

Nowy monomer alifatyczny z ugrupowaniem allilowym oraz sposób otrzymywania nowego monomeru alifatycznego z ugrupowaniem allilowym

Przedmiotem wynalazku jest nowy monomer alifatyczny z ugrupowaniem allilowym oraz sposób jego otrzymywania.

Do sieciowania nienasyconych poliestrów, otrzymywanych w wyniku polikondensacji kwasów dikarboksylowych lub ich bezwodników z różnego rodzaju glikolami, najczęściej stosuje się styren.

Sieciowanie nienasyconych żywic poliestrowych przebiega według wolnorodnikowego mechanizmu reakcji poliestru z monomerem sieciującym z udziałem wiązań nienasyconych. W nienasyconych żywicach poliestrowych styren równocześnie pełni rolę monomeru sieciującego oraz rozpuszczalnika poliestru. Żywice tego typu są używane głównie do wytwarzania różnego typu laminatów (materiały konstrukcyjne). Jednak stosowanie ich jako pokryć (farby, lakiery) jest utrudnione ze względu na efekt inhibicji tlenowej występujący podczas procesu sieciowania powłoki oraz ze względu na odparowywanie styrenu, który jest szkodliwy dla zdrowia ludzkiego. Oba te zjawiska znacząco obniżają jakość i wygląd otrzymywanych powłok a niejednokrotnie uniemożliwiają ich tworzenie.

Znane są sposoby otrzymywania związków zawierających grupy allilowe oraz ich zastosowanie jako monomerów sieciujących, wbudowanych w strukturę nienasyconych poliestrów. Z publikacji Rokicki G., Szymańska E.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, 70, 2031, znane jest stosowanie w tym celu eterów allilowych o różnej strukturze, np. eteru monoallilowego trimetylopropanu, eteru monoallilowego gliceryny, eteru triallilowego pentaerytrytu. W publikacji ujawniono również sposób otrzymywania 1-alliloksyheksano-5,6-diolu oraz eteru diallilowego pentaerytrytu w reakcji związku wielohydroksylowego zawierającego dwie zabezpieczone grupy hydroksylowe z chlorkiem allilu. Stosując rozpuszczalniki organiczne wytworzono następnie powłoki przez naniesienie na płytki szklane żywic poliestrowych zawierających powyższe monomery, które sieciowano promieniowaniem UV w obecności fotoinicjatora, w atmosferze powietrza. W celu uzyskania pokryć o większych twardościach konieczne było zastosowanie dodatku naftenianu kobaltu.

W publikacji Labros G. Meimetis, David E. Williams, Nasrin R. Mawji i inni: *J. Med. Chem.* 2012, 55, 503–514 opisano trój etapowy proces wytwarzania pochodnej ketalowej 3-(3-hydroksypropoksy)propano-1,2-diolu stosując ketal glicerolu (4-hydroksymetylo-2,2-dimetylo-1,3-dioksolanu) oraz eter 3-benzyloksi-1-bromopropylowy. Podstawową wadą powyższej metody jest niska wydajność oraz konieczność użycia drogich i trudnodostępnych surowców.

W publikacji Jung S.J., Lee S.J., Cho W.J., Ha C.S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 69, 695, ujawniono stosowanie eteru diallilowego trimetylopropanu jako monomeru sieciującego do wytwarzania wodorocieńczalnych poliestrów. Proces wbudowania monomeru sieciującego w łańcuch polimeru polegał na wieloetapowej reakcji z zastosowaniem bezwodnika trimelitowego, kwasu fumarowego, bezwodnika ftalowego, kwasu tereftalowego, propano-1,2-diolu, glikolu etylenowego oraz glikolu dietylenowego. Wodorocieńczalność produktu uzyskano zubożając trietyloaminą wolne grupy karboksylowe, pochodzące od bezwodnika trimelitowego.

W procesie sieciowania różnego typu produktów powłokotwórczych otrzymywanych w oparciu o żywice alkidowe często stosuje się ugrupowania allilowe zawarte w naturalnych olejach roślinnych. Z publikacji Saravari O., Phapant P., Pimpan V.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, 96, 1170 znane jest wytwarzanie powłok z wodorocieńczalnych akrylowo-alkidowych żywic modyfikowanych olejem palmowym oraz tungowym.

Z publikacji Rokicki G., Wodzicki H.: *Macromol. Mater. Eng.* 2000, 278, 17 znane są wodorocieńczalne poliestry otrzymane na bazie kwasu 5-sulfoizoftalowego, w których

sieciowaniu uczestniczą ugrupowania allilowe wbudowane w łańcuch polimeru. Monomery z ugrupowaniem allilowym stosuje się również w technologiach poliuretanów (Gunduz G., Khalid A.H., Mecidoglu A., Aras L.: *Prog. Org. Coat.* 2004, 49, 259).

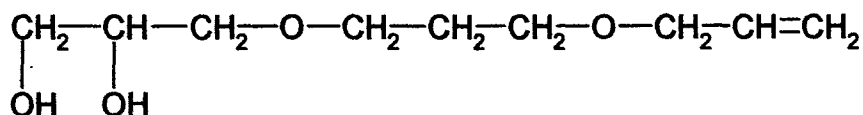
Znane i dotychczas stosowane do utwardzania nienasyconych poliestrów monomery allilowe charakteryzują się zróżnicowaną aktywnością w wolnorodnikowych reakcjach sieciowania. Dlatego, aby uzyskać powłoki o zadowalających twardościach często konieczne jest dodatkowe użycie sykatyw, np. naftenianu kobaltu.

