

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

138 080

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 83 08 23 (P: 243516)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 85 02 27

Opis patentowy opublikowano: 1987 10 31

Int. Cl.⁴ C08G 75/26

Twórcy wynalazku:

Wawrzyniec Podkościelny, Anna Kultys

Uprawniony z patentu:

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
Lublin (Polska)

SPOSÓB OTRZYMYWANIA POLITIOESTRÓW

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania politioestrów przez polikondensację dwumerkaptanów z dwuchlorkami kwasowymi. Produkty te dzięki dużej odporności termicznej i bardzo dobrej chemoodporności są szczególnie przydatne jako modyfikatory handlowych żywic poliestrowych, zwiększając ich przyczepność. Znane sposoby otrzymywania politioestrów polegają na polikondensacji: alifatycznych dwumerkaptanów z alifatycznymi i/lub aromatycznymi dwuchlorkami kwasowymi, alifatyczno-aromatycznych dwumerkaptanów z alifatycznymi lub aromatycznymi dwuchlorkami kwasowymi, albo na polikondensacji merkaptanów aromatycznych, których grupy tiolowe są bezpośrednio związane z pierścieniem aromatycznym, z alifatycznymi lub aromatycznymi dwuchlorkami kwasowymi. Polikondensację prowadzi się w stopie lub rozpuszczalniku w obecności pirydyny jako akceptora chlorowodoru. Tymi drogami otrzymuje się produkty o małej odporności termicznej. Względnie dobrą wydajność reakcji i stosunkowo wysoką odporność termiczną zapewnia prowadzenie polikondensacji na granicy rozdziału faz przy zastosowaniu wodorotlenku alkalicznego jako akceptora chlorowodoru. Znanym, najbardziej zbliżonym jest sposób otrzymywania politioestrów, podany w opisach patentowych 93 556 i 112 357.

W przytoczonym sposobie jako merkaptany do otrzymywania politioestrów stosuje się merkaptometylowe lub merkaptanowe pochodne węglowodorów aromatycznych, w których pierścienie benzenowe izolowane są mostkiem, stanowiącym heteroatom, na przykład tlen lub grupami takimi jak $-CO-$, $-CH_2-$, itp.

Polikondensacje znanych z przytoczonych wyżej opisów połączeń prowadzi się na granicy rozdziału faz lub w układzie jednofazowym. W przypadku polikondensacji na granicy rozdziału faz proces prowadzi się przez wkroplenie roztworu dwuchloru kwasowego w rozpuszczalniku organicznym do mieszaniny dwufazowej roztworu merkaptanu w rozpuszczalniku również organicznym i wodorotlenku metalu alkalicznego w wodzie. W przypadku układów jednofazowych reakcję polikondensacji prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym, zawierającym aminę III-rzędową.

Istotą wynalazku jest sposób otrzymywania politioestrów przez polikondensację dwuchlorów kwasowych z merkaptanami w układzie dwufazowym, złożonym z fazy organicznej i fazy wodnej na granicy rozdziału faz w obecności wodorotlenków alkalicznych jako akceptorów chlorowodoru oraz ko-

rzystnie w obecności emulgatora, który stanowi alkilosulfonian oraz w obecności katalizatora, który stanowi trójetylobenzyloamina, lub w układzie jednofazowym w rozpuszczalniku zawierającym aminę trzeciorzędową lub heterocykliczną albo bezwodne wodorotlenki lub węglany alkaliczne jako akceptory chlorowodoru, charakteryzujący się tym, że jako merkaptany stosuje się merkaptopochodne benzofenonu o ogólnym wzorze 1, w którym n wynosi 1,5-3, najlepiej 2, w postaci czystych indywidualów lub ich mieszanin, a jako dwuchlorki kwasowe stosuje się izomeryczne chlorki ftaloilowe lub alifatyczne dwuchlorki kwasowe o ogólnym wzorze 2, w którym m wynosi 1-12, przy czym na 1 mol merkaptozwiązku stosuje się 2-4 mole wodorotlenku alkalicznego i 1-1,5 mola dwuchlorku kwasowego:

Charakterystyczne jest również to, że jako emulgator stosuje się korzystnie alkilosulfonian w ilości wagowej najlepiej 1% w stosunku do merkaptozwiązku, a jako katalizator, sól amoniową, korzystnie trójetylobenzyloaminę w ilości wagowej najlepiej 1% w stosunku do merkaptozwiązku, a jako katalizator, sól amoniową, korzystnie trójetylobenzyloaminę w ilości do 5% wagowych w stosunku do merkaptanu. Proces należy prowadzić w temperaturze 5-50°C najlepiej 6-25°C w obecności wodorotlenków metali alkalicznych jako akceptorów chlorowodoru przy dodatku katalizatora lub bez jego użycia podczas energicznego mieszania około 1600 obr/min korzystnie przy niewielkim nadmiarze chlorku kwasowego.

Polikondensację w sposobie otrzymywania politioestrów według wynalazku przeprowadza się przez rozpuszczenie dwumerkaptobenzofenonu w rozpuszczalniku organicznym i dodanie stechiometrycznie niezbędnej lub większej ilości wodorotlenku alkalicznego rozpuszczonego w wodzie oraz ewentualnie wprowadzenie emulgatora i katalizatora, a następnie po dokładnym wymieszaniu przez wkroplenie małymi porcjami dwuchlorku kwasowego w czasie 1-25 minut, najlepiej 2-5 minut. Wydzielony podczas reakcji produkt odsącza się, przemywa acetonem lub etanolem, gorącą wodą i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 60°C do stałej wagi. Jako rozpuszczalniki dwumerkaptobenzofenonu mogą być używane halogenki alkilowe, jak chloroform, czterochlorek węgla, chlorek metylenu, chlorek etylenu, węglowodory aromatyczne jak benzen, toluen, ksylen oraz chlorowane węglowodory aromatyczne jak chlorobenzen lub o-dwuchlorobenzen. Jako akceptorów chlorowodoru można użyć wodorotlenków lub węglanów metali alkalicznych, a także amin III-rzędowych, jednakże użycie wodorotlenku sodu jest najdogodniejsze.

W metodzie według wynalazku, substraty należy użyć w takich ilościach aby na 1 mol merkaptozwiązku przypadały 2-4 mole wodorotlenku alkalicznego i 1-1,5 mola chlorku kwasowego. Jako katalizator stosuje się sól amoniową, korzystnie trójetylobenzyloaminę w ilości 5% wagowych w stosunku do merkaptanu. Proces polikondensacji można prowadzić również w układzie jednofazowym, przy użyciu rozpuszczalników organicznych nie reagujących z merkaptanem i chlorkami kwasowymi, stosując III-rzędowe lub heterocykliczne aminy lub też bezwodne wodorotlenki metali alkalicznych jako akceptory chlorowodoru. Otrzymuje się przy tym nie lepsze rezultaty, niż przy polikondensacji na granicy rozdziału faz, która w praktyce jest wygodniejszym sposobem polikondensacji. Sposób otrzymywania politioestrów według wynalazku jest dalej szczegółowo wyjaśniony na przykładach.

P r z y k ł a d I: 2,46 g (0,01 mola) 4,4'-dwumerkaptobenzozofenonu o temperaturze topnienia 179-181°C rozpuszczono w 50 ml benzenu i dodano roztwór wodorotlenku sodu (0,8 g) w 20 ml wody). Po dokładnym wymieszaniu wprowadzono w temperaturze 25°C przy energicznym mieszaniu (1600 obr/min) roztwór 1,83 g (0,01 mola) chlorku adypilu w 50 ml heksanu podczas 2 minut. W miarę dodawania chlorku kwasowego wydzielał się bezpostaciowy osad politioestru. Po całkowitym wprowadzeniu chlorku kwasowego mieszanie kontynuowano przez 15 minut. Wydzielony produkt odsączono, przemyto acetonem, a następnie gorącą wodą i wysuszono w suszarce próżniowej w temperaturze 60°C do stałej wagi. Otrzymano 2,40 g politioestru, co stanowi 67,4% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 190-200°C. Lepkość zredukowana (0,7%-owego roztworu politioestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku 1:3 oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 1,28.

