

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

110371

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

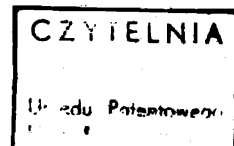
Zgłoszono: 30.12.77 (P. 203644)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 06.11.78

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1981

Int. Cl.³ C08G 75/26



Twórcy wynalazku: Wawrzyniec Podkościelny, Wanda Kowalewska, Maria Szubińska

Uprawniony z patentu tymczasowego: Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
Lublin (Polska)

Sposób otrzymywania politioestrów

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania politioestrów przez polikondensację merkaptometylowych węglowodorów aromatycznych z dwuchlorkami kwasowymi.

Poliestry te, dzięki dużej odporności na działanie rozpuszczalników organicznych oraz stosunkowo dużej odporność termiczną są szczególnie przydatne do wytwarzania termoodpornych i chemoodpornych tworzyw oraz jako modyfikatory handlowych żywic poliestrowych.

Sposób otrzymywania politioestrów przez polikondensację merkaptometylowych pochodnych benzenu i jego alkilowych homologów z aromatycznymi chlorkami kwasowymi znany jest z polskiego opisu patentowego nr 96580.

Według wymienionego opisu patentowego reakcję prowadzi się w układzie dwufazowym złożonym z fazy organicznej i wodnej przy użyciu wodorotlenku alkalicznego jako akceptora chlorowodoru, który jest rozpuszczony w fazie wodnej lub w układzie jednofazowym, przy użyciu rozpuszczalników organicznych niereagujących z merkaptanami i chlorkami kwasowymi, stosując w tym przypadku jako akceptory chlorowodoru trzeciorzędowe alifatyczne lub heterocykliczne aminy jak również bezwodne wodorotlenki alkaliczne jako akceptory chlorowodoru.

W znanych, najbardziej zbliżonych sposobach otrzymywania poliestrów, między innymi z polskiego opisu patentowego nr 100876 jako merkaptany do otrzymywania politioestrów stosuje się: merkaptometylowe pochodne związków aromatycznych o pierścieniach skondensowanych lub wielopierścieniowych związków heterocyklicznych.

Polikondensację prowadzi się na granicy rozdziłu faz w układzie dwufazowym złożonym z fazy organicznej i fazy wodnej w obecności emulgatora lub bez oraz katalizatora, który stanowi chlorek trójetylobenzyloamoniowy, bądź w układzie jednofazowym w rozpuszczalniku organicznym zawierającym aminę trzeciorzędową albo bezwodny wodorotlenek lub węglan metalu alkalicznego jako akceptory chlorowodoru.

W przypadku polikondensacji w układzie dwufazowym proces prowadzi się przez wkraplanie roztworu dwuchlorku kwasowego w rozpuszczalniku organicznym do mieszaniny dwufazowej: organicznej, którą stanowi

merkaptan w rozpuszczalniku organicznym i wodnej którą stanowi wodorotlenek metalu alkalicznego rozpuszczony w wodzie.

Obecnie stwierdzono, że politioestry odznaczające się bardzo dużą chemoodpornością i dobrą odpornością termiczną oraz dobrą elastycznością można otrzymać przez polikondensację merkaptometylowych pochodnych benzenu i jego alkilowych homologów o ogólnym wzorze 1, w którym symbole R mają następujące znaczenie: wszystkie symbole R oznaczają wodór lub trzy symbole R oznaczają wodór, a jeden symbol R oznacza alkil taki jak metyl, etyl, propyl, izopropyl, najlepiej metyl, lub dwa symbole R oznaczają wodór, a dwa symbole R oznaczają grupy alkilowe wymienione wyżej, zwłaszcza metylowe, lub jeden symbol R oznacza wodór zaś trzy symbole R oznaczają grupy alkilowe wymienione wyżej, lub wszystkie symbole R oznaczają grupy alkilowe wymienione wyżej a n wynosi 1,5–3 dla związków z przewagą lub równowagą podstawników wodorowych najlepiej 2. Do polikondensacji z wymienionymi pochodnymi merkaptometylowymi używa się alifatycznych dwuchlorków kwasowych o ogólnym wzorze 2, gdzie m oznacza 1–10 a zwłaszcza dwuchlorków kwasu adypinowego i sebacynowego. Wymienione merkaptometylowe pochodne można stosować w postaci czystych indywiduów lub ich mieszanin.