Wymagania stawiane monomerom stosowanym w syntezie wodorozcieńczalnych poliestrów, zwłaszcza zawierających hydrofilową grupę sulfonianową, dotyczą głównie konieczności zapewnienia kompatybilności monomeru ze środowiskiem reakcji otrzymywania poliestru. Ponadto, wbudowany w strukturę poliestru monomer z ugrupowaniem allilowym nie powinien negatywnie wpływać na jego hydrofilowe właściwości.

Nowy monomer alifatyczny z ugrupowaniem allilowym według wynalazku może być stosowany jako monomer sieciujący poliestrów, zwłaszcza rozcieńczalnych wodą. Wbudowanie monomeru w strukturę poliestru pozwala uniknąć problemu związanego z jego odparowywaniem w trakcie procesu sieciowania powłoki polimerowej. Ponadto, ugrupowania allilowe charakteryzują się bardzo wysoką odpornością na inhibicję tlenową.

Nowy alifatyczny monomer z ugrupowaniem allilowym według wynalazku otrzymuje się w sposób efektywny, przyjazny środowisku, z użyciem niedrogich i łatwo dostępnych surowców. Struktura chemiczna nowego związku umożliwia jego wbudowanie w łańcuch poliestru w procesie polikondensacji. Monomer według wynalazku spełnia rolę „wewnętrznego” monomeru sieciującego. Obecność ugrupowań eterowych w cząsteczce nowego związku sprzyja dodatkowo wodorozcieńczalności końcowego produktu.

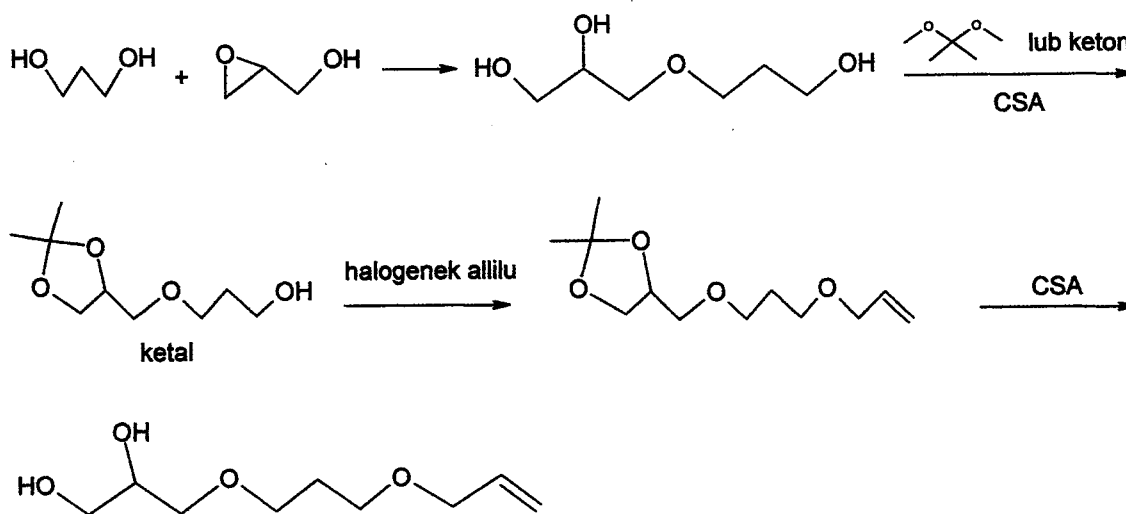
Przedmiotem wynalazku jest nowy monomer alifatyczny z ugrupowaniem allilowym, którym jest 3-(3-alkoksypropoksy)propano-1,2-diol o wzorze 1:



1

Wynalazek dotyczy również sposobu otrzymywania nowego monomeru alifatycznego z ugrupowaniem allilowym, którym jest 3-(3-alkoksypropoksy)propano-1,2-diol o wzorze 1.

Nowy monomer według wynalazku otrzymuje się w wyniku wieloetapowej syntezy przedstawionej na schemacie:



gdzie: CSA oznacza kwas kamforosulfonowy.

Sposób otrzymywania nowego monomeru alifatycznego z ugrupowaniem allilowym, którym jest 3-(3-alkoksypropoksy)propano-1,2-diol o wzorze 1, według wynalazku, polega na tym, że 1,3-propanodiol poddaje się reakcji z 2,3-epoksy-1-propanolem w obecności katalizatora. Produkt reakcji, 3-(3-hydroksypropoksy)propano-1,2-diol, wyodrębnia się, a następnie poddaje się reakcji zabezpieczenia grup hydroksylowych 1 i 2. Otrzymany ketal poddaje się reakcji alkilowania halogenkiem allilu w obecności katalizatora, w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, następnie znosi się zabezpieczenie grup hydroksylowych 1 i 2, i wyodrębnia się produkt znanymi metodami.

Korzystnie jako katalizator reakcji 1,3-propanodiolu z 2,3-epoksy-1-propanolem stosuje się wodorek metalu alkalicznego.

Jako wodorek metalu alkalicznego korzