

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 104983

Patent dodatkowy

do patentu _____

Zgłoszono: 31.12.76 (P. 195011)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 07.11.77

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1981

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.². C07C 91/16

Int. Cl.³. C07C 91/16

Twórcy wynalazku: Władysław Charnas, Wawrzyniec Podkościelny, Zbigniew Jedliński,
Władysław Walczyk, Leszek Żabski, Elżbieta Czernaś

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

Sposób otrzymywania nowych hydroksyalkiloaminometylo pochodnych naftalenu

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych hydroksyalkiloaminometylo pochodnych naftalenu o wzorze ogólnym 1, w którym Ar oznacza naftalen lub alkilonaftalen, R oznacza atom wodoru, alkil, aryloalkil lub aryl, n wynosi 1–9, k wynosi 1,2–2,0, m wynosi 1 lub 2, X oznacza atom wodoru, przy czym przy $m=2$ X wynosi 0 będących mieszaniną związków o podanym wzorze ogólnym w którym Ar, R i X mają wyżej podane znaczenie, m wynosi 1 lub 2, n wynosi 1–9, k jest liczbą całkowitą i wynosi 1 i 2 lub 2, w różnych stosunkach molowych.

Znane są hydroksyalkiloaminometylo pochodne naftalenu uzyskane przez reakcję 1-chlorometylonaftalenu z dwuetyloaminą. Reakcję prowadzi się w środowisku bezwodnego alkoholu i wobec węgla potasu jako akceptora chlorowodoru, podczas długotrwałego ogrzewania lub bez użycia rozpuszczalnika i akceptora chlorowodoru przez stopniowe wprowadzanie 1-chlorometylonaftalenu do dwuetanoloaminy w temperaturze 70–80°C. W przypadku prowadzenia reakcji bez akceptora chlorowodoru, powstały chlorowoderek przeprowadza się następnie w wolną hydroksyalkiloaminę przez działanie wodnym roztworem wodorotlenku sodu. Znany jest również sposób otrzymywania jednohydroksyetyloaminometylonaftalenu z 1-chlorometylonaftalenu i aminometanolu, z którego w dalszym etapie otrzymano dwu-(hydroksyetylo)-aminometylonaftalen, przez działanie chloroetanolem.

W wymienionych sposobach otrzymywania hydroksyalkiloaminometylonaftalenów, stosowano dotychczas jako produkt wyjściowy wyłącznie 1-chlorometylonaftalen.

Hydroksyalkiloaminometylonaftaleny otrzymywane opisanymi sposobami są połączeniami dwufunkcyjnymi o ograniczonym zakresie ich stosowania, ze względu na stosunkowo niską liczbę hydroksylową. Mogą one być stosowane do otrzymywania liniowych polimerów, ale jak stwierdzono, są mniej przydatne do wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych.

Jakkolwiek można było przypuszczać, że zwiększenie ilości grup hydroksylowych w cząsteczce wpłynie korzystnie na własności hydroksyalkiloaminometylo pochodnych, predysponując je do otrzymywania z nich

stosując pianek poliuretanowych, to jednak zachodziła obawa, potwierdzona eksperymentalnie. Stosując bowiem czyste izomery, to jest 1,5-dwu-(chlorometylo)-naftalen lub 1,4-dwu-(chlorometylo)-naftalen, uzyskiwano w reakcji z hydroksyalkiloaminami półstałe produkty o ograniczonej rozpuszczalności w komponentach przy otrzymywaniu pianek poliuretanowych, co utrudnia w poważnym stopniu ich stosowanie.

Obecnie nieoczekiwanie stwierdzono, że hydroksyalkiloaminometylonaftaleny o zwiększonej liczbie hydroksylowej, ciekłej konsystencji i dobrej rozpuszczalności oraz odznaczające się korzystnymi właściwościami technologicznymi można otrzymać przez reakcję mieszaniny 1-chlorometylonaftalenu, 1,4- i 1,5-dwu-(chlorometylo)-naftalenów, jak również 1,4- i 1,5-dwu-(chlorometylo)-naftalenów z hydroksyalkiloaminami o ogólnym wzorze 2, w którym n wynosi 1–9, m wynosi 1 albo 2, X oznacza atom wodoru przy $m=2$ albo 2 atomy wodoru przy $m=1$, R oznacza atom wodoru, alkil, aryloalkil lub aryl.

