



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 01.07.78 (P. 208 104)

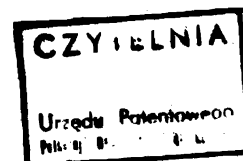
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 24.03.80

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1982

Int. Cl.²

C08G 63/40



Twórcy wynalazku: Wawrzyniec Podkościelny, Danuta Wdowicka

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

Sposób otrzymywania poliestrów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania poliestrów przez polikondensację dwuchlorków kwasowych z dwuhydroksydwufenyloctenkiem. Produkty te dzięki dużej odporności termicznej i chemicznej, dużej przyczepności do metali oraz dużej wytrzymałości mechanicznej i dobrym własnościom dielektrycznym mogą znaleźć zastosowanie w elektrotechnice.

Znany jest ciśnieniowy sposób otrzymywania poliesteru (opis patentowy St. Zjedn. Am. 3 524 833) pochodnego dwuhydroksydwufenyloctenku z chlorkiem izoftaloilu przez polikondensację w roztworze bezwodnego fluorowodoru wobec trójfluorku boru w temperaturze 100°C w czasie 2 godzin. Produkt reakcji wyodrębniano przez neutralizację octanem sodu, odsączenie wydzielonego osadu, oczyszczenie od zanieczyszczeń przez kilkakrotną ekstrakcję chlorkiem metylenu lub dwumetyloformamidem. Otrzymany poliester z około 60% wydajnością przedstawia brązowy proszek o lepkości zredukowanej 0,27 oznaczonej w 0,5% roztworze poliesteru z dwumetyloformamidzie w temperaturze 30°C.

Inny sposób opisany w Journal Polymer Science (Part. A-1 7(12) str. 3413 (1969 r.) polega na otrzymywaniu tego poliesteru z dwuhydroksydwufenyloctenku i chlorku izoftaloilu na drodze polikondensacji na granicy faz woda/chloroform. Brak jest jednak informacji o warunkach prowadzenia procesu, jak również informacji o-

2

nośnie stosowania lub niestosowania akceptora chlorowodoru.

Badano jedynie wartości lepkości zredukowanej oznaczanej w m-krezolu wynoszące 0,42, 0,62 i 1,45 co wskazuje, że poliester otrzymano w różnych warunkach. Brak jest natomiast informacji o polikondensacji prowadzącej do otrzymywania poliestrów z dwuhydroksydwufenyloctenku i innych dwuchlorków kwasowych. Pierwszy ze znanych sposobów stosujący jako medium reakcji fluorowódor oraz wysoką temperaturę około 100°C jest niedogodny i nie zapewnia otrzymywania produktu z dobrą wydajnością i o korzystnych własnościach mechanicznych. Na uwagę zasługuje jedynie drugi z wymienionych sposobów lecz też nie zapewnia najlepszych własności otrzymanych poliestrów.

Sposób według wynalazku eliminuje dotychczasowe niedogodności pozwalające otrzymać nowe poliestry z niemal 100% wydajnością i o bardziej korzystnych własnościach fizykochemicznych (lepkość zredukowana około 2,4).

Proces otrzymywania poliestrów pochodnych dwuhydroksydwufenyloctenku według wynalazku polega na polikondensacji, najlepiej na granicy rozdziału faz 4,4'-dwuhydroksydwufenyloctenku w układzie dwufazowym złożonym z fazy organicznej i fazy wodnej z chlorkami ftaloilowymi zwłaszcza izoftaloilu lub alifatycznymi dwuchlorkami kwasowymi o ogólnym wzorze $\text{ClCO}(\text{CH}_2)_n\text{COCl}$,

w którym n wynosi 1–10, zwłaszcza adypilu i sebacylu.

Otrzymywanie poliestru według wynalazku polega na polikondensacji opisanych produktów wyjściowych, najlepiej na granicy rozdziału faz, w układzie dwufazowym złożonym z fazy organicznej i wodnej, w temperaturze 5–60°C, najlepiej 15–25°C korzystnie w obecności wodorotlenków metali alkalicznych jako akceptorów chlorowodoru i korzystnie przy dodatku katalizatora, podczas energicznego mieszania około 1700 obr/min najlepiej przy niewielkim nadmiarze chlorku kwasowego i korzystnie w obecności chlorków metali alkalicznych. Polikondensację w sposobie otrzymywania poliestrów według wynalazku przeprowadza się przez zawieszenie dwuhydroksydwufenylootlenku w fazie wodnej i dodanie stechiometrycznie niezbędnej ilości akceptora chlorowodoru rozpuszczonego w wodzie, a następnie po dokładnym wymieszaniu przez wkroplenie roztworu chlorku kwasowego w czasie 1–45 minut, najlepiej 5–15 minut.

Wydzielony produkt reakcji odsącza się, prze-mywa acetonem lub alkoholem, gorącą wodą, ponownie acetonem lub alkoholem i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 120°C. Jako rozpuszczalniki stosowane w polikondensacji mogą być używane halogenki alkiłowe jak chloroform, czterochlorek węgla, chlorek metylenu, chlorek etylenu, węglowodory aromatyczne jak benzen, toluen, ksylen oraz chlorowane węglowodory aromatyczne jak chlorobenzen lub o-dwu-chlorobenzen. Jako akceptorów chlorowodoru można używać wodorotlenków lub węglanów metali alkalicznych a także amin trzeciorzędowych. W metodzie według wynalazku substraty należy użyć w takich ilościach aby na 1 mol dwuhydroksyzwiązku przypadały 2–4 mole wodorotlenku metalu alkalicznego najlepiej 2 mole w przypadku użycia chlorków ftaloilowych i 2–3 mole w przypadku alifatycznych dwuchlorków kwasowych, 1–1,5 mola chlorku kwasowego oraz 1–10% mowych chlorku metalu alkalicznego w stosunku do ilości diolu.

W przypadku użycia katalizatorów stosuje się sole amoniowe, fosfoniowe i arsoniowe korzystnie chlorek trójetylobenzyloamoniowy w ilości 10% wagowych w stosunku do hydroksyzwiązku. Sposób otrzymywania poliestrów według wynalazku jest dalej szczegółowo wyjaśniony na przykładach.

Przykład I. 2,02 g (0,01 mola) 4,4'-dwuhydroksydwufenylootlenku zawieszono w 50 ml chlorobenzenu i dodano 100 ml 0,8 wodnego roztworu wodorotlenku sodu. Po dokładnym wymieszaniu prowadzono w temperaturze 20°C przy energicznym mieszaniu (1700 obr/min) roztwór 2,23 g (0,011 mola) chlorku izoftaloilu w 50 ml chlorobenzenu w czasie 10 minut.

W miarę dodawania chlorku kwasowego wydzielal się biały osad poliestru. Po całkowitym wkropleniu chlorku kwasowego masę reakcyjną mieszano jeszcze przez 1 godzinę. Wydzielony produkt odsączone, przemyto starannie gorącą wodą i acetonem a następnie wysuszono w suszar-

ce próżniowej w temperaturze 120°C do stałej wagi.

Otrzymano 3,3 g białego bezpostaciowego proszku, co stanowi 99,5% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 248–260°C. Lepkość zredukowana 0,5% roztworu poliestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku 2:3 wagowo w temperaturze 25°C wynosi 2,38.

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 chlorku izoftaloilu chlorku tereftaloilu.

Otrzymano 3,29 g poliestru, co stanowi 97,3% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 267–278°C, nierozpuszczalnego w rozpuszczalnikach organicznych.

Przykład III. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu prowadzono w warunkach jak w przykładzie I z wyjątkiem użycia w charakterze fazy organicznej czterochlorku węgla i zamiast chlorku izoftaloilu — chlorku adypilu w ilości 2,01 g (0,011 mola).

Otrzymano 1,78 g poliestru co stanowi 57,21% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 172–178°C. Lepkość zredukowana 0,5% roztworu poliestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku 2:3 wagowo w temperaturze 25°C wynosi 0,37.

Przykład IV. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie III z wyjątkiem zastosowania w charakterze fazy organicznej benzenu.

Otrzymano 2,02 g poliestru, co stanowi 64,84% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 152–158°C. Lepkość zredukowana 0,5% roztworu poliestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku 2:3 wagowo w temperaturze 25°C wynosi 0,20.

Przykład V. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie III z wyjątkiem wprowadzenia chlorku trójetylobenzyloamoniowego jako katalizatora w ilości 10% wagowych w stosunku do diolu.

Otrzymano 2,38 g poliestru, co stanowi 76,28% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 173–184°C. Lepkość zredukowana 0,5% roztworu poliestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku 2:3 wagowo w temperaturze 25°C wynosi 0,41.

