

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 97534

PATENTU TYMCZASOWEGO

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 14.06.75 (P. 181236)

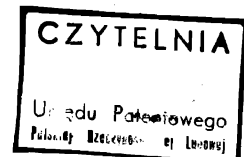
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 22.05.76

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1978

MKP C08g 17/003

Int. Cl.². C08G 63/68



Twórcy wynalazku: Wawrzyniec Podkościelny, Władysław Charmas, Anna Kultys

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

Sposób otrzymywania politioestrów

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania politioestrów, przez polikondensację aromatycznych dwuchlorków kwasowych z merkaptanami. Związki te są szczególnie przydatne jako środki chemoodporne i termoodporne oraz jako modyfikatory lakierów.

Znany sposób otrzymywania politioestrów polega na kondensacji alifatycznych dwumerkaptanów z alifatycznymi i/lub aromatycznymi dwuchlorkami kwasowymi, albo na kondensacji merkaptanów aromatycznych, w których grupy tiolowe są bezpośrednio związane z pierścieniem aromatycznym, z aromatycznymi lub alifatycznymi dwuchlorkami kwasowymi. Polikondensację prowadzi się w stopach lub rozpuszczalnikach w obecności pirydyny jako akceptora chlorowodoru, uzyskując produkty o małej odporności termicznej. Dobre wydajności reakcji i względnie wysoką odporność chemiczną i termiczną zapewnia prowadzenie polikondensacji na granicy rozdziału faz przy zastosowaniu wodorotlenku alkalicznego jako akceptora chlorowodoru lub prowadzenie reakcji w rozpuszczalniku i niskiej temperaturze, przy zastosowaniu trzeciorzędowych amin w charakterze akceptora chlorowodoru.

Główną trudność w zastosowaniu wyżej wymienionych sposobów stanowi otrzymanie merkaptanów, które w przypadku alifatycznych posiadają nieprzyjemny zapach, aromatyczne natomiast wytwarza się z reguły przez uciążliwą redukcję dwusulfochlorków.

Znana jest metoda otrzymywania politioestrów przez polikondensację merkaptometylowych pochodnych aromatycznych zawierających w cząsteczce pierścienie aromatyczne benzenowe izolowane mostkiem X, który oznacza między innymi takie atomy lub grupy atomów jak —O—, —S—, —SO₂— i —CO— z dwuchlorkami aromatycznych kwasów karboksylowych takich jak izomeryczne ftaloilowe. Polikondensację według tej metody prowadzi się na granicy rozdziału faz w obecności emulgatora lub bez lub w układzie jednofazowym.

W przypadku polikondensacji na granicy rozdziału faz, proces prowadzi się przez wkraplanie roztworu dwuchlorku kwasowego w rozpuszczalniku organicznym do mieszaniny dwufazowej roztworu merkaptanu w rozpuszczalniku organicznym i wodorotlenku alkalicznego w roztworze wodnym lub do wodnego roztworu merkaptanu i wodorotlenku alkalicznego jako akceptora chlorowodoru.

W przypadku układów jednofazowych reakcję polikondensacji prowadzi się w rozpuszczalniku zawierającym aminę trzeciorzędową lub heterocykliczną, albo bezwodne wodorotlenki lub węglany metali alkalicznych, jako akceptory chlorowodoru.

Obecnie stwierdzono, że politioestry odznaczające się dobrą odpornością na działanie rozpuszczalników i stosunkowo wysoką temperaturą topnienia można uzyskać przez polikondensację merkaptometylowych pochodnych związków aromatycznych z dwuchlorkami kwasowymi stosując jako produkt wyjściowy merkaptometylowe pochodne zawierające w cząsteczce dwa lub więcej skondensowane pierścienie aromatyczne, o wzorze ogólnym 1, gdzie Ar oznacza rdzeń naftalenu, metylonaftalenu, tetraliny, antracenu, fenantrenu, acenaftenu, acenaftolenu lub fluorenu, a n wynosi 1,5 do 3,5, najlepiej 2, w postaci czystych indywiduów lub ich mieszanin. Wymienione merkaptometylowe pochodne poddaje się polikondensacji z dwuchlorkami aromatycznymi kwasów karboksylowych o wzorze ogólnym 2, zwłaszcza izo-ftaloilu, tere-ftaloilu i orto-ftaloilu. Stosowane jako produkt wyjściowy merkaptometylowe pochodne można uzyskać w prosty sposób, z odpowiednich związków halogenometylowych, to jest chloro-, bromo- lub jodometylowych lub ich mieszanin zawierających 1,5 do 3,5 grup halogenometylowych na każde ugrupowanie aromatyczne, przez reakcję z wodorosiarczками alkalicznymi lub tiomocznikiem i następnie poprzez hydrolizę utworzonych soli tiouroniowych.

