

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

110 205

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.09.78 (P. 209977)

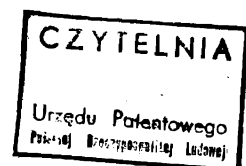
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.08.79

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1981

Int. Cl².

C08G 75/04



Twórcy wynalazku: Wawrzyniec Podkościelny, Bogdan Tarasiuk

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

Sposób otrzymywania nowych poliaryloalkilotioeterów

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych poliaryloalkilotioeterów o wzorze ogólnym 3, w którym symbole R oznaczają wodory, albo dwa symbole R oznaczają wodór, a dwa symbole R oznaczają niższe grupy alkilowe, jednakowe bądź różne, Ar oznacza $-C_6H_4-$; $-C_6H_4-C_6H_4-$; $-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$; 1,4 i/lub 1,5- $C_{10}H_4$, a X oznacza chlorowec.

Będące przedmiotem wynalazku poliaryloalkilotioetery są żywicami o cennych własnościach przetwórczych, takich jak zwiększona chemoodporność, termoodporność i przyczepność do podłoża, szczególnie przydatnych przy zastosowaniu jako składników powłok antykorozyjnych.

Z literatury (Makromol. Chem. 67, 205, 1976) znany jest sposób otrzymywania poliaryloalkilotioeterów polegający na polikondensacji aromatycznego dwutiolu, w którym grupy merkaptanowe związane są bezpośrednio z pierścieniem aromatycznym, to jest 4,4'-dwu/merkaptodwufenyloeteru z 1,4-dwu/bromometylo/benzenem.

Polikondensację prowadzi się we wrzącym roztworze N,N-dwumetyloformamidu i wody, w obecności wodorotlenku sodu jako akceptorów chlorowodoru. Należy zaznaczyć, że używany w opisanym sposobie 4,4'-dwu-/merkaptodwufenyloeter jest produktem trudnodostępnym, otrzymywanym w wyniku uciążliwej, małowydajnej redukcji odpowiedniego dwusulfochloru.

Celem wynalazku jest uzyskanie żywic poliaryloalkilotioeterowych o zwiększonej chemoodporności, termoodporności oraz przyczepności do podłoża poprzez opracowanie sposobu ich otrzymywania z surowców dotychczas do tego celu nie stosowanych.

Sposób otrzymywania poliaryloalkilotioeterów według wynalazku polega na reakcji polikondensacji aromatyczno-alfatycznych dwumerkaptanów o ogólnym wzorze 1, gdzie symbole R – mają wyżej podane znaczenie, z dwu-/halogenometylo-/węglowodarami aromatycznymi o ogólnym wzorze 2, w którym symbole Ar i X mają wyżej podane znaczenie.

Sposób otrzymywania poliaryloalkilotioeterów według wynalazku polega na wysokotemperaturowej polikondensacji 4,4'-dwu-/merkaptometylo-/dwufenylu lub jego alkilowych pochodnych z dwu-/halogenometylo-/węglowodarami aromatycznymi w rozpuszczalnikach organicznych, w temperaturze 60–180°C, najlepiej 80–125°C, w obecności wodorotlenków metali alkalicznych jako akceptorów chlorowodoru, w czasie 0,5–10,0 godzin, najlepiej 1,5 godziny.

Polikondensację w sposobie otrzymywania poliaryloalkilotioeterów według wynalazku prowadzi się przez wprowadzenie 4,4'-dwi-/merkaptometylo/-dwufenolu lub jego alkilowych pochodnych, wodorotlenku lub węgla metalu alkalicznego, najlepiej wodorotlenku sodu do rozpuszczalnika organicznego, a następnie po dokładnym wymieszaniu i ogrzaniu zawartości reaktora do około 80°C, dodanie dwu-/halogenometylo/-węglowodoru aromatycznego i ogrzewanie w temperaturze 80–125°C przez około 1,5 godziny. Następnie do mieszaniny po reakcyjnej wprowadza się alkohol alifatyczny i wydzielony osad po odsączeniu, przemyciu wodą i alkoholem suszy się pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze około 80°C. Jako rozpuszczalniki organiczne do procesu polikondensacji mogą być użyte: alkohole alifatyczne, węglowodory aromatyczne, dioksan, czterowodorofuran, N,N-dwumetyloformamid, N,N-dwumetyloacetamid, dwuetylosulfotlenek, N-2-metylopirrolidon. Rozpuszczalniki stosuje się w takiej ilości, żeby 1 l rozpuszczalnika zawierał 0,5–0,3 mola 4,4'-dwi-/merkaptometylo/-dwufenolu lub jego pochodnej alkilowej.