Otrzymywanie politioestrów według wynalazku polega na polikondensacji określonych wyżej reagentów znanym sposobem w fazie organicznej, którą stanowią chlorowcopochodne węglowodorów alifatycznych lub węglowodory aromatyczne, albo na granicy rozdziału faz w układzie dwufazowym, złożonym z fazy organicznej i fazy wodnej w obecności akceptorów chlorowodoru, które stosuje się w nadmiarze w stosunku do ilości stechiometrycznych wydzielonego chlorowodoru. Stosuje się nadto ewentualnie dodatek emulgatora, który stanowią alkilosulfoniany sodu lub potasu oraz ewentualnie dodatek katalizatora, który stanowi chlorek trójetylobenzyloamoniowy. Reakcję przeprowadza się w temperaturze 5–50°C, korzystnie 10–25°C przy niewielkim nadmiarze chlorku kwasowego, stosując energiczne mieszanie.

Sposób otrzymywania politioestrów według wynalazku przeprowadza się przez rozpuszczenie dwumerkaptanu o wzorze 1 w fazie organicznej, następnie dodanie akceptora chlorowodoru w ilości która stanowi 50–100% nadmiar w stosunku do ilości stechiometrycznej dla wywiązującego się chlorowodoru oraz wprowadzenie ewentualnie emulgatora i katalizatora. Jeżeli reakcję prowadzi się w układzie dwufazowym to akceptor chlorowodoru rozpuszcza się w wodzie i miesza z fazą organiczną a następnie po dokładnym wymieszaniu wkrapla się roztwór chlorku kwasowego w czasie 1-30 minut najlepiej 10–15 minut. Wydzielony podczas reakcji produkt odsącza się i przemywa acetonem lub alkoholem, gorącą wodą i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 80°C.

Jako rozpuszczalniki merkaptanów mogą być używane halogenki alkilowe jak chloroform, chlorek metylenu, chlorek etylenu, węglowodory aromatyczne jak: benzen, toluen, ksylen. Jako akceptorów chlorowodoru można używać w przypadku układu dwufazowego wodorotlenków metali alkalicznych, a w przypadku układu jednofazowego oprócz wodorotlenków węglany metali alkalicznych a także aminy trzeciorzędowe.

W metodzie według wynalazku substraty należy użyć w takich ilościach aby na 1 mol merkaptometylowego związku przypadały 2–6 mole wodorotlenku metalu alkalicznego, najlepiej 3–4 mole i 1–1,5 mola chlorku kwasowego. W przypadku stosowania emulgatora stosuje się alkilosulfonian sodu lub potasu w ilości wagowej najlepiej 1% w stosunku do merkaptanu, zaś jako katalizator sól amoniową, korzystnie chlorek trójetylobenzyloamoniowy w ilości 5% wagowych w stosunku do merkaptanu.

Przykład I. 4,52 g (0,02 mola) 1,4-dwu-(merkaptometylo)-durenu o temperaturze topnienia 149–150°C rozpuszczono w 100 ml benzenu i dodano 200 ml wodnego roztworu 0,8%-owego wodorotlenku sodu (0,04 mola). Po dokładnym wymieszaniu wprowadzono w temperaturze pokojowej przy energicznym mieszaniu roztwór 5,26 g (0,022 mola) chlorku sebacylu w 100 ml heksanu w czasie 1 minuty. W miarę dodawania chlorku wydzielał się biały osad politioestru. Po całkowitym wkropleniu chlorku kwasowego mieszanie kontynuowano jeszcze przez 30 minut. Wydzielony produkt odsączono, przemyto starannie wrzącym etanolem, następnie wodą i wysuszono w suszarce próżniowej w temperaturze 60°C. Otrzymano 7,2 g politioestru, co stanowi 91,8% wydajności teoretycznej, o temperaturze topnienia w zakresie 180–190°C. Lepkość zredukowana ($\eta_{\text{zred.}}$) 0,7% roztworu politioestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku wagowym 1 : 3 oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 0,56.