Sposób otrzymywania politioestrów według wynalazku polega na polikondensacji opisanych produktów wyjściowych znanym sposobem, najlepiej na granicy rozdziału faz w układzie dwufazowym utworzonym przez wkraplanie roztworu dwuchloru kwasowego w rozpuszczalniku organicznym do mieszaniny dwufazowej roztworu merkaptanu w rozpuszczalniku organicznym i wodorotlenku alkalicznego w roztworze wodnym lub do wodnego roztworu merkaptanu i wodorotlenku alkalicznego jako akceptora chlorowodoru. Proces można prowadzić również w układzie jednofazowym w znany sposób przy użyciu rozpuszczalników nie reagujących z merkaptanami i chlorkami kwasowymi z zastosowaniem trzeciorzędowej lub heterocyklicznej aminy lub bezwodnych wodorotlenków jak również węglanów alkalicznych jako akceptorów chlorowodoru.

Sposób otrzymywania politioestrów według wynalazku jest dalej szczegółowo wyjaśniony na przykładach.

Przykład I. Do roztworu 4,4 g (0,02 mola) mieszaniny 1,4-i 1,5-dwu-(merkaptometylo)-naftalenu w 100 ml benzenu dodano 200 ml 0,8% wodnego roztworu wodorotlenku sodu. Do tak przygotowanego merkaptanu sodowego wkomponowano w temperaturze pokojowej roztwór 4,1 g (0,02 mola) chlorku tereftaloilu w 100 ml benzenu w ciągu 10 minut. W miarę dodawania chlorku kwasowego wydzielano się biały osad politioestru. Po całkowitym wkomponowaniu chlorku kwasowego mieszaninę reakcyjną mieszano jeszcze przez 15 minut. Wydzielony produkt odsączono, przemyto starannie acetonem a następnie gorącą wodą i wysuszono w suszarce próżniowej w temperaturze 80°C do stałej wagi. Otrzymano 6,9 g politioestru, co stanowi 89,4% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 245–288°C. Z przeprowadzonych badań derywatograficznych wynika, że początek rozkładu następuje w temperaturze 310°C. Politioester jest bardzo trudno rozpuszczalny w pospolitych rozpuszczalnikach organicznych.

Przykład II. Reakcję polikondensacji i wyodrębnienie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów w przykładzie I, z wyjątkiem użycia zamiast 200 ml 0,8% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego, 100 ml 1,6% tegoż roztworu. Otrzymano 6,7 g politioestru co stanowi 87% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 264–300°C. Z przeprowadzonych badań derywatograficznych wynika, że początek rozkładu następuje w temperaturze 300°C.

Przykład III. Reakcję polikondensacji i wyodrębnienia produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie I, z wyjątkiem użycia zamiast 200 ml wodnego roztworu wodorotlenku sodowego 40 ml 4% tegoż roztworu. Otrzymano 6,4 g politioestru co stanowi 83% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 265–280°C. Z przeprowadzonych badań derywatograficznych wynika, że początek rozkładu następuje w temperaturze 280°C.

Przykład IV. Reakcję polikondensacji i wyodrębnienie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie I z wyjątkiem użycia zamiast 200 ml 0,8% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego, 20 ml 8% tegoż roztworu. Otrzymano 7,2 g politioestru co stanowi 94,8% wydajności teoretycznej, o temperaturze topnienia w zakresie 230–260°C. Z przeprowadzonych badań derywatograficznych wynika, że początek rozkładu następuje w temperaturze 240°C.

Przykład V. Reakcję polikondensacji i wyodrębnienie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie I, z wyjątkiem użycia zamiast 200 ml 0,8% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego, 40 ml 4% tegoż roztworu oraz wprowadzenie 5% emulgatora – mersolanu w stosunku do masy reagentów. Otrzymano 6,6 g politioestru co stanowi 85,7% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 266–288°C. Z przeprowadzonych badań derywatograficznych wynika, że początek rozkładu następuje w temperaturze 285°C.

Przykład VI. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie I, z wyjątkiem użycia zamiast chlorku tereftaloilu, chlorku izoftaloilu. Otrzymano 6,7 g politioestru co stanowi 87% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 250–290°C. Z przeprowadzonych badań derywatograficznych wynika, że początek rozkładu następuje w temperaturze 300°C. Lepkość zredukowana 1% roztworu politioestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku 1 : 3 oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 0,43.

Przykład VII. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie I, z wyjątkiem użycia zamiast 200 ml 0,8% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego, 40 ml 4% tegoż roztworu oraz dodanie 5% emulgatora – mersolanu w stosunku do masy reagentów. Otrzymano 6,4 g politioestru co stanowi około 83% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 285–295°C. Z przeprowadzonych badań derywatograficznych wynika, że początek rozkładu następuje w temperaturze 300°C.

