

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

106956

Patent dodatkowy

do patentu _____

Zgłoszono: 21.04.78 (P.206333)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 26.03.79

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1981

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.³ C07C 69/34,
C07C 69/76//
C08G 63/12

Twórcy wynalazku: Jerzy Arct, Marian Dul, Aleksy Pasternak,
Janina Rulińska

Uprawniony z patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób otrzymywania nowych zmiękczaczy poliestrowych

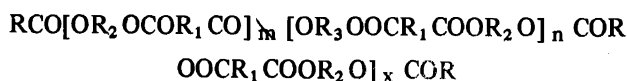
Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania dotychczas nieznanych zmiękczaczy poliestrowych o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza prosty lub rozgałęziony rodnik alifatyczny o 6–10 atomach węgla pochodzący od alkoholu jednowodorotlenowego, R₁ – prosty lub rozgałęziony rodnik alifatyczny lub aromatyczny o 2–10 atomach węgla pochodzący od kwasu dwuzasadowego względnie mieszaniny kwasów, R₂ – prosty lub rozgałęziony rodnik alifatyczny o 2–6 atomach węgla pochodzący od alkoholu dwuwodorotlenowego, R₃ – prosty lub rozgałęziony rodnik czynnika sieciującego o 3–6 atomach węgla pochodzący od alkoholu trójwodorotlenowego względnie czterowodorotlenowego, zaś wskaźniki m, n, i x oznaczają statystyczną zawartość poszczególnych merów w cząsteczce zmiękczacza i wynoszą m + x = 0–6, n = 1÷4.

Dotychczas nie jest znany sposób otrzymywania zmiękczaczy poliestrowych o ogólnym wzorze 1.

Znany jest natomiast z opisu polskiego patentu Nr 48969 sposób otrzymywania liniowych zmiękczaczy poliestrowych w reakcji kwasów dwuzasadowych oraz alkoholi dwuwodorotlenowych w obecności alkoholi albo kwasów tłuszczowych dla zablokowania polarnych grup karboksylowych względnie hydroksylowych metodą dwustadialną w obecności kwasów siarkowego, benzenosulfonowego względnie toluenosulfonowego jako katalizatorów reakcji oraz węglowodorów aromatycznych (benzen, toluen, ksyleny) jako czynników azeotropujących wodę reakcyjną.

Zasadniczą niedogodnością tego sposobu otrzymywania zmiękczaczy poliestrowych jest konieczność stosowania stosunkowo dużych ilości kwaśnych katalizatorów, co powoduje konieczność prowadzenia dodatkowej operacji zobojętniania produktu po pierwszym stadium reakcji estryfikacji. Ponadto stosowanie obojętnego czynnika azeotropującego niepotrzebnie rozcieńcza układ oraz wymaga dodatkowo jego destylacji, jak również stwarza zagrożenie pożarowe.

Znany jest również z opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3.331.802 sposób otrzymywania zmiękczaczy poliestrowych o budowie rozgałęzionej, o ogólnym wzorze:



polegający na estryfikacji kwasów dwuzasadowych, alkoholi dwuwodorotlenowych, alkoholi trójwodorotleno-

wych oraz kwasów jednozasadowych, przy czym reakcję estryfikacji prowadzi się w temperaturze 150–250°C w czasie 15–20 godzin pod normalnym i zmniejszonym do 5 mmHg ciśnieniem.

Zasadniczą niedogodnością tego sposobu otrzymywania zmiękczaczy poliestrowych – wynikającą z użycia do zakończenia łańcuchów poliestrowych kwasów jednozasadowych – jest konieczność stosowania wysokiej temperatury dla zapewnienia otrzymywania produktu o odpowiednich właściwościach przetwórczych. Ponadto długie ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej w wysokiej temperaturze prowadzi do powstawania reakcji ubocznych powodujących ciemnienie produktu, co eliminuje jego zastosowanie do otrzymywania plastyfikatów w jasnych kolorach. Dalszą niedogodnością jest to, że tego typu zmiękczacze poliestrowe są produktami stałymi, co stanowi utrudnienie w ich stosowaniu.

Istota wynalazku polega na tym, że 1 część molową alifatycznego lub aromatycznego kwasu dwuzasadowego o 2–10 atomach węgla w cząsteczce względnie ich mieszaniny estryfikuje się z 0–0,9 części molowej alkoholu dwuwodorotlenowego o 2–6 atomach węgla w cząsteczce, 0,03–0,6 części molowej czynnika sieciującego w postaci alkoholu trójwodorotlenowego lub czterowodorotlenowego o 3–6 atomach węgla oraz 0,4–1,5 części molowej alkoholu jednowodorotlenowego o 6–10 atomach węgla w obecności 0,01–0,005 części wagowej kwasów Levisa jako katalizatorów, a najlepiej chlorku cynawego, w temperaturze 130–200°C, początkowo pod normalnym ciśnieniem, a następnie pod zmniejszonym ciśnieniem 100–5 mmHg aż do całkowitego przereagowania substratów. Sumaryczna ilość alkoholu dwuwodorotlenowego i alkoholu trójwodorotlenowego lub czterowodorotlenowego jest zawsze niższa niż wymaga tego równanie stechiometryczne.

Zasadniczą korzyścią wynikającą ze stosowania sposobu według wynalazku jest otrzymywanie nowych zmiękczaczy poliestrowych o budowie rozgałęzionej, przy czym proces estryfikacji prowadzony jest metodą jednostopniową. Użycie śladowych ilości katalizatorów eliminuje konieczność prowadzenia dodatkowej operacji zobojętniania. Użyty alkohol jednowodorotlenowy o 6–10 atomach węgla spełnia równocześnie rolę czynnika azeotropującego wodę reakcyjną, co eliminuje konieczność stosowania obojętnego i palnego czynnika azeotropującego oraz znacznie zwiększa szybkość reakcji, a tym samym powoduje obniżenie końcowej temperatury reakcji z około 250°C do około 200°C i czasu prowadzenia reakcji z około 20 godzin do około 10 godzin. Zapobiega to również zachodzeniu reakcji ubocznych przez co polepsza jakość otrzymanego zmiękczacza. Ponadto otrzymywane sposobem według wynalazku zmiękczacze poliestrowe są substancjami ciekłymi co w znacznym stopniu ułatwia ich stosowanie.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

Przykład I. W czterosztynej kolbie o pojemności 0,5 l, ogrzewanej elektrycznie oraz zaopatrzonej w mieszało z uszczelnieniem hydraulicznym, termometr, nasadkę Deana-Starka i chłodnicę zwrotną, umieszcza się 73,1 g (0,5 mola) kwasu adypinowego, 74 g (0,5 mola) bezwodnika kwasu ftalowego, 10,1 g (0,11 mola) gliceryny i 130 g (1 mol) 2-etyloheksanolu. Po stopieniu substratów stałych dodaje się 0,33 g chlorku cynawego, włącza mieszanie i ogrzewa mieszaninę reakcyjną do temperatury 120–140°C odbierając w czasie około 2 godzin wodę reakcyjną. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 39,7 g (0,64 mola) glikolu etylowego i proces prowadzi się dalej podnosząc stopniowo temperaturę do około 200°C i odbiera wodę reakcyjną do chwili gdy wartość liczby kwasowej spada poniżej 5, a liczby hydroksylowej poniżej 120. Otrzymany produkt poddaje się następnie destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem odbierając pozostałą wodę, 2-etyloheksanol, glikol etylenowy oraz niskocząsteczkowe poliestry do chwili, gdy wartość liczby kwasowej wynosi poniżej 1, a liczby hydroksylowej poniżej 20. Otrzymuje się 269 g zmiękczacza poliestrowego o liczbie kwasowej 0,57 mg·KOH/g i liczbie hydroksylowej 16 mg KOH/g.

Przykład II. W czterosztynej kolbie jak w przykładzie I umieszcza się 148,1 g (1 mol) bezwodnika kwasu ftalowego, 39,8 g (0,432 mola) gliceryny i 66,3 g (0,65 mola) heksanolu. Po stopieniu bezwodnika ftalowego dodaje się 1,45 g chlorku cynawego, włącza mieszanie i ogrzewa mieszaninę reakcyjną do temperatury 120–160°C odbierając w czasie 2 godzin wodę reakcyjną. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się ponownie 66,3 g (0,65 mola) heksanolu i proces prowadzi dalej podnosząc stopniowo temperaturę do 200°C i odbiera wodę reakcyjną do chwili, gdy wartość liczby kwasowej spada poniżej 5, a liczby hydroksylowej poniżej 120. Otrzymany produkt poddaje się następnie destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem odbierając wodę, heksanol oraz niskocząsteczkowe poliestry do chwili, gdy wartość liczby kwasowej wynosi poniżej 1, a liczby hydroksylowej poniżej 20.