Przykład II. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie I z wyjątkiem użycia zamiast 200 ml 0,8% roztworu wodorotlenku sodu, 200 ml 1,6% roztworu (0,08 mola). Otrzymano 7 g politioestru co stanowi 90% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 180–200°C. Lepkość zredukowana ($\eta_{\text{zred.}}$) 0,7% roztworu politioestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku wagowym 1 : 3 oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 0,626.

Przykład III. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu reakcji prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie I z wyjątkiem dodania do środowiska reakcji 0,226 g

chlorku trójetylobenzyloamoniowego jako katalizatora tj. 5% wagowych względem merkaptanu. Otrzymano 5,6 g politioestru, co stanowi 71,4% wydajności teoretycznej, o temperaturze topnienia w zakresie 175–187°C. Lepkość zredukowana ($\eta_{\text{zred.}}$) 0,7% roztworu politioestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku wagowym 1 : 3 oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 0,32.

Przykład IV. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie II z wyjątkiem użycia zamiast chlorku sebacylu chlorku adypilu. Otrzymano 5,5 g politioestru o temperaturze topnienia 230–247°C co stanowi 84% wydajności teoretycznej. Lepkość zredukowana ($\eta_{\text{zred.}}$) 0,7% roztworu w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku wagowym 1 : 3 oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 0,55.

Przykład V. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie II z wyjątkiem użycia zamiast chlorku sebacylu chlorku suberylu. Otrzymano 6,3 g politioestru o temperaturze topnienia 210–240°C co stanowi 90% wydajności teoretycznej. Lepkość zredukowana ($\eta_{\text{zred.}}$) 0,72% roztworu politioestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku wagowym 1 : 3 oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 0,57.

Przykład VI. 1,98 g (0,01 mola) 2,5-dwu-(merkaptometylo)-1,4-dwumetylobenzenu rozpuszczono w 50 ml benzenu i dodano 100 ml 0,8% wodnego roztworu wodorotlenku sodu. Po dokładnym wymieszaniu wprowadzono w ciągu 5 minut w temperaturze 25°C przy energicznym mieszaniu roztwór 2,63 g (0,011 mola) chlorku sebacylu w 50 ml heksanu. W miarę dodawania chlorku powstawała biała gęsta emulsja politioestru. Po całkowitym wkropleniu chlorku kwasowego mieszaninę reakcyjną mieszano jeszcze przez 30 minut. Zawartość kolby wylano do 1 l gorącej wody zakwaszonej 2 ml stężonego kwasu solnego. Otrzymany produkt odsączono, przemyto dwukrotnie wodą i acetonem a następnie wysuszono w suszarce próżniowej w temperaturze 80°C. Otrzymano 3,25 g politioestru o temperaturze topnienia 120–145°C co stanowi 89,2% wydajności teoretycznej. Lepkość zredukowana ($\eta_{\text{zred.}}$) 1% owego roztworu politioestru w czterochloroetanie w temperaturze 25°C wynosi 0,42.

Przykład VII. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie VI z wyjątkiem wprowadzenia dodatkowo 50% teoretycznie niezbędnej ilości wodorotlenku sodu. Otrzymano 2,8 g politioestru o temperaturze topnienia 115–130°C co stanowi 77% wydajności teoretycznej. Lepkość zredukowana ($\eta_{\text{zred.}}$) 1% roztworu politioestru w czterochloroetanie oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 0,50.

