



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

Int. Cl.³ C07C 69/54
C08F 20/30

Zgłoszono: 83 01 05 (P. 240050)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 83 11 07

Opis patentowy opublikowano: 1987 09 30



Twórcy wynalazku: Anna Wójcik, Jerzy Lewkowski, Zdzisław Suprynowicz

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

Sposób wytwarzania aromatycznych estrów akrylowych i metakrylowych, stosowanych jako monomery w preparatyce polimerów porowatych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania aromatycznych estrów akrylowych i metakrylowych, stosowanych jako monomery do preparatyki polimerów porowatych.

Estry akrylowe i metakrylowe wytwarza się znanymi metodami przez reakcję związków zawierających grupy chlorometylowe z solą kwasu akrylowego lub metakrylowego.

Znane są sposoby otrzymywania tych estrów z pochodnych chlorometylowych związków łańcuchowych, jednopierścieniowych, a także jak to wynika z opisu patentowego PRL nr 78 978 z produktów chlorometylowania związków aromatycznych, zawierających w cząsteczce co najmniej dwa izolowane lub skondensowane pierścienie aromatyczne.

Duże znaczenie dla jakości powstających w ten sposób estrów, a co za tym idzie i polimerów porowatych ma czystość produktów powstałych w reakcji chlorometylowania.

Reakcja chlorometylowania węglowodorów aromatycznych jest skomplikowana, wymaga zastosowania wielu żrących i wysokokorozyjnych substancji, takich jak kwas octowy, fosforowy i solny, paraformaldehyd, a także bardzo często gazowy HCL, czy czterochlorek cynowy.

W wyniku reakcji chlorometylowania związków aromatycznych otrzymuje się zawsze mieszaniny mono i dwuchlorometylopo pochodnych oraz izomerów tych ostatnich. Taką mieszaninę poddaje się więc kilkustopniowemu oczyszczaniu w celu wyodrębnienia odpowiedniej chlorometylopo pochodnej, co w rezultacie prowadzi do niskiej wydajności.

Znana jest reakcja chlorowania monometylopo pochodnych związków aromatycznych takich jak na przykład toluen za pomocą chlorku siarczyny. Przebiega ona pod wpływem inicjatorów polimerizacji wolnorodnikowej, takich jak nadtlenek benzoilu, azobisisobutyronitryl itp. lub pod wpływem promieniowania na generującym wolne rodniki w środowisku reakcji. Chlorowanie przeprowadza się w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika (czterochlorek węgla, chloroform, chlorek etylenu itp.) stosując niewielki, najczęściej 10%-owy nadmiar chlorowanego związku w stosunku do chlorku siarczyny. Reakcja po kilku godzinach (4-5 godzin) prowadzi z dobrą wydajnością do jednochloropochodnej alkilozwiązku, przy czym wydłużenie czasu reakcji i zwiększenie ilości chlorku siarczyny prowadzi również do powstania dwuchloropochodnej danego związku. Żadaną jednochloropochodną wyodrębnia się z mieszaniny poreakcyjnej zwykle na drodze destylacji, gdyż najczęściej chlorowany związek jak i produkt reakcji są cieczami.

Istotą wynalazku jest sposób wytwarzania aromatycznych estrów akrylowych lub metakrylowych przeznaczonych do produkcji polimerów porowatych, charakteryzujący się tym, że metylowe pochodne związków aromatycznych zawierające 2 grupy metylowe i dwa izolowane lub skondensowane pierścienie aromatyczne poddaje się reakcji chlorowania za pomocą chlorku siarkowodoru w rozpuszczalnikach organicznych, nie ulegających chlorowaniu w środowisku reakcji w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika i w obecności inicjatorów polimeryzacji wolnorodnikowej lub przy naświetlaniu mieszaniny reakcyjnej promieniami ultrafioletowymi, po czym tak otrzymane chlorometylowe pochodne poddaje się reakcji z solami kwasu akrylowego lub metakrylowego, prowadzonej w znany sposób.

Chlorowaniu poddaje się metylowe pochodne związków aromatycznych zawierające 2 grupy metylowe w cząsteczce.

Stosuje się takie związki jak 2,3-dwumetylnaftalen, 1,4-dwumetylnaftalen, 1,5-dwumetylnaftalen, 2,6-dwumetylnaftalen, a także metylowe pochodne antracenu, dwufenylu, dwufenylometanu, eteru dwufenylowego lub frakcje techniczne składające się głównie z wymienionych węglowodorów.

Reakcję chlorowania wyżej wymienionych metylowych pochodnych związków aromatycznych przeprowadza się za pomocą chlorku siarkowodoru w rozpuszczalnikach organicznych takich jak czterochlorek węgla, chloroform lub innych rozpuszczalnikach nie ulegających chlorowaniu w środowisku reakcji.

Chlorometylowe pochodne związków aromatycznych otrzymane w reakcji chlorowania metylowych związków poddaje się reakcji z solą sodową lub potasową kwasu akrylowego lub metakrylowego. Po wyodrębnieniu i oczyszczeniu odpowiedniego estru stosuje się go do wytwarzania polimerów porowatych w reakcji heterogenicznej kopolimeryzacji z monomerami winylowymi z udziałem czynników porotwórczych.