P r z y k ł a d II: Reakcję polikondensacji i wyodrębnienie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie I, z wyjątkiem użycia zamiast 0,8 g wodorotlenku sodu, 1,6 g wodorotlenku sodu. Otrzymano 2,25 g politioestru, co stanowi 63,2% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 215-230°C. Lepkość zredukowana (0,7%-wego roztworu politioestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku 1:3 oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 1,58.

P r z y k ł a d III. Reakcję polikondensacji i wyodrębnienie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie I, z wyjątkiem użycia zamiast 0,8 g wodorotlenku sodu i jednoczesnego wprowadzenia chlorku trójetylobenzyloamoniowego jako katalizatora w ilości 5% wagowych w stosunku do dwutiolu. Otrzymano 2,23 g politioestru, co stanowi 62,4% wydajności teoretycznej, o temperaturze topnienia w zakresie 215-230°C. Lepkość zredukowana 0,7%-wego roztworu politioestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku 1:3 oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 1,36.

P r z y k ł a d IV. Reakcję polikondensacji i wyodrębnienie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów, jak w przykładzie III, z wyjątkiem temperatury procesu, którą obniżono do 6°C. Otrzymano 2,67 g politioestru, co stanowi 75,0% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 215-230°C. Lepkość zredukowana 0,7%-wego roztworu politioestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku 1:3 oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 1,79.

P r z y k ł a d V. 2,46 g (0,01 mola) 4,4-dwumerkaptobenzofenonu o temperaturze topnienia 179-181°C rozpuszczono w 50 ml benzenu i dodano roztwór wodorotlenku sodu (0,8 g w 50 ml wody). Po dokładnym wymieszaniu wprowadzono w temperaturze 25°C przy energicznym mieszaniu (1600 obr/min) roztwór 2,30 g (0,011 mola) chlorku sebacylu w 50 ml heksamu podczas 2 minut. W miarę dodawania chlorku kwasowego wydzielał się bezpostaciowy osad politioestru. Po całkowitym wprowadzeniu chlorku kwasowego mieszanie kontynuowano przez 15 minut. Wydzielony produkt odsączono, przemyto starannie acetonem, a następnie gorącą wodą i wysuszono w suszarce próżniowej w temperaturze 60°C do stałej wagi. Otrzymano 3,30 g politioestru, co stanowi 82,5% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 135-150°C. Lepkość zredukowana 0,7%-wego roztworu politioestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku 1:3 oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 1,14.

P r z y k ł a d VI. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów, jak w przykładzie V, z wyjątkiem użycia zamiast 0,8 g wodorotlenku sodu 1,6 g wodorotlenku sodu. Otrzymano 2,90 g politioestru co stanowi 70,4% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 125-140°C. Lepkość zredukowana 0,7%-wego roztworu politioestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku 1:3 oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 0,83.

P r z y k ł a d VII. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie V, z wyjątkiem wprowadzenia chlorku trójetylobenzyloamoniowego jako katalizatora w ilości 5% wagowych w stosunku do dwutiolu. Otrzymano 4 g politioestru co wynosi 97,1% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 130-175°C. Lepkość zredukowana 0,7%-wego roztworu politioestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku 1:3 oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 2,28.

P r z y k ł a d VIII. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie V, z wyjątkiem temperatury procesu, którą obniżono do około 15°C, przy jednoczesnym wprowadzeniu chlorku trójetylobenzyloamoniowego jako katalizatora w ilości 5% wagowych w stosunku do dwutiolu. Otrzymano 4,05 g politioestru, co stanowi 98,3% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 130-195°C. Lepkość zredukowana 0,7%-wego roztworu politioestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku 1:3 oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 2,48.

P r z y k ł a d IX. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów, jak w przykładzie VIII z wyjątkiem użycia zamiast sebacylu, chlorku suberylu. Otrzymano 3,35 g politioestru, co stanowi 82,2% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 165-190°C. Lepkość zredukowana 0,7%-wego roztworu politioestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku 1:3 oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 1,60.

