

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

138 087

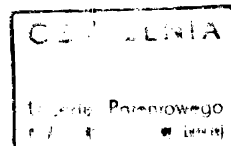
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 83 12 01 (P. 244891)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 85 06 04

Opis patentowy opublikowano: 1987 10 31



Int. Cl.⁴ C08G 75/26

Twórcy wynalazku:

Wawrzyniec Podkościelny, Wanda Kowalewska

Uprawniony z patentu:

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin (Polska)

SPOSÓB OTRZYMYWANIA POLITIOESTRÓW

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania politioestrów przez polikondensację dwuchlorków kwasowych z dwumerkaptozwiązkami.

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, alifatyczno-aromatycznych oraz aromatycznych dwumerkaptanów 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. Stosunkowo dużą wydajność reakcji i względnie wysoką odporność termiczną politioestrów zapewnia prowadzenie polikondensacji na granicy rozdziału faz przy zastosowaniu wodorotlenku alkalicznego jako akceptora chlorowodoru. Znany, najbardziej zbliżony jest sposób otrzymywania politioestrów podany w polskich opisach patentowych nr 96 580 i 110 371. W przytoczonych sposobach jako merkaptany do otrzymywania politioestrów stosuje się merkaptometylowe pochodne benzenu i ich alkilowe homologii z aromatycznymi lub alifatycznymi dwuchlorkami kwasowymi.

Polikondensację znanych z przytoczonych wyżej opisów połączeń prowadzi się na granicy rozdziału faz w układzie dwufazowym, złożonym z fazy organicznej i fazy wodnej w obecności emulgatora lub bez oraz katalizatora, który stanowi chlorek trójetyllobenzyloamoniowy, bądź w układzie jednofazowym w rozpuszczalniku organicznym, zawierającym aminę III-rzędową albo bezwodny wodorotlenek lub węglan metalu alkalicznego jako akceptory chlorowodoru. W przypadku polikondensacji w układzie dwufazowym proces prowadzi się przez wkraplanie roztworu dwuchlorku kwasowego w rozpuszczalniku organicznym do mieszaniny dwufazowej: organicznej, którą stanowi merkaptan w rozpuszczalniku organicznym i wodnej, którą stanowi wodorotlenek metalu alkalicznego rozpuszczony w wodzie.

Obecnie stwierdzono, że politioestry odznaczające się bardzo dobrą odpornością chemiczną i stosunkowo wysoką termoodpornością można uzyskać przez polikondensację 1,4-dwumerkapto-2,3,5,6-czterometylobenzenu zwanego 1,4-dwumerkaptodurenem z alifatycznymi lub aromatycznymi dwuchlorkami kwasowymi.

Istotą wynalazku jest sposób otrzymywania politioestrów pochodnych dwumerkaptodurenu przez polikondensację najlepiej na granicy rozdziału faz 1,4-dwumerkapto-2,3,5,6-czterometylobenzenu w układzie dwufazowym złożonym z fazy organicznej i fazy wodnej z chlorkami ftaloilowymi, zwłaszcza izoftaloilu lub alifatycznymi dwuchlorkami kwasowymi o wzorze ogólnym $\text{Cl CO}(\text{CH}_2)_n \text{COCl}$, w którym n wyraża 0-10, zwłaszcza adypilu i sebacylu.

Otrzymywanie politioestrów według wynalazku polega na polikondensacji wyżej wymienionych produktów wyjściowych, najlepiej na granicy rozdziału faz w układzie dwufazowym, złożonym z fazy organicznej i wodnej w temperaturze 7-70°C, najlepiej 10-25°C w obecności wodorotlenków metali alkalicznych jako akceptorów chlorowodoru przy dodatku katalizatora i emulgatora lub bez jego użycia, podczas energicznego mieszania około 600 obr/min, korzystnie przy niewielkim nadmiarze chloru kwasowego.