W metodzie według wynalazku substraty należy użyć w takich ilościach, aby na 1 mol dwumerkaptozwiązku przypadały: 0,8–1,2 mola dwu-/halogenometylo/-węglowodoru aromatycznego, najlepiej 1 mol, 2–3 mole wodorotlenku lub węgla metalu alkalicznego.

Uzyskane sposobem według wynalazku związki dzięki zwiększonej chemoodporności i termoodporności oraz właściwościom antykorozyjnym, nadają się szczególnie jako komponenty powłok antykorozyjnych do powlekania metali, do sklejanie itp. Mogą być stosowane także jako modyfikatory handlowych żywic.

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

Przykład I. 2,46 g (0,01 mola) 4,4'-dwi-/merkaptometylo/-dwufenolu o temperaturze topnienia 149,5–150,5°C rozpuszczono w 30 ml N,N-dwumetyloacetamidu i dodano 0,8 g (0,02 mole) wodorotlenku sodowego. Po dokładnym wymieszaniu i podniesieniu temperatury mieszaniny reakcyjnej do 80°C wprowadzono 2,65 g (0,01 mola) 4,4'-dwi-/chlorometylo/-dwufenylometanu o temperaturze topnienia 108–111°C. Mieszaninę reakcyjną wygrzewano w temperaturze 120°C przez 1,5 godziny. W miarę upływu czasu reakcji wypadał bezbarwny osad. Następnie wprowadzono 100 ml etanolu i wydzielony bezbarwny osad odsączono, przemyto gorącą wodą i etanolem. Osad suszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 80°C do stałej wagi. Otrzymano 4,38 g bezpostaciowego bezbarwnego proszku o temperaturze topnienia 185–191°C, co stanowi 100% wydajności. Lepkość zredukowana oznaczona przy stężeniu 0,75 g w 100 ml mieszaniny fenol/czterochloroetan w stosunku wagowym 40:60 w temperaturze 25°C wynosi 0,28.

Z analizy derywatograficznej wynika, że początek rozkładu żywicy następuje w temperaturze 240°C, najszybszy rozkład w temperaturze 280°C, a 50%-owy ubytek masy w temperaturze 650°C.

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 4,4'-dwi-/chloro/-metylo/-dwufenylometanu 1,4-dwi-/chlorometylo/-benzenu o temperaturze topnienia 101–103°C. Otrzymano 3,00 g bezbarwnego, bezpostaciowego proszku o temperaturze topnienia 206–220°C, co stanowi 87,0% wydajności obliczonej teoretycznie. Polimer jest bardzo trudno rozpuszczalny w typowych rozpuszczalnikach chemicznych. Z analizy derywatograficznej wynika, że początek rozkładu żywicy następuje w temperaturze 240°C, najszybszy rozkład w temperaturze 280°C, a 50%-owy ubytek masy w temperaturze 640°C.

Przykład III. Reakcję polikondensacji i wyodrębnianie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie I, z wyjątkiem użycia zamiast 4,4'-dwi-/chlorometylo/-dwufenylometanu 4,4'-dwi-/chlorometylo/-dwufenolu o temperaturze topnienia 134–137°C. Otrzymano 3,60 g bezbarwnego bezpostaciowego proszku o temperaturze topnienia 238–249°C (rozkład), co stanowi 85% wydajności obliczonej teoretycznie. Polimer jest bardzo trudno rozpuszczalny w typowych rozpuszczalnikach organicznych. Z analizy derywatograficznej wynika, że początek rozkładu żywicy następuje w temperaturze 230°C, najszybszy rozkład w temperaturze 285°C, a 50%-owy ubytek masy w temperaturze 670°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 4,4'-dwi-/chlorometylo/-dwu-chlorometanu mieszaniny 1,4- i 1,5-dwi-/chlorometylo/-naftalentów o temperaturze topnienia 131–133,5°C. Otrzymano 3,60 g bezbarwnego, bezpostaciowego proszku o temperaturze topnienia 188–205°C, co stanowi 91,0% wydajności obliczonej teoretycznie. Polimer jest bardzo trudno rozpuszczalny w typowych rozpuszczalnikach organicznych. Z analizy derywatograficznej wynika, że początek rozkładu żywicy następuje w temperaturze 270°C, najszybszy rozkład w temperaturze 300°C, a 50%-owy ubytek masy w temperaturze 645°C.