Jak stwierdzono, stosując mieszaniny mono- i dwu-(chlorometylo)-naftalenów otrzymuje się ciekłe w temperaturze pokojowej kompozycje hydroksyalkiloaminometylopochodnych, natomiast przy użyciu wyłącznie mieszaniny dwufunkcyjnych chlorometylonaftalenów w reakcji z hydroksyloaminami otrzymuje się długożywotne ciecze w stanie przechłodzonym.

Jako hydroksyalkiloaminy, nadają się zwłaszcza dwuetanoloamina lub izopropanoloamina.

Z chlorometylonaftalenów, szczególnie preferowana jest mieszanina 1-chlorometylonaftalenu, 1,4- i 1,5-dwu(chlorometylo)-naftalenów w stosunku wagowym 0–10 : 1 : 1, najkorzystniej 1 : 1 : 1. Korzystne jest również użycie według wynalazku, wyłącznie mieszaniny 1,4- i 1,5-dwu-(chlorometylo)-naftalenów, uzyskanej po uprzednim oddzieleniu izomeru mono-. Ponadto dobre rezultaty według wynalazku, uzyskuje się przy użyciu ługów pokryształacyjnych, pozostałych po wydzieleniu 1,4- i 1,5-dwu(chlorometylo)-naftalenów, zawierających w głównej mierze 1-chlorometylonaftalen z domieszką dwu-(chlorometylo)-naftalenów o zawartości 19,34% chloru.

Według wynalazku, syntezę hydroksyalkiloaminometylonaftalenów przeprowadza się przez działanie na wydzieloną mieszaninę chlorometylonaftalenów hydroksyalkiloaminami o wzorze ogólnym 2, w którym symbole literowe mają wyżej podane znaczenie, korzystnie dwuetanoloaminą lub dwuizopropanoloaminą, w środowisku alkoholowym, najkorzystniej butanolu, ogrzewając reagującą mieszaninę w temperaturze 60–150°C przez 0,5–7 godzin w obecności wodorotlenków lub węglanów alkalicznych jako akceptorów chlorowodoru lub bez ich użycia. Utworzony w czasie reakcji chlorek alkaliczny oddziela się wraz z wodą od warstwy butanolowej, którą następnie przemycza się niewielką ilością wody. Surową mieszaninę hydroksyalkiloaminometylonaftalenów wyodrębnia się przez oddestylowanie alkoholu.

W przypadku prowadzenia procesu bez użycia akceptorów chlorowodoru w pierwszym stadium reakcji otrzymuje się odpowiednie chlorowodorki, które następnie przeprowadza się w wolne hydroksyaminozwiązki przez działanie wodnym roztworem alkalicznym, korzystnie 30% wodorotlenkiem alkalicznym.

Według wynalazku, do reakcji stosuje się substraty w stosunku wynoszącym na 1 część wagową mieszaniny chlorometylonaftalenów, 0,3–1,5 części wagowych hydroksyalkiloaminy 0,5–2 części wagowe wodorotlenku lub węglanu alkalicznego.

Związki uzyskane sposobem według wynalazku są przydatne do wytwarzania połączeń wielkocząsteczkowych, a zwłaszcza do produkcji samogasnących, sztywnych pianek poliuretanowych, ze względu na fakt występowania w ich budowie pierścienia naftalenowego oraz azotu, co wpływa korzystnie na zmniejszenie palności poliuretanów.

Wynalazek jest bliżej objaśniony w przykładach.

Przykład I. Do reaktora o pojemności 50 l, zaopatrzonego w mieszałko mechaniczne, spiralę grzejącą, termometr i chłodnicę zwrotną dodano 7,500 kg mieszaniny mono-, 1,4- i 1,5-dwu-(chlorometylo)-naftalenów o zawartości 23% chloru, 9,00 kg n-butanolu, 5,650 kg dwuetanoloaminy i przy włączonym mieszałce ogrzewano do temperatury 100°C, to jest do łagodnego wrzenia rozpuszczalnika przez 5 godzin. Po ostudzeniu do temperatury pokojowej dodano roztwór 2,100 kg wodorotlenku sodowego w 4 kg wody, wymieszano przez 1 godzinę i po rozwarstwieniu oddzieloną dolną warstwę, zawierającą głównie wodę i chlorek sodu. Warstwę górną n-butanolową przemyto 2 razy 3 kg wodą. Po oddzieleniu warstwy wodnej oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem przy 15 mm Hg alkohol n-butyłowy wraz z rozpuszczoną w nim wodą. Po usunięciu lotnych substancji zawartość reaktora ostudzono do temperatury 50°C i przesączono przez tkaninę filtracyjną, otrzymując 11,300 kg mieszaniny mono- i dwu-N,N-dwu (2-hydroksyetylo) aminometylonaftalenów o następujących własnościach fizykochemicznych: lepkość w 24°C – 28000 cP, liczba hydroksylowa – 401,5 mg KOH/g, pH – 9,50, zawartość chloru – 0,2%.

Przykład II. Do reaktora o pojemności 50 l, zaopatrzonego w mieszałko mechaniczne, spiralę grzejącą, termometr i chłodnicę zwrotną dodano 9,00 kg ługów pokryształacyjnych, pozostałych po wydzieleniu 1,4- i 1,5-dwu-(chlorometylo)-naftalenów zawierających w głównej mierze 1-chlorometylonaftalen z domieszką dwu-

-(chlorometylo)-naftalenów o zawartości 19,34% chloru, 10,00 kg n-butanolu, 5,700 kg dwuetanoloaminy i przy włączonym mieszadle ogrzewano do temperatury 120°C, to jest do łagodnego wrzenia rozpuszczalnika przez 5 godzin. Po ostudzeniu do temperatury pokojowej dodano roztwór 2,100 kg wodorotlenku sodowego w 4,00 kg wody, wymieszano przez 1 godzinę i pozostawiono do rozwarstwienia. Dolną warstwę, zawierającą głównie wodę i chlorek sodu odsączono, a warstwę górną butanolową przemyto 2 razy po 3 kg wody. Po oddzieleniu warstwy wodnej oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem przy 15 mm Hg alkohol n-butylový wraz z rozpuszczoną w nim wodą. Po usunięciu substancji lotnych zawartość reaktora ostudzono do temperatury 50°C i przesączono przez tkaninę filtracyjną, otrzymując 12,100 kg głównie mono- z domieszką dwu-N,N-dwu(2-hydroksyetylo)-aminometylonaftalenów.

Przykład III. W kolbie okrągłodennej o pojemności 2 l, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr umieszczono 224 g mieszaniny 1,4- i 1,5-dwu(chlorometylo)naftalenów o temperaturze topnienia 125–130°C, 450 g alkoholu n-butylového, 221 g dwuetanoloaminy i całość ogrzewano do łagodnego wrzenia rozpuszczalnika przez 5 godzin. Po ostudzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej dodano roztwór 85 g wodorotlenku sodowego w 180 ml wody, wymieszano przez 0,5 godziny i pozostawiono do rozwarstwienia. Dolną warstwę oddzielono, a warstwę górną alkoholową przemyto dwukrotnie po 100 ml wodą.

Z warstwy butanolowej najpierw pod podłączeniu nasadki azeotropowej odpędzono wodę, a następnie pod zmniejszonym ciśnieniem przy 15 mm Hg oddestylowano rozpuszczalnik. Resztki n-butanolu i wody odpędzono dodając do pozostałości 2 razy po 40 g toluenu i oddestylowując go każdorazowo pod zmniejszonym ciśnieniem przy 15 mm Hg. Otrzymano 295 g mieszaniny 1,4- i 1,5-dwu-N,N-dwu(2-hydroksyetylo)-aminometylonaftalenów w postaci oleju, który po kilkudniowym okresie przechodzi w półstałą masę o konsystencji miodu i liczbie hydroksylowej $L_{OH} = 492$ mm KOH/g.

Przykład IV. W kolbie okrągłodennej o pojemności 2 l, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr umieszczono 400 g mieszaniny mono- 1,4- i 1,5-dwu-(chlorometylo)-naftalenów o zawartości 23% chloru, 370 g dwu(izopropanolo)-aminy, 450 g alkoholu n-butylového i całość ogrzewano do łagodnego wrzenia rozpuszczalnika przez 5 godzin. Po ostudzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej dodano roztwór 108 g wodorotlenku sodowego w 260 ml wody, wymieszano przez 0,5 godziny i pozostawiono do rozwarstwienia. Dolną warstwę oddzielono, a górną alkoholową przemyto dwukrotnie po 180 g wody.

