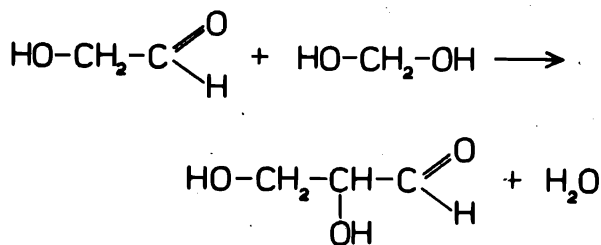
1. Sposób wytwarzania polieteropolioli o średnim ciężarze cząsteczkowym 200–10.000 i zawierających w cząsteczce przeciętnie 2,0–7,0 grup wodorotlenowych, z n a m i e n n y t y m, że jeden lub większą liczbę tlenków alkilenu, ewentualnie kolejno, poddaje się reakcji z wytworzoną przez samokondensację wodzianu aldehydu mrówkowego i następnie redukcję produktów kondensacji mieszaniną wielowodorotlenowych alkoholi, ewentualnie zmieszaną z dwuwodorotlenowymi i/albo trójwodorotlenowymi alkoholami i/albo mono- lub poliaminami.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się mieszaninę wielowodorotlenowych alkoholi, w której molowy stosunek zawartości alkoholi trójwodorotlenowych do alkoholi czterowodorotlenowych wynosi 0,5–2,0 alkoholi czterowodorotlenowych do pięciowodorotlenowych wynosi 0,2–2,0 i alkoholi pięciowodorotlenowych do sześciowodorotlenowych wynosi 0,5–5,0,

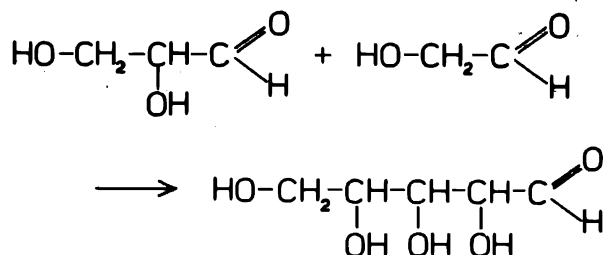
3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako tlenek alkilenu stosuje się tlenek propylenu, tlenek etylenu albo mieszaninę tlenku propylenu z tlenkiem etylenu.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako dodatkowy alkohol dwuwodorotlenowy stosuje się glikol etylenowy glikol dwuetylenowy, albo glikol 1,3-propylenowy.

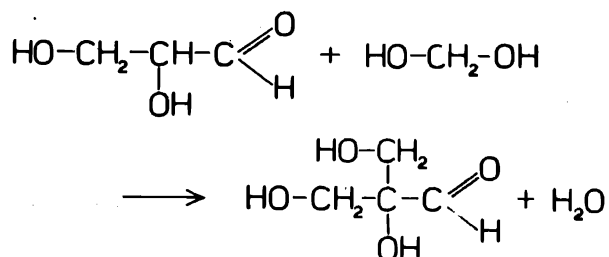
5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako mieszaninę wielowodorotlenowych alkoholi stosuje się mieszaninę wytworzoną przez samokondensację wodzianu aldehydu mrówkowego w temperaturze 70–110°C na drodze kondensacji wodnych roztworów formaliny o zawartości 20–65% wagowych aldehydu mrówkowego i/albo dyspersji paraformaldehydu w obecności rozpuszczalnych lub nierozpuszczalnych soli dwuwartościowego ołowiu lub dwuwartościowego ołowiu związanego z wielocząsteczkowym nośnikiem i katalizatora składającego się z mieszaniny hydroksyaldehydów i hydroksyketonów, takiej jak powstająca przy kondensacji aldehydu mrówkowego, która zawiera co najmniej 75% wagowych związków o 3–6 atomach węgla i w której stosunek molowy zawartości związków o 3 atomach węgla do związków o 4 atomach węgla wynosi 0,5–2,0, związków o 4 atomach węgla do związków o 5 atomach węgla wynosi 0,2–2,0 i związków o 5 atomach węgla do związków o 6 atomach węgla wynosi 0,5–5,0, przy czym przez kontrolowane dodawanie nieorganicznej albo organicznej zasady wartość pH roztworu reakcyjnego aż do przebiegu reakcji w 10–60% utrzymuje się w granicach 6,0–7,0, a następnie 4,0–6,0 i gdy pozostałość aldehydu mrówkowego w mieszaninie reakcyjnej wynosi 0–10% wagowych, samokondensację wodzianu aldehydu mrówkowego przerywa się przez ochłodzenie i/albo przez dezaktywację katalizatora zawierającego ołów za pomocą kwasów, po czym oddziela się w znany sposób katalizator i znajdujące się w produkcie reakcji grupy aldehydowe i ketonowe przeprowadza się drogą redukcji w grupy wodorotlenowe.



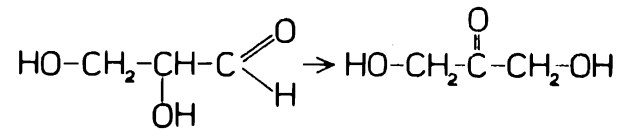
Schemat 1



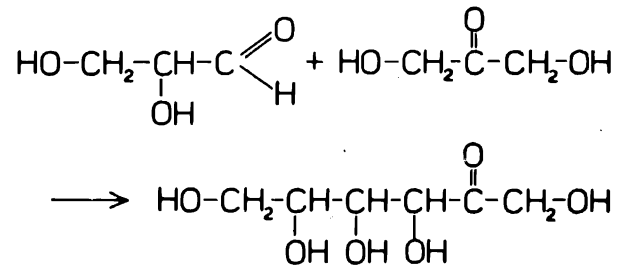
Schemat 2



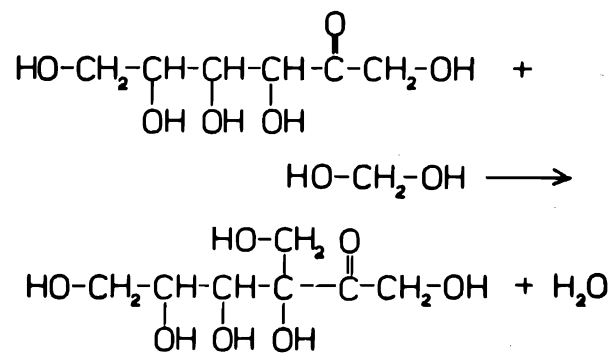
Schemat 3



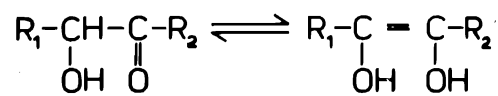
Schemat 4



Schemat 5



Schemat 6



Schemat 7