P r z y k ł a d X. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów, jak w przykładzie VIII, z wyjątkiem użycia zamiast chlorku sebacylu, chlorku suberylu oraz użycia zamiast 0,8 g wodorotlenku sodu, 1,6 g wodorotlenku sodu. Otrzymano 3,42 g politioestru, co stanowi 89,1% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 165-195°C. Lepkość zredukowana 0,7%-wego roztworu politioestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku 1:3 oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 2,36.

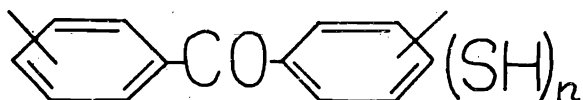
P r z y k ł a d XI: 2,46 (0,01 mola) 4,4-dwumerkaptobenzefenonu o temperaturze topnienia 179-181°C rozpuszczono w 50 ml benzenu i dodano roztwór wodorotlenku sodu (0,8 g w 100 ml wody) oraz 0,05 g emulgatora (Mersolar). Po dokładnym wymieszaniu wprowadzono w temperaturze 25°C przy energicznym mieszaniu (1600 obr/min) roztwór 2,03 g (0,01 mola) chlorku izoftaloilu w 50 ml benzenu podczas 2 minut. W miarę dodawania chlorku kwasowego wydzielał się bezpostaciowy osad politioestru. Po całkowitym wprowadzeniu chlorku kwasowego mieszanie kontynuowano przez 15 minut. Wydzielony produkt odsączono, przemyto starannie acetonem, a następnie gorącą wodą i wysuszono w suszarce próżniowej, w temperaturze 60°C do stałej wagi. Otrzymano 3,55 g politioestru, co stanowi 94,6 wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 300-315°C. Lepkość zredukowana nie została oznaczona z powodu trudnej rozpuszczalności politioestrów.

P r z y k ł a d XII: Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów, jak w przykładzie XI, z wyjątkiem użycia zamiast chlorku izoftaloilu, chlorku tereftaloilu. Otrzymano 3,45 g politioestru, co stanowi 91,7% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia powyżej 350°C. Lepkości zredukowanej nie oznaczono z powodu trudnej rozpuszczalności politioestru.

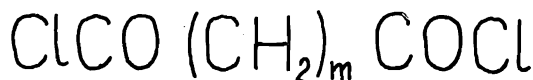
P r z y k ł a d XIII: Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów, jak w przykładzie XI, z wyjątkiem użycia zamiast chlorku izoftaloilu chlorku ftaloilu. Otrzymano 3,40 g politioestru, co stanowi 90,4% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 250-270°C. Lepkość zredukowana 0,7%-wego roztworu politioestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku 1:3 oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 1,46.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób otrzymywania politioestrów przez polikondensację dwuchlorków kwasowych z merkaptanami w układzie dwufazowym, złożonym z fazy organicznej i fazy wodnej na granicy rozdziału faz w obecności wodorotlenków alkalicznych jako akceptorów chlorowodoru oraz korzystnie w obecności emulgatora, alkilosulfonianu oraz w obecności katalizatora, trójetylobenzyloaminy, lub w układzie jednofazowym w rozpuszczalniku zawierającym aminę trzeciorzędową lub heterocykliczną albo bezwodne wodorotlenki lub węglany alkaliczne jako akceptory chlorowodoru, z n a m i e n n y t y m, że jako merkaptany stosuje się merkaptopochodne benzofenonu o ogólnym wzorze 1, w którym n wynosi 1,5-3, najlepiej 2, w postaci czystych indywiduów lub ich mieszanin, a jako dwuchlorki kwasowe stosuje się izomeryczne chlorki ftaloilowe lub alifatyczne dwuchlorki kwasowe o ogólnym wzorze 2, w którym m wynosi 1-12, przy czym na 1 mol merkaptozwiązku stosuje się 2-4 mole wodorotlenku alkalicznego i 1-1,5 mola dwuchlorku kwasowego, a jako emulgator stosuje się korzystnie alkilosulfonian w ilości wagowej najlepiej 1% w stosunku do merkaptozwiązku, a jako katalizator, sól amoniową, korzystnie trójetylobenzyloaminę w ilości do 5% wagowych w stosunku do merkaptanu.



Wzór 1



Wzór 2