



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

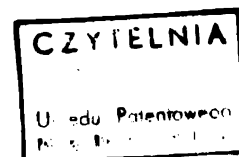
Int. Cl.³ C08G 75/04

Zgłoszono: 12.08.80 (P. 226219)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 19.06.81

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1984



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 1, w którym wszystkie symbole R oznaczają wodory albo dwa symbole R oznaczają wodory, a dwa pozostałe symbole R oznaczają niższe grupy alkilowe, natomiast A oznacza grupę $-(CH_2)_m-$, gdzie m wynosi 1,2,3,...., $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ lub $-CH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2-$, X oznacza chlorowec a n wynosi 10-60, stanowiących żywice o z większej chemoodporności, przyczepności do podłoża i elastyczności, przydatne jako składniki powłok antykorozyjnych.

Otrzymywanie poliaryloalkilotioeterów znane jest między innymi z pracy G. Montaudo i współpracowników (Makromol. Chem. 67, 205, 1978). Znany z przytoczonej literatury sposób polega na polikondensacji aromatycznego dwutiolu, w którym grupy merkaptanowe są związane bezpośrednio z pierścieniem aromatycznym, to jest 4,4'-dwumerkaptodufenyloleńku z 1,4-dwu/bromometylo/benzenem. Polikondensację prowadzi się we wrzącym roztworze N,N-dwumetyloformamidu i wody w obecności wodorotlenku sodu jako akceptora bromowodoru. Stosowany jako podstawowy substrat 4,4'-dwumerkaptodwufenyloleńku otrzymuje się w wyniku uciążliwej i mało wydajnej redukcji odpowiedniego dwusulfochlorku.

Z opisu patentowego polskiego nr 110 205 znany jest natomiast sposób otrzymywania poliaryloalkilotioeterów przez polikondensację dwu/merkaptometylowych/ pochodnych dwufenyłu z dwu/halogenometylo/węglowodarami aromatycznymi.

Nowe poliaryloalkilotioetery będące przedmiotem wynalazku, odznaczające się dobrą odpornością chemiczną, termiczną oraz znacznie lepszą elastycznością i przyczepnością do podłoża w porównaniu z politioeterami dotychczas znanymi, otrzymuje się przez polikondensację aromatyczno-alifatycznych dwumerkaptanów o wzorze ogólnym 2, w którym symbole R mają wyżej podane znaczenie z dwuhalogeno-związkami alifatycznymi o ogólnym wzorze 3, w którym symbole A i X mają wyżej podane znaczenie.

Sposób otrzymywania nowych poliaryloalkilotioeterów według wynalazku, polega na wysokotemperaturowej polikondensacji 4,4'-dwu/merkaptometylo/dwufenyłu lub jego alkilowych pochodnych o podanym wzorze ogólnym 2 z wymienionymi dwuhalogeno-związkami alifatycznymi w rozpuszczalnikach organicznych, w obecności wodorotlenków lub węglanów metali alkalicznych jako akceptorów halogenowodoru.

Według wynalazku, do mieszaniny składającej się z 1 części molowej 4,4'-dwi-/merkaptometylo-/dwufenilu lub jego alkilowych pochodnych o podanym wzorze ogólnym 2⁶, 1,8–3,0, korzystnie 2,0 części molowych wodorotlenku lub węglanu metalu alkalicznego w rozpuszczalniku organicznym, po uprzednim azeotropowym oddestylowaniu wody wobec toluenu i oziębieniu, wprowadza się 0,8–1,2 części molowych dwuhalogenozwiązku alifatycznego o podanym wzorze ogólnym 3. Proces polikondensacji prowadzi się w temperaturze 60–180°C, korzystnie w temperaturze 120–160°C przez 0,2–10,0 godzin, korzystnie przez 0,5 godzin, po czym z reakcyjnej mieszaniny wyodrębnia się utworzony produkt przez wylanie do wody, oddzielenie, przemycie i wysuszenie. Jako rozpuszczalniki organiczne do procesu polikondensacji nadaje się zwłaszcza N,N-dwumetyloformamid, dwumetylosulfotlenek, sulfolan, N-metylo-alfa-pirolidon, N,N-dwumetyloacetamid, w ilości 1 l rozpuszczalnika na 0,1–1,0 mola, zwłaszcza na 0,8 mola 4,4'-dwi-/merkaptometylo-/dwufenilu lub jego pochodnej alkilowej.