Przykład VI. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie V z wyjątkiem wprowadzenia 2% mowych NaCl jako soli obojętnej.

2,5 g poliestru, co stanowi 80% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 180–188°C. Lepkość zredukowana 0,5% roztworu poliestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku 2:3 wagowo w temperaturze 25°C wynosi 0,62.

Przykład VII. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu prowadzono w warunkach

i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie VI z wyjątkiem użycia zamiast 100 ml 0,8% roztworu wodnego wodorotlenku sodu, 100 ml 1,2% tegoż roztworu.

Otrzymano 2,62 g poliestru, co stanowi 84% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 193—196°C. Lepkość zredukowana 0,5% roztworu poliestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku 2:3 wagowo w temperaturze 25°C wynosi 0,65. Z przeprowadzonych badań derywatograficznych wynika, że początek rozkładu następuje w temperaturze 300°C.

Przykład VIII. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu prowadzono w warunkach jak w przykładzie III z wyjątkiem użycia zamiast czterochloroku węgla układu rozpuszczalników benzen-heksan w stosunku objętościowym 1:1 oraz zamiast chlorku adypilu — chlorek sebacylu w ilości 2,62 g (0,011 mola).

Otrzymano 1,39 g poliestru, co stanowi 36,36% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 139—150°C. Lepkość zredukowana 0,5% roztworu poliestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku 2:3 wagowo wynosi 0,30.

Przykład IX. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie VIII z wyjątkiem użycia w charakterze fazy organicznej chlorobenzenu. Otrzymano 1,74 g poliestru, co stanowi 49,59% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 103—108°C. Lepkość zredukowana 0,5% roztworu poliestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku 2:3 wagowo w temperaturze 25°C wynosi 0,14.

Przykład X. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie VIII z wyjątkiem wprowadzenia chlorku trójetylobenzyloamoniowego jako katalizatora w ilości 10% wagowych w stosunku do ilości diolu. Otrzymano 2,58 g poliestru, co stanowi 70,24% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 138—149°C. Lepkość zredukowana 0,5% roztworu poliestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku 2:3 wagowo wynosi 0,42.

Przykład XI. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie VIII z wyjątkiem wprowadzenia 2% molowych NaCl jako soli obojętnej w stosunku do diolu. Otrzymano 3,24 g poliestru, co stanowi 88% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 143—152°C. Lepkość zredukowana 0,5%

roztworu poliestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku 2:3 wagowo w temperaturze 25°C wynosi 0,63. Masa cząsteczkowa oznaczona metodą chromatografii sitowej cieczerwowej wynosi 43000.

Przykład XII. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie XI z wyjątkiem wprowadzenia zamiast 100 ml 0,8% roztworu wodnego wodorotlenku sodu, 100 ml 1,2% tegoż roztworu. Otrzymano 3,02 g poliestru, co stanowi 82% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 145—160°C.

Lepkość zredukowana 0,5% roztworu poliestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku 2:3 wagowo w temperaturze 25°C wynosi 0,68. Z przeprowadzonych badań derywatograficznych wynika, że początek rozkładu następuje w temperaturze 310°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania poliestrów przez polikondensację dwuchlorków kwasowych z dwuhydroksydwufenyloctenkiem **znamienny tym**, że do mieszaniny dwufazowej składającej się z roztworu zawierającego 1 część molową 4,4' dwuhydroksydwufenyloctenku w rozpuszczalniku organicznym, 2—4 części wodorotlenku lub węglanu alkalicznego lub aminy III-rzędowej jako akceptorów chlorowodoru, po dokładnym wymieszaniu i korzystnie po dodaniu katalizatora i/lub chlorku metalu alkalicznego w ilości 0,01—0,1 mola, wprowadza się w temperaturze 5—60°C, najlepiej 15—25°C chlorek ftaloilu, korzystnie izoftaloilu lub alifatyczny dwuchlorek kwasowy o ogólnym wzorze $\text{ClCO}(\text{CH}_2)_n\text{COCl}$, w którym n wynosi 1—10, zwłaszcza adypilu i sebacylu w ilości 1—1,5 mola po czym utworzony poliestr wyodrębnia się znanymi sposobami.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalniki w procesie polikondensacji stosuje się 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.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizatory stosuje się sole amoniowe, fosfoniowe, i arsoniowe, korzystnie chlorek trójetylobenzyloamoniowy w ilości 10% wagowych w stosunku do hydroksyzwiązku.