

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

75 005

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 10.02.1972 (P. 153406)

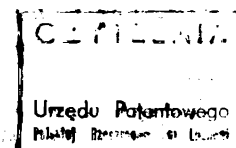
Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 10.10.1975

Kl. 39b⁵,20/32

MKP C08g 20/32



Twórca wynalazku: Engelina Porowska

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Badawczo-Projektowy
Przemysłu Farb i Lakierów, Gli-
wice (Polska)

Sposób wytwarzania nowego poliestroimidu

1
Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowego poliestroimidu posiadającego własności powłokotwórcze i odznaczającego się wysoką odpornością termiczną. W literaturze opisano szereg sposobów wytwarzania poliestroimidów do syntezy których stosowano takie alkohole wielowodorotlenowe jak glikol etylenowy z dodatkiem lub bez dodatku gliceryny, trój-/hydroksyetylo-/izocyjanian, pentaerytryt, 1-3 propandiol, dwu-4, 4-/hydroksyetyloksyfenilo-/2,2-propan, trójmetylopropan, 1,4-dwu/hydroksyetyloksy/-benzen oraz alkohole cykloalifatyczne, takie jak 1,4-dwu/hydroksymetylo/-cykloheksan i 2,2-dwu/4-hydroksy-cykloheksylo/-propan.

Opisano również poliestroimidy otrzymane na drodze kondensacji bezwodnika kwasu trójmelitowego z dwuacetoxyfenolanu i następnie z dwuaminami pierwszorzędnymi.

Celem wynalazku jest zwiększenie rozpuszczalności polimerów estrowoimidowych.

Sposób według wynalazku pozwala na wytwarzanie nowego poliestroimidu o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku 1, gdzie R, — oznacza rodnik lub rodniki fenylene połączone między sobą bezpośrednio lub poprzez grupę metylenową lub alkilenową, ewentualnie podstawione, lub siarkę, lub tlen, lub grupę karbonylową, lub grupę sulfonową.

Sposób według wynalazku polega na tym, że bezwodnik kwasu trójmelitowego i dwuacetoxy-

2
fenoloftaleinę poddaje się reakcji acidolizy w temperaturze 280—290°C w środowisku chlorowanego dwu- lub polifenylu. Uzyskany nowy dwu-bezwodnik reaguje w temperaturze pokojowej w środowisku rozpuszczalnika polarnego z dwuaminą pierwszorzędową tworząc kwas poliamidoestrowy. Kwas poliamidoestrowy w postaci błony pod wpływem ciepła (temperatura 200—240°C) przekształca się w poliestroimid odznaczający się dobrą odpornością termiczną i dobrymi własnościami mechanicznymi. Jako rozpuszczalniki polarne stosuje się N,N-dwumetyloformamid, N,N-dwumetyloacetamid, sulfotlenek dwumetylu, N-metylo-2-pirolidon, m-krezol. Następujące przykłady wyjaśniają bliżej sposób według wynalazku.

15
Przykład 1. Do kolby reakcyjnej zaopatrzonej w mieszadło, termometr oraz odbieralnik Dean-Starka wprowadza się 40 g bezwodnika kwasu trójmelitowego, 42 g dwuacetoxyfenoloftaleiny oraz 150 Santothermu ER-2 (chlorowany polifenyl). (Monsanto Chemicals Limited).

20
Mieszaninę ogrzewa się, uzyskując w temperaturze 220°C klarowną masę reakcyjną. Przy dalszym ogrzewaniu w temperaturze około 250°C zaczyna się wydzielać kwas octowy. Proces acidolizy prowadzi się w temperaturze 280+290°C do momentu zakończenia wydzielania się kwasu octowego, co trwa około 2 godzin. Następnie ochłodzoną masę reakcyjną rozcieńcza się około 600 ml benzyny ekstrakcyjnej.

Osad odsącza się i przemywa dokładnie benzyną, po czym wysuszony surowy produkt rozpuszcza się w bezwodniku kwasu octowego i ogrzewa w temperaturze wrzenia w ciągu 10–15 minut. Roztwór się filtruje i wytrąca produktu reakcji metanolem. Osad się odsącza, przemywa dokładnie metanolem i suszy. Oczyszczony w ten sposób produkt topi się w temperaturze 220–235°C i rozkłada w 300–310°C.

Przykład II. 40 g bezwodnika kwasu trójmelitowego, 42 g dwuacetyksyfenoloftaleiny i 150 g. Clophenu A 60 (chlorowany dwufenyl). (Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft) ogrzewa się przy ciągłym mieszaniu.

W temperaturze 250°C zaczyna się wydzielać kwas octowy, który odprowadza się za pomocą odbieralnika Dean-Stark'a. Reakcję prowadzi się przy ciągłym mieszaniu w temperaturze 280–290°C do momentu zakończenia wydzielania się kwasu octowego.

Następnie ochłodzoną masę reakcyjną traktuje się n-heptanem w ilości około 500 ml. Osad się odsącza przemywa n-heptanem, a następnie eterem etylowym. Wysuszony osad rozpuszcza się w bezwodniku kwasu octowego i ogrzewa w temperaturze wrzenia bezwodnika w ciągu około 15 minut. Roztwór się filtruje a produkt reakcji wytrąca się eterem etylowym.

Wytrącony osad odsącza się, przemywa eterem i suszy. Otrzymany produkt rozkłada się w temperaturze 300–310°C.

Przykład III. Dwubezwodnik dwuetrowy otrzymany według przykładu I i II poddaje się kondensacji z dwuaminą pierwszorzędową.

W tym celu 50 g dwumetyloformamidu i 1,78 g dwuaminodwufenylometanu wprowadza się do kolby i miesza do otrzymania przezroczystego roz-

tworu przy ciągłym przepływie azotu. Następnie dodaje się 6 g dwubezwodnika kwasu dwutrójmelitofenoloftaleinowego. Kondensację prowadzi się w temperaturze pokojowej, stosując chłodzenie zewnętrzne. Proces prowadzi się do momentu, gdy produkt kondensacji tworzy przezroczystą, jednolitą błonę na płytce szklanej.

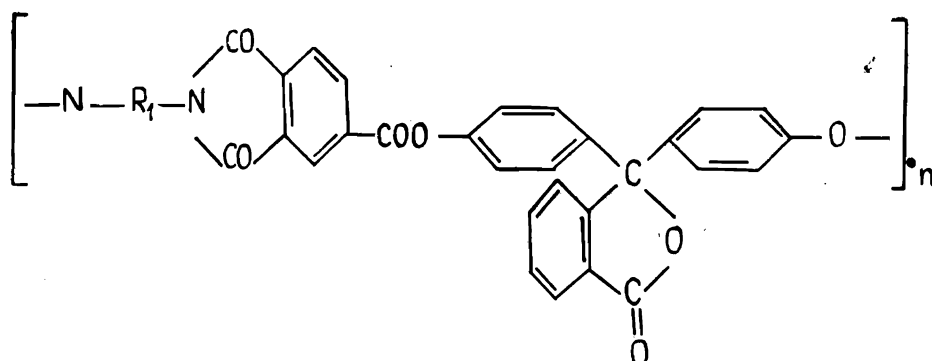
Uzyskany roztwór kwasu poliestroimidowego nanosi się na płytki metalowe i wygrzewa w temperaturze 100°C przez 1 godzinę i następnie w temperaturze 220°C w ciągu 4 godzin.

Uzyskuje się twarde przezroczyste powłoki o dobrej przyczepności do podłoża.

Powstałe przy wygrzewaniu powłoki poliestroimidowe odznaczają się wysoką odpornością termiczną. Degradacja termiczna polimeru następuje w temperaturze 365°C. Widmo polimeru w podczerwieni cechują pasma absorpcyjne charakterystyczne dla grup i pierścieni imidowych. Są to pasma w położeniu 725 cm⁻¹, 1373 cm⁻¹, 1711 cm⁻¹ i 1767 cm⁻¹.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nowego poliestroimidu o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza rodnik lub rodniki fenyłowe połączone między sobą bezpośrednio lub poprzez grupę metylenową lub alkilenową ewentualnie podstawione, lub siarkę, lub tlen, lub grupę karbonylową, lub grupę sulfonylową, **znamienny tym**, że poddaje się reakcji w temperaturze od 250°C do 290°C bezwodnik kwasu trójmelitowego oraz dwuacetyksyfenoloftaleinę, a następnie produkt reakcji poddaje się działaniu dwuaminy aromatycznej w temperaturze od 20°C do 50°C w środowisku rozpuszczalnika polarnego.



Wzór 1