Uzyskane sposobem według wynalazku poliaryloalkilotioetery odznaczają się bardzo dobrą chemoodpornością, równie dobrą termoodpornością, dobrą przyczepnością do podłoża, a zarazem dużą elastycznością. Dzięki tym właściwościom nadają się szczególnie jako składniki powłok antykorozyjnych lub jako powłoki antykorozyjne. Nadają się także do stosowania jako polimery o wysokiej odporności chemicznej.

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

Przykład I. 4,92 g (0,02 mola) 4,4'-dwi-/merkaptometylo-/dwufenilo o temperaturze topnienia 149,5–150,5°C rozpuszczono w 25 ml N,N-dwumetyloacetamidu, dodano 10,0 ml 4,0 molowego (2,24 g, 0,04 mola) wodnego roztworu wodorotlenku potasu i 25 ml toluenu. Przy użyciu nasadki azeotropowej oddestylowano wodę z toluenem, a następnie toluen. Mieszaninę reakcyjną oziębiono do temperatury pokojowej i wprowadzono 2,38 ml (2,86 g, 0,02 mola) eteru 2-chloroetylowego, po czym wygrzewano w temperaturze 150°C przez 0,5 godziny, a następnie wprowadzono do 200 ml wody. Wydzielony osad odsączono i dokładnie przemyto wodą i acetonem. Suszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 80°C do stałej wagi. Otrzymano 5,00 g bezpostaciowego, różowego proszku o temperaturze topnienia 128–136°C, co stanowi 79,1% wydajności obliczonej teoretycznie. Lepkość zredukowana oznaczona przy stężeniu 0,8000 g w 100 ml czterochloroetanu w temperaturze 25°C wynosi 0,246. Z analizy derywatograficznej wynika, że początek rozkładu żywicy następuje w temperaturze 250°C, najszybszy rozkład w temperaturze 315°C, a 50%-owy ubytek masy w temperaturze 600°C.

Przykład II. Reakcję polikondensacji i wyodrębnienie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów, jak w przykładzie I, z wyjątkiem użycia zamiast eteru 2-chloroetylowego 1,2-dwuchloroetanu. Otrzymano 4,12 g bezpostaciowego, bezbarwnego proszku o temperaturze topnienia 217–233°C, co stanowi 75,7% wydajności obliczonej teoretycznie. Polimer jest bardzo trudno rozpuszczalny w typowych rozpuszczalnikach organicznych.

Przykład III. Reakcję polikondensacji i wyodrębnienie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów, jak w przykładzie I, z wyjątkiem użycia zamiast eteru 2-chloroetylowego 1,3-dwubromopentanu. Otrzymano 5,00 g bezpostaciowego różowego proszku o temperaturze topnienia 148–155°C, co stanowi 87,4% wydajności obliczonej teoretycznie. Lepkość zredukowana oznaczona przy stężeniu 0,8000 g w 100 ml czterochloroetanu w temperaturze 25°C wynosi 0,238. Z analizy derywatograficznej wynika, że początek rozkładu żywicy następuje w temperaturze 240°C, najszybszy rozkład w temperaturze 310°C, a 50%-owy ubytek masy w temperaturze 490°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 eteru 2-chloroetylowego 1,4-dwubromobutanu. Otrzymano 5,00 g bezpostaciowego jasnoróżowego proszku o temperaturze topnienia 126–142°C, co stanowi 83,3% wydajności obliczonej teoretycznie. Lepkość zredukowana oznaczona przy stężeniu 0,8000 g w 100 ml czterochloroetanu w temperaturze 25°C wynosi 0,200.