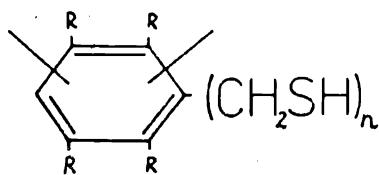
Przykład VIII. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu prowadzono jak w przykładzie VI z wyjątkiem wprowadzenia do środowiska reakcji 5% wagowych chlorku trójetylobenzyloamoniowego w stosunku do użytego merkaptanu. Otrzymano 2,7 g politioestru o temperaturze topnienia 120–135°C co stanowi 74% wydajności teoretycznej. Lepkość zredukowana ($\eta_{\text{zred.}}$) 1% roztworu politioestru w czterochloroetanie oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 0,55.

Przykład IX. 2,2 g (0,01 mola) merkaptanu rozpuszczono w 50 ml benzenu i dodano 2,8 ml (0,02 mola) trójetyloaminy jako akceptora chlorowodoru. Następnie podczas intensywnego mieszania wprowadzono w ciągu 1 minuty roztwór 2,35 g (0,01 mola) chlorku sebacylu rozpuszczonego w 50 ml heksanu. Po całkowitym wkropleniu chlorku kwasowego, mieszanie kontynuowano jeszcze przez 30 minut, po czym całość przelano do 300 ml gorącej wody. Po oziębieniu wydzielony osad odsączono przemyto starannie wrzącym etanolem i wysuszono w suszarce próżniowej w temperaturze 60°C. Otrzymano 3,5 g politioestru o temperaturze topnienia 185–205°C co stanowi 90% wydajności teoretycznej. Lepkość zredukowana ($\eta_{\text{zred.}}$) 0,7% roztworu politioestru w mieszaninie fenol-czterochloroetan w stosunku wagowym 1 : 3 oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 0,253.

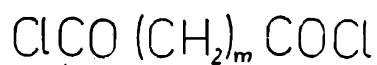
Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania politioestrów przez polikondensację merkaptometylowęgłowodorów z dwuchlorkami kwasowymi w układzie dwufazowym złożonym z fazy organicznej i fazy wodnej w obecności ewentualnie emulgatora, które stanowią alkilosulfoniany sodu lub potasu oraz ewentualnie katalizatora, który stanowi chlorek trójetylobenzyloamoniowy przy użyciu wodorotlenku alkalicznego jako akceptora chlorowodoru, bądź w układzie jednofazowym w rozpuszczalniku zawierającym aminę trzeciorzędową albo bezwodny wodorotlenek lub węglan metalu alkalicznego jako akceptory chlorowodoru, przy czym jako rozpuszczalniki fazy organicznej stosuje się chlorowcopochodne węglowodorów alifatycznych lub węglowodory aromatyczne, z n a m i e n n y t y m, że jako merkaptometylowęgłowodory stosuje się merkaptometylowe pochodne benzenu i jego alkilowe homologii o ogólnym wzorze 1, w którym wszystkie symbole R oznaczają wodór lub trzy symbole R oznaczają wodór a jeden symbol R oznacza alkil taki jak etyl, propyl, izopropyl najlepiej metyl lub dwa symbole R oznaczają wodór a dwa symbole R oznaczają grupy alkilowe wymienione wyżej zwłaszcza metylowe lub jeden

symbol R oznacza wodór zaś trzy symbole R oznaczają grupy alkilowe wymienione wyżej lub wszystkie symbole R oznaczają grupy alkilowe wymienione wyżej a n wynosi 1,5–3 dla związków z przewagą lub równowagą podstawników wodorowych najlepiej dwa, a jako dwuchlorki kwasowe stosuje się alifatyczne dwuchlorki kwasowe o ogólnym wzorze 2 a zwłaszcza dwuchlorek kwasu adypinowego i sebacynowego, gdzie m oznacza 1–10.



Wzór 1



Wzór 2