Z warstwy butanolowej najpierw po podłączeniu nasadki azeotropowej odpędzono wodę, a następnie pod zmniejszonym ciśnieniem przy 15 mm Hg oddestylowano rozpuszczalnik. Resztki n-butanolu i wody odpędzono, dodając do pozostałości 2 razy po 50 g toluenu i oddestylowując go każdorazowo pod zmniejszonym ciśnieniem przy 15 mm Hg. Otrzymano 650 g mieszaniny mono- i dwu-hydroksyalkilaminometylonaftalenów o następujących własnościach fizykochemicznych: lepkość w 24°C – 40031 cP, Liczba hydroksylowa – 409 mg KOH/g, pH – 9,11, zawartość chloru – 0,1%.

Przykład V. W kolbie okrągłodennej o pojemności 2 l, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr umieszczono 224 g mieszaniny 1,4- i 1,5-dwu(chlorometylo)naftalenu o temperaturze topnienia 125–130°C, 450 g alkoholu n-butylového, 280 g dwu(izopropanolo)aminy i całość ogrzewano do łagodnego wrzenia rozpuszczalnika przez 5 godzin. Po ostudzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej dodano roztwór 85 g wodorotlenku sodowego w 180 g wody, wymieszano przez 0,5 godziny i pozostawiono do rozwarstwienia. Dolną warstwę oddzielono, a warstwę górną alkoholową przemyto dwukrotnie po 100 ml wodą.

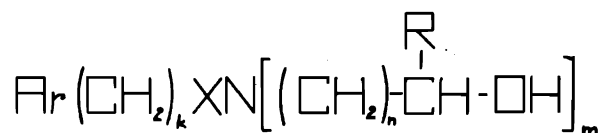
Z warstwy butanolowej najpierw po podłączeniu nasadki azeotropowej odpędzono wodę, a następnie pod zmniejszonym ciśnieniem przy 15 mm Hg oddestylowano rozpuszczalnik. Resztki n-butanolu i wody odpędzono, dodając do pozostałości 2 razy po 40 g toluenu i oddestylowując go każdorazowo pod zmniejszonym ciśnieniem przy 15 mm Hg. Otrzymano 370 g oleju, który po kilkudniowym okresie przechodzi w półstałą masę o konsystencji miodu i liczbie hydroksylowej 434 mg KOH/g.

Zastrzeżenia patentowe

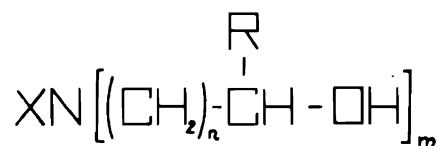
1. Sposób otrzymywania nowych hydroksyalkilaminometylopochodnych naftalenu o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza atom wodoru, alkil, aryloalkil lub aryl, Ar oznacza naftalen lub alkilonaftalen, n wynosi 1–9, k wynosi 1,2–2,0, m wynosi 1 lub 2, X oznacza atom wodoru, przy czym przy $m=2$ X wynosi 0 będących mieszaniną związków o podanym wzorze ogólnym, w którym Ar, R i X mają wyżej podane znaczenie, m wynosi 1 lub 2, n wynosi 1–9, a k jest liczbą całkowitą i wynosi 1 i 2 lub 2, w różnych stosunkach molowych, z n a m i e n n y t y m, że mieszaninę składającą się z 1-chlorometylonaftalenu, 1,4- i 1,5-dwu-(chlorometylo)-

-naftalenów w stosunku wagowym 0–10 : 1 : 1, korzystnie 1 : 1 : 1 lub mieszaninę 1,4- i 1,5-dwu-(chlorometylo)-naftalenów, poddaje się reakcji z hydroksyalkiloaminami o wzorze ogólnym 2, w którym R oznacza atom wodoru, alkil, aryloalkil lub aryl, X oznacza atom wodoru przy $m=2$ lub 2 atomy wodoru przy $m=1$, n wynosi 1–9, m wynosi 1 albo 2, przy czym proces prowadzi się w środowisku alkoholowym, w temperaturze 60–150°C, przez okres 0,5–7 godzin, stosując na 1 część wagową mieszaniny chlorometylonaftalenów 0,3–1,5 części wagowej hydroksyalkiloaminy i 0,5–2,0 części alkoholu, po czym uzyskany związek wyodrębnia się, zwłaszcza przez oddestylowanie rozpuszczalnika.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako hydroksyalkiloaminy stosuje się dwuetanoloaminę lub izopropanoloaminę.



WZÓR 1



WZÓR 2