Przykład III. W czterosztynej kolbie jak w przykładzie I umieszcza się 202,2 g (1 mol) kwasu sebacynowego, 51,4 g (0,825 mola) glikolu etylenowego, 4,6 g (0,05 mola) gliceryny, 156,3 g (1,2 mola) 2-etyloheksanolu i 0,5 g chlorku cynawego, po czym reakcję prowadzi się jak w przykładzie I. Otrzymuje się produkt o liczbie kwasowej 0,5 mg KOH/g i liczbie hydroksylowej 15 mg KOH/g.

Przykład IV. W czterosztynej kolbie jak w przykładzie I umieszcza się 90 g (1 mol) kwasu szczawio-

wego, 64,3 g (0,52 mola) glikolu sześciometylenowego, 17,0 g (0,185 mola) gliceryny, 95 g (0,8 mola) alkoholu decylowego i 0,5 g chlorku cynawego, po czym reakcję prowadzi się jak w przykładzie I.

Przykład V. W czteroszyjnej kolbie jak w przykładzie I umieszcza się 73,1 g (0,5 mola) kwasu adypinowego, 74 g (0,5 mola) bezwodnika kwasu ftalowego, 14,3 g (0,107 mola) heksantriolu-1,2,3, 130 g (1 mol) 2-etyloheksanolu, 39,7 (0,64 mola) glikolu etylenowego i 0,5 g chlorku cynawego, po czym reakcję prowadzi się jak w przykładzie I.

Przykład VI. W czteroszyjnej kolbie jak w przykładzie I umieszcza się 202,2 g (1 mol) kwasu sebacynowego, 51,4 g (0,825 mola) glikolu etylenowego, 5,1 g (0,04 mola) pentaerytrytu, 156,3 g (1,2 mola) 2-etyloheksanolu i 0,5 g chlorku cynawego, po czym reakcję prowadzi się jak w przykładzie I.

Przykład VII. W czteroszyjnej kolbie jak w przykładzie I umieszcza się 74 g (0,5 mola) bezwodnika kwasu ftalowego, 73,1 g (0,5 mola) kwasu adypinowego, 3,1 g (0,05 mola) glikolu etylenowego, 55,2 g (0,6 mola) gliceryny i 130 g (1 mol) alkoholu oktylowego i 1,6 g bezwodnego chlorku cynawego, po czym reakcję prowadzi się jak w przykładzie I.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania nowych zmiękczaczy poliestrowych o ogólnym wzorze podanym na rysunku, w którym R oznacza prosty lub rozgałęziony rodnik alifatyczny o 6–10 atomach węgla pochodzący od alkoholu jednowodorotlenowego, R₁ – prosty lub rozgałęziony rodnik alifatyczny lub aromatyczny o 2–10 atomach węgla pochodzący od kwasu dwuzasadowego względnie mieszaniny kwasów, R₂ – prosty lub rozgałęziony rodnik alifatyczny o 2–6 atomach węgla pochodzący od alkoholu dwuwodorotlenowego, R₃ – prosty lub rozgałęziony rodnik czynnika sieciującego o 3–6 atomach węgla pochodzący od alkoholu trójwodorotlenowego względnie czterowodorotlenowego, zaś m, n i x oznaczają statystyczną zawartość poszczególnych merów w cząsteczce zmiękczacza i wynoszą m + x = 0–6, n = 1, ÷ 4, polegający na reakcji estryfikacji kwasów dwuzasadowych z alkoholami dwuwodorotlenowymi w obecności alkoholi jednowodorotlenowych, z n a m i e n n y t y m, że 1 część molową alifatycznego lub aromatycznego kwasu dwuzasadowego o 2–10 atomach węgla w cząsteczce względnie ich mieszaniny estryfikuje się z 0–0,9 części molowej alkoholu dwuwodorotlenowego o 2–6 atomach węgla w cząsteczce, 0,03–0,6 części molowej czynnika sieciującego w postaci alkoholu trójwodorotlenowego lub czterowodorotlenowego o 3–6 atomach węgla oraz 0,4–1,5 części molowej alkoholu jednowodorotlenowego o 6–10 atomach węgla w obecności 0,001–0,005 części wagowej kwasów Levisa jako katalizatora, a najlepiej chlorku cynawego, w temperaturze 130–200°C, początkowo pod normalnym ciśnieniem, a następnie pod zmniejszonym ciśnieniem 100–5 mmHg aż do całkowitego przereagowania substratów.