Przykład VIII. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu reakcji prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie I z wyjątkiem użycia zamiast chlorku tereftaloilu, chlorku ortoftaloilu. Po zakończeniu reakcji warstwę benzenową oddzielono i wprowadzono do 200 ml heksanu. Wydzielony osad odsączono, przemyto metanolem, gorącą wodą i wysuszono w suszarce próżniowej w temperaturze 60°C. Otrzymano 5,7 g politioestru co stanowi około 74% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 195–200°C.

Przykład IX. 4,4 g (0,02 mola) mieszaniny 1,4– i 1,5–dwi-(merkaptometylo)-naftalenu rozpuszczono w 100 ml benzenu i dodano 5,6 ml (0,04 mola) trójetylaminy. Po wymieszaniu wkroplono w temperaturze 13–15°C przy energicznym mieszaniu roztwór 4,04 g (0,02 mola) chlorku tereftaloilu w 100 ml benzenu podczas 20 minut. W miarę dodawania chlorku kwasowego wydzieliał się bezpostaciowy biały osad. Po całkowitym wkropleniu chlorku tereftaloilu mieszaninę reakcyjną mieszano jeszcze przez 1 godzinę w temperaturze 17–20°C, a następnie przelano do 200 ml acetonu. Wydzielony osad odsączono, przemyto acetonem, gorącą wodą i na koniec jeszcze raz acetonem a następnie wysuszono w suszarce próżniowej w temperaturze 80°C do stałej wagi. Otrzymano 6,1 g politioestru co stanowi 79,2% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 285–295°C. Politioester jest bardzo trudno rozpuszczalny w pospolitych rozpuszczalnikach organicznych.

Przykład X. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie IX, z wyjątkiem użycia zamiast chlorku tereftaloilu, chlorku izoftaloilu. Otrzymano 4,9 g politioestru co stanowi 63,6% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 190–200°C. Lepkość zredukowana (η_{red}) 1% roztworu politioestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku 1 : 3 oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 0,38.

Przykład XI. 2,7 g (0,01 mola) 9,10-dwi-(merkaptometylo)-antracenu o temperaturze topnienia 210–217°C rozpuszczono w 200 ml chlorku etylenu i dodano 2,8 ml (0,02 mola) trójetylaminy. Po wymieszaniu wprowadzono w temperaturze 26°C przy energicznym mieszaniu roztwór 2,03 g (0,01 mola) chlorku tereftaloilu w 100 ml chlorku etylenu podczas 10 minut. W miarę dodawania chlorku kwasowego wydzieliał się bezpostaciowy żółty osad politioestru. Po całkowitym wkropleniu chlorku tereftaloilu masę reakcyjną mieszano jeszcze przez 1 godzinę, a następnie przelano do 200 ml metanolu. Wydzielony osad odsączono, przemyto starannie acetonem, gorącą wodą i na koniec jeszcze raz acetonem, a następnie wysuszono w suszarce próżniowej w temperaturze 80°C do stałej wagi. Otrzymano 3,6 g politioestru żółtego co stanowi 90% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 267–297°C. Politioester jest bardzo trudno rozpuszczalny w pospolitych rozpuszczalnikach organicznych. Z przeprowadzonych badań derywatograficznych wynika, że początek rozkładu następuje w temperaturze 290°C.

Przykład 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 tereftaloilu, chlorku izoftaloilu. Otrzymano 3,4 g żółtego politioestru co stanowi 85% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 235–280°C. Z przeprowadzonych badań derywatograficznych wynika, że początek rozkładu następuje w temperaturze 280°C. Politioester jest praktycznie nierozpuszczalny w pospolitych rozpuszczalnikach organicznych.

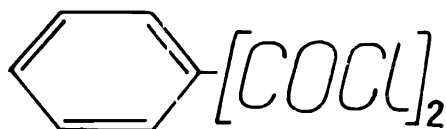
Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania politioestrów przez polikondensację aromatycznych dwuchlorków kwasowych z merkaptanami, na granicy rozdziału faz, w układzie dwufazowym, w obecności emulgatora lub bez, przyużyciu wodorotlenków alkalicznych jako akceptorów chlorowodoru 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 merkaptanów używa się merkaptometylowych pochodnych związków aromatycznych, zawierających w cząsteczce dwa lub więcej skondensowane pierścienie aromatyczne, o wzorze ogólnym 1, gdzie Ar oznacza rdzeń naftalenu, metylnaftalenu, tetraliny, antracenu, fenantrenu, acenaftenu, acenaftalenu lub fluorenu, a n wynosi 1,5–3,5 najlepiej 2, w postaci czystych indywidualów lub ich mieszanin, a jako chlorki kwasowe stosuje się dwuchlorki aromatyczne kwasów karboksylowych o wzorze ogólnym 2.



Wzór 1



Wzór 2