Polikondensację w sposobie otrzymywania politioestrów według wynalazku przeprowadza się przez rozpuszczenie dwumerkaptanu w rozpuszczalniku organicznym, dodanie stechiometrycznie niezbędnej lub większej ilości wodnego roztworu wodorotlenku alkalicznego do 100% nadmiaru oraz wprowadzenie katalizatora i ewentualnie emulgatora, a następnie po dokładnym wymieszaniu przez wkroplenie chloru kwasowego rozpuszczonego w rozpuszczalniku organicznym w czasie 2-7 minut. Wydzielony produkt reakcji odsącza się, przemywa gorącą wodą, acetonem lub alkoholem i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 80°C. Jako rozpuszczalniki organiczne dwumerkaptanu mogą być używane halogenki alkilowe, jak chloroform, czterochlorek węgla, chlorek metylenu, chlorek etylenu, węglowodory aromatyczne, jak benzen, toluen, ksylen oraz chlorobenzen. W metodzie według wynalazku, substraty należy użyć w takich ilościach, aby na 1 mol merkaptozwiązku przypadały 2-4 mole wodorotlenku metalu alkalicznego, najlepiej 4 mole w przypadku użycia chlorków ftaloilowych i 2-4 mole w przypadku alifatycznych dwuchlorków kwasowych i 1-1,5 mola chloru kwasowego. W przypadku użycia katalizatorów stosuje się sole amoniowe i fosfoniowe, korzystnie chlorek trójetylbenzyloamoniowy w ilości 5% wagowych w stosunku do dwumerkaptanu.

Proces polikondensacji można prowadzić również w układzie jednofazowym, przy użyciu rozpuszczalników organicznych, nie reagujących z merkaptanami i chlorkami kwasowymi, stosując III-rzędowe lub heterocykliczne aminy, bezwodne wodorotlenki albo węglany alkaliczne, 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. 3,96 g (0,02 mola) 1,4-dwumerkaptodwudurenu o temperaturze topnienia 201°C rozpuszczono w mieszaninie 50 ml benzenu i 50 ml heksanu oraz 200 ml wodnego roztworu 0,8% wodorotlenku sodu. Po dokładnym wymieszaniu wprowadzono w temperaturze 20°C przy energicznym mieszaniu 1700 obr/min, roztwór 4,06 g (0,02 mola) chloru izoftaloilu w 50 ml benzenu i 50 ml heksanu podczas 5 minut. W miarę dodawania chloru kwasowego, wydzielił się jasnożółty osad politioestru. Po całkowitym wkropleniu chloru kwasowego, masę reakcyjną mieszano jeszcze przez 30 minut. Wydzielony produkt reakcji odsączono, przemyto starannie gorącą wodą, następnie acetonem, po czym wysuszono w suszarce próżniowej w temperaturze 80°C do stałej wagi. Otrzymano 7,6 g politioestru, co stanowi 96% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 330-350°C. Lepkość zredukowaną 0,7%-owego roztworu politioestru oznaczono w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku 1:3, w temperaturze 25°C wynosi 1,39.

Z przeprowadzonych badań derywatograficznych wynika, iż początek rozkładu następuje w temperaturze 300°C. Politioestr jest bardzo trudno rozpuszczalny w pospolitych rozpuszczalnikach organicznych.

P r z y k ł a d II. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu reakcji prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów, jak w przykładzie I, z wyjątkiem wprowadzenia do środowiska reakcji 0,226 g chloru trójetylbenzyloamoniowego jako katalizatora tj. 5% wagowych względem merkaptanu. Otrzymano 7,8 g politioestru, co stanowi 98% wydajności teoretycznej, o temperaturze topnienia w zakresie 340-357°C.

Lepkość zredukowana (η , zredukowana) 0,7%-owego roztworu politioestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku wagowym 1:3, oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 3,19.

P r z y k ł a d III. 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%-wego roztworu wodorotlenku sodu, 200 ml 1,6%-wego roztworu (0,08 mola). Otrzymano 7,2 g politioestru, co stanowi 90% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia 335-350°C. Lepkość zredukowana (η , zredu.) 0,7%-wego roztworu politioestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku wagowym 1:3 oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 2,02.

P r z y k ł a d IV. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu reakcji prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów, jak w przykładzie II, z wyjątkiem użycia zamiast chlorku izoftaloilu, chlorku tereftaloilu. Otrzymano 7,8 g politioestru, co stanowi 98% wydajności teoretycznej, o temperaturze topnienia powyżej 360°C. Z przeprowadzonych badań derywograficznych wynika, że początek rozkładu następuje w temperaturze 300°C.