Stosowanie wynalazku, a więc wykorzystanie do wytwarzania estrów akrylowych i metakrylowych produktów chlorowania dwumetylowych pochodnych związków aromatycznych daje możliwości otrzymania szeregu nowych związków — metakrylowych pochodnych aromatycznych, których nie można otrzymać, kiedy jako półprodukty stosuje się chlorometylowe pochodne, powstałe w wyniku chlorometylowania związków aromatycznych. I tak na przykład w reakcji chlorometylowania naftalenu otrzymuje się jedynie dwa izomery — 1,4 oraz 1,5-dwu/chlorometylo/naftalen, natomiast takie izomery jak 2,3; 1,7 oraz 2,6-dwu/chlorometylo/naftaleny otrzymać można jedynie poprzez chlorowanie odpowiednich 2,3; 2,6 oraz 2,7-dwumetylnaftalenów.

Przykład I. 30 g 2,6-dwumetylnaftalenu rozpuszcza się w 150 ml czterochlorku węgla z dodatkiem 0,5 g α , α' -azoizobutyronitrylu i ogrzewa do wrzenia jednocześnie wkraplając 41 g chlorku siarkowodoru. Chlorek siarkowodoru wkrapla się w ciągu 2 godzin, a następnie reakcję prowadzi się jeszcze około 10 godzin, po czym mieszaninę poreakcyjną pozostawia się na przeciąg kilku godzin do chłodzenia. Wykrystalizowany osad 2,6-dwu/chlorometylo/naftalen odsącza się i suszy na powietrzu. Otrzymuje się 23 g czystego 2,6-dwu/chlorometylo/naftalenu o temperaturze topnienia 136-138°C. Otrzymany 2,6-dwu/chlorometylo/naftalen poddaje się reakcji estryfikacji przez rozpuszczenie w 150 ml dwumetyloformamidu z dodatkiem 25 g metakrylenu potasowego i 0,1 g hydrochinonu, a następnie miesza się w ciągu 10 minut w temperaturze 145°C. Po oziębieniu mieszaniny poreakcyjnej do temperatury pokojowej, sączy się w celu oddzielenia nieorganicznych produktów reakcji, po czym nadmiar rozpuszczalnika oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 33 g 2,6-dwu/metakryloiloksymetylo/naftalenu, który po krystalizacji z etanolem topi się w temperaturze 78-80°C. Tak otrzymany dwuester w ilości 10 g rozpuszcza się w mieszaninie 40 ml toluenu, 10 ml izooktanu, 10 g metakrylanu metylu i 0,3 g azoizobutyronitrylu, a otrzymany roztwór wlewa się do roztworu polialkoholu winylowego, ogrzanego do temperatury 80°C, jednocześnie mieszając mechanicznie z taką prędkością aby utworzona suspensja tworzyła kropelki o wymiarach 0,1-0,2 mm. Ogrzewanie i mechaniczne mieszanie kontynuuje się w czasie 8 godzin, po czym otrzymany porowaty kopolimer 2,6-dwu/metakryloiloksymetylo/naftalenu i metakrylanu metylu przemywa się gorącą wodą i poddaje ekstrakcji w aparacie Soxhleta z użyciem kolejno acetonu, benzenu i metanolu, a następnie suszy się w suszarce próżniowej w temperaturze 80°C.

Otrzymany kopolimer posiada powierzchnię właściwą $75 \text{ m}^2/\text{g}$ zmierzoną dla frakcji 0,2-0,15 mm.

Przykład II. 18,3 g 4,4'-dwi/metylo/dwufenylu poddano reakcji z 27,44 g chlorku siarczyny sposobem jak w przykładzie I. Otrzymano 12,6 g czystego 4,4'-dwi/chlorometylo/dwufenylu, który w reakcji z 13,6 g metakrylanu potasu w roztworze 100 ml dwumetyloformamidu z dodatkiem 0,5 g hydrochinonu przerobiono na dwueter metakrylowy jak w przykładzie I. Otrzymano 12 g czystego 4,4'-dwi/metakryloiloksymetalo/dwufenylu, który w reakcji z 8 g metakrylanu metylu w obecności mieszaniny porotwórczej przerobiono na porowaty kopolimer jak w przykładzie I. Wytworzony porowaty kopolimer 4,4'-dwi/metakryloiloksymetylo/dwufenylu i metakrylanu metylu po oczyszczeniu i wysuszeniu posiadał powierzchnię właściwą $65 \text{ m}^2/\text{g}$ dla frakcji ziarna 0,2-0,15 mm.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania aromatycznych estrów akrylowych lub metakrylowych przeznaczonych do produkcji polimerów porowatych, **znamienny tym**, że dwumetylowe pochodne związków aromatycznych, zawierające 2 grupy metylowe i dwa izolowane lub skondensowane pierścienie aromatyczne poddaje się reakcji chlorowania za pomocą chlorku siarczyny w rozpuszczalnikach organicznych, nie ulegających chlorowania w środowisku reakcji, w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika oraz w obecności inicjatorów polimeryzacji wolnorodnikowej lub przy naświetlaniu mieszaniny reakcyjnej promieniami ultrafioletowymi, po czym tak otrzymane chlorometylowe pochodne poddaje się reakcji z solami kwasu akrylowego lub metakrylowego, prowadzonej w znany sposób.