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 eteru

2-chloroetylowego 1,4-dwuchlorobutanu. Otrzymano 5,00 g bezpostaciowego różowego proszku o temperaturze topnienia 136–146°C, co stanowi 83,3% wydajności obliczonej teoretycznie. Lepkość zredukowana oznaczona przy stężeniu 0,8000 g w 100 ml czterochloroetanu w temperaturze 25°C wynosi 0,181.

Przykład VI. Reakcję polikondensacji i wyodrębnienie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów, jak w przykładzie I, z wyjątkiem użycia zamiast eteru 2-chloroetylowego 1,6-dwubromoheksanu. Otrzymano 6,50 g bezpostaciowego różowego proszku o temperaturze topnienia 104–115°C, co stanowi 99,1% wydajności obliczonej teoretycznie. Lepkość zredukowana oznaczona przy stężeniu 0,8000 g w 100 ml czterochloroetanu w temperaturze 25°C wynosi 0,166.

Przykład VII. Reakcję polikondensacji i wyodrębnienie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów, jak w przykładzie I, z wyjątkiem użycia zamiast eteru 2-chloroetylowego dwu/chloroetoksy/metanolu. Otrzymano 4,70 g bezpostaciowego, czerwonego proszku o temperaturze topnienia 80–87°C, co stanowi 67,9% wydajności obliczonej teoretycznie. Lepkość zredukowana oznaczona przy stężeniu 0,8000 g w 100 ml czterochloroetanu w temperaturze 25°C wynosi 0,105.

Przykład VIII. Reakcję polikondensacji i wyodrębnienie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów, jak w przykładzie I, z wyjątkiem użycia zamiast N,N-dwumetyloacetamidu N,-metylo-alfa-pirolidonu. Otrzymano 5,44 g bezpostaciowego, różowego proszku o temperaturze topnienia 134–144°C, co stanowi 86,2% wydajności obliczonej teoretycznie. Lepkość zredukowana oznaczona przy stężeniu 0,8000 g w 100 ml czterochloroetanu w temperaturze 25°C wynosi 0,180.

Przykład IX. Reakcję polikondensacji i wyodrębnienie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów, jak w przykładzie I, z wyjątkiem użycia zamiast 25 ml N,N-dwumetyloacetamidu 200 ml N,N-dwumetyloacetamidu. Otrzymano 4,60 g bezpostaciowego proszku o temperaturze topnienia 115–131°C, co stanowi 72,8% wydajności obliczonej teoretycznie. Lepkość zredukowana oznaczona przy stężeniu 0,8000 g w 100 ml czterochloroetanu w temperaturze 25°C wynosi 1,86.

Przykład X. Reakcję polikondensacji i wyodrębnienie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów, jak w przykładzie I, z wyjątkiem użycia zamiast roztworu wodnego wodorotlenku potasu 6,80 g bezwodnego węglanu potasu. Otrzymano 5,84 g bezpostaciowego proszku o temperaturze topnienia 132–169°C, co stanowi 92,4% wydajności obliczonej teoretycznie. Lepkość zredukowana oznaczona przy stężeniu 0,8000 g w 100 ml czterochloroetanu w temperaturze 25°C wynosi 0,112.

Przykład XI. Reakcję polikondensacji i wyodrębnienie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów, jak w przykładzie I, z wyjątkiem użycia zamiast roztworu wodnego wodorotlenku potasowego, wodorotlenku sodowego. Otrzymano 5,36 g bezpostaciowego proszku o temperaturze topnienia 123–132°C, co stanowi 84,8% wydajności obliczonej teoretycznie. Lepkość zredukowana oznaczona przy stężeniu 0,8000 g w 100 ml czterochloroetanu w temperaturze 25°C wynosi 0,167.

Przykład XII. Reakcję polikondensacji i wyodrębnienie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów, jak w przykładzie I, z wyjątkiem prowadzenia procesu w temperaturze 100°C zamiast w temperaturze 150°C. Otrzymano 4,80 g bezpostaciowego proszku o temperaturze topnienia 103–121°C, co stanowi 75,6% wydajności obliczonej teoretycznie. Lepkość zredukowana oznaczona przy stężeniu 0,8000 g w 100 ml czterochloroetanu w temperaturze 25°C wynosi 0,192.