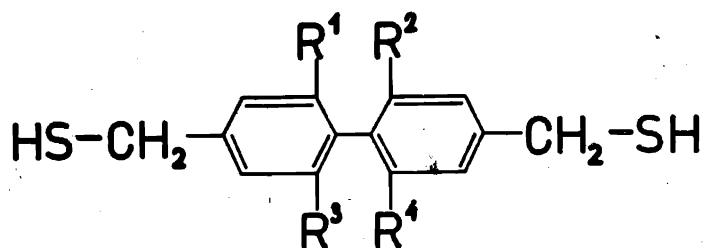
Przykład V. Reakcję polikondensacji i wyodrębnienie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie I, z wyjątkiem użycia zamiast 0,80 g (0,02 mola) wodorotlenku

sodu 3,40 g (0,022 mola) bezwodnego węgla sodowego jako akceptora chlorowodoru. Otrzymano 3,80 bezbarwnego, bezpostaciowego proszku o temperaturze topnienia 178–190°C, co stanowi 86,0% wydajności obliczonej teoretycznie. Lepkość zredukowana oznaczona przy stężeniu 0,75 g w 100 ml mieszaniny fenol/czterochloroetan w stosunku wagowym 40:60 w temperaturze 25°C wynosi 0,10.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nowych poliaryloalkilietioeterów o wzorze ogólnym 3, w którym symbole R oznaczają wodór, albo dwa symbole R oznaczają wodór, a dwa symbole R oznaczają niższe grupy alkilowe, jednakowe bądź różne, Ar oznacza $-\text{C}_6\text{H}_4-$; $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$; $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$; 1,4- i/lub 1,5- C_{10}H_6- , a X oznacza chlorowec, z n a m i e n n y t y m, że związek o wzorze ogólnym 1, w którym symbole R mają wyżej podane znaczenie, polikondensuje się z dwu/halogenometylo/węglowodorem aromatycznym o wzorze ogólnym 2, w którym symbole Ar i X mają wyżej podane znaczenie, przy czym proces polikondensacji prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym, w temperaturze 60–180°C, korzystnie 80–125°C, w czasie 0,5–10 godzin, najlepiej 1,5 godziny, w obecności wodorotlenków lub węglanów metali alkalicznych jako akceptorów chlorowodoru, stosując na 1 mol dwumerkaptozwiązku 0,8–1,2 mola dwu/halogenometylo/-węglowodoru aromatycznego i 2–3 mola wodorotlenku lub węgla alkalicznego.

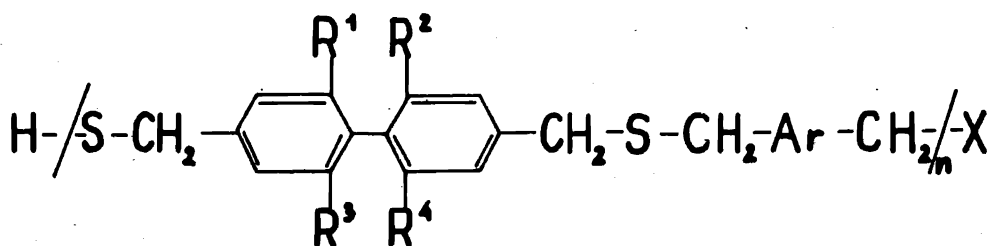
2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako rozpuszczalniki organiczne stosuje się alkohole alifatyczne, aromatyczne węglowodory, dioksan, czterowodorofuran, dwumetylosulfotlenek, N,N-dwu-metyloformamid, N,N-dwumetyloacetamid i N-2-metylopirrolidon, w takiej ilości, aby 1 l rozpuszczalnika zawierał 0,3–0,5 mola związku o wzorze ogólnym 1.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3