P r z y k ł a d V. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu reakcji prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów, jak w przykładzie II, z wyjątkiem użycia zamiast chlorku izoftaloilu chlorku ftaloilu. Otrzymano 6,8 g politioestru, co stanowi 85% wydajności teoretycznej, o temperaturze topnienia w zakresie 310-322°C. Lepkość zredukowana 0,7%-owego roztworu politioestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku 1:3, oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 0,69.

P r z y k ł a d VI. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu reakcji prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów, jak w przykładzie II z wyjątkiem użycia zamiast chlorku izoftaloilu, chlorku sebacylu. Otrzymano 6,5 g politioestru, co stanowi 98% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia 145-155°C. Lepkość zredukowana (η , zredukowana) 0,7%-wego roztworu politioestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku 1:3, oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 0,31.

P r z y k ł a d VII. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu reakcji prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie VI z wyjątkiem użycia zamiast 200 ml 0,8%-wego roztworu wodorotlenku sodu, 40 ml 4%-wego roztworu. Otrzymano 6,2 g politioestru, co stanowi 96% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia 140-151°C. Lepkość zredukowana (η , zredukowana) 0,7%-wego roztworu politioestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku wagowym 1:3, oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 0,53.

P r z y k ł a d VIII. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu reakcji prowadzono w warunkach i przy użyciu tych samych reagentów, jak w przykładzie VII, z wyjątkiem użycia zamiast stechiometrycznej ilości chlorku kwasowego, 0,002 mola jego nadmiaru. Otrzymano 6 g politioestru, co stanowi 92% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 145-154°C. Lepkość zredukowana (η , zredukowana) 0,7%-wego roztworu politioestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku wagowym 1:3 oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 0,78.

P r z y k ł a d IX. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tych samych reagentów, jak w przykładzie VIII, z wyjątkiem użycia zamiast chlorku sebacylu, chlorku suberylu. Otrzymano 5,4 g politioestru, co stanowi 90% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia 160-165°C. Lepkość zredukowana (η , zredukowana) 0,7%-wego roztworu politioestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku wagowym 1:3 oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 0,61.

P r z y k ł a d X. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu reakcji prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie VIII, z wyjątkiem użycia zamiast chlorku sebacylu chlorku adypilu. Otrzymano 5,2 g produktu, co stanowi 86% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia 220-235°C. Lepkość zredukowana (η , zredukowana) 0,9%-wego roztworu politioestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu w stosunku wagowym 1:3 oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 0,52.

P r z y k ł a d XI. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu reakcji prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie VIII, z wyjątkiem użycia zamiast chlorku sebacylu, chlorku suberylu. Otrzymano 5,0 g politioestru, co stanowi 87% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 280-290°C. Z przeprowadzonych badań derywograficznych wynika, że początek rozkładu politioestru następuje w temperaturze 260°C. Politioester jest trudno rozpuszczalny w pospolitych rozpuszczalnikach organicznych.

P r z y k ł a d XII. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu reakcji wykonano w tych samych warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów, jak w przykładzie VIII, z wyjątkiem użycia zamiast chlorku sebacylu, chlorku oksalilu. Otrzymano 4,4 g politioestru, co stanowi 81% wydajności teoretycznej, o temperaturze topnienia $307-312^{\circ}\text{C}$.

Z przeprowadzonych badań derywatograficznych wynika, że początek rozkładu politioestru następuje w temperaturze 220°C . Politioester jest trudno rozpuszczalny w pospolitych rozpuszczalnikach organicznych.

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

1. 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 lub węglanów metali alkalicznych jako akceptorów chlorowodoru oraz korzystnie w obecności katalizatora 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 dwumerkaptan stosuje się 1,4-dwumerkapto-2,3,5,6-czterometylobenzen, a jako dwuchlorki kwasowe stosuje się chlorki ftaloilowe, zwłaszcza izoftaloilu lub alifatyczne dwuchlorki kwasowe o wzorze ogólnym $\text{Cl CO}(\text{CH}_2)_n \text{COCl}$, w którym n wynosi 0-10, zwłaszcza adypilu lub sebacylu, przy czym na 1 mol merkaptozwiązku stosuje się 2-4 mole wodorotlenku alkalicznego i 1-1,5 mola dwuchlorku kwasowego.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako katalizator stosuje się sól amoniową, chlorek trójetylobenzyloamoniowy ilości do 5% wagowych w stosunku do merkaptanu.