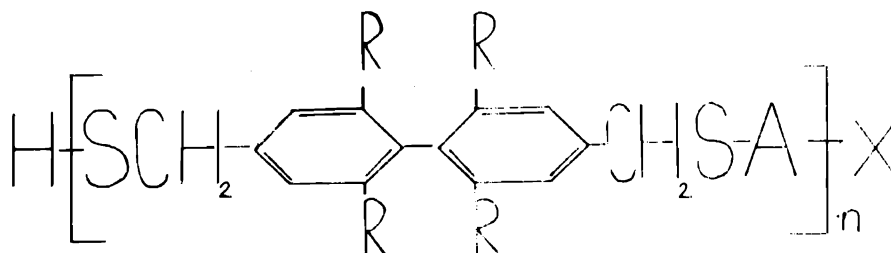
Przykład XIII. Reakcję polikondensacji i wyodrębnienie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów, jak w przykładzie I, z wyjątkiem prowadzenia procesu zamiast przez 0,5 godziny 2 godziny. Otrzymano 5,30 g bezpostaciowego proszku o temperaturze topnienia 138–149°C, co stanowi 83,9% wydajności obliczonej teoretycznie. Lepkość zredukowana oznaczona przy stężeniu 0,8000 g w 100 ml czterochloroetanu w temperaturze 25°C wynosi 0,212.

Zastrzeżenia patentowe

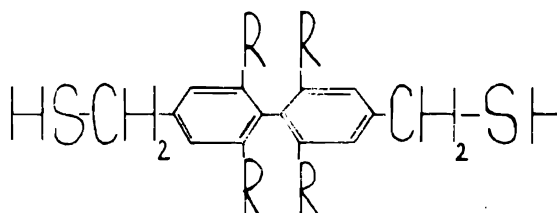
1. Sposób otrzymywania nowych poliaryloalkilotioeterów o ogólnym wzorze 1, w którym wszystkie symbole R oznaczają wodory albo dwa symbole R oznaczają wodory, a dwa pozostałe

symbole R oznaczają niższe grupy alkilowe, natomiast A oznacza grupę $-\text{CH}_2/\text{m}-$, gdzie m wynosi 1,2,3,... $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ lub $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ X oznacza chlorowec, a n wynosi 10–60, **znamienny tym**, że 4,4'-dwu-/merkaptometylo/ dwufenyl lub jego alkilowe pochodne o wzorze ogólnym 2, w którym symbole R mają wyżej podane znaczenia, poddaje się polikondensacji wysokotemperaturowej z dwuhalogenozwiązkami alifatycznymi o ogólnym wzorze 3, w którym symbole A i X mają wyżej podane znaczenie, przy czym proces polikondensacji prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym, w obecności wodorotlenku lub węglanu metalu alkalicznego, po uprzednim azeotropowym oddestylowaniu wody, w temperaturze 60–180°C, przez okres 0,2–10,0 godzin, stosując na 1 mol 4,4'-dwu-/merkaptometylo/-dwufenylozwiązku 1,8–3,0, korzystnie 2,0 mole wodorotlenku lub węglanu metalu alkalicznego i 0,8–1,2 mola dwuhalogenozwiązku alifatycznego.

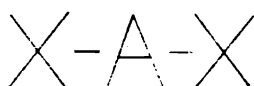
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalniki organiczne stosuje się, N,N-dwumetyloformamid, dwumetylosulfotlenek, sulfolan, N-metylo-alfa-pirolidon, N,N-dwumetyloacetamid, w ilości 1 litr na 0,1–1,0 mola, zwłaszcza na 0,8 mola 4,4'-dwu-/merkaptometylo/-dwufenylozwiązku.



WZÓR 1



WZÓR 2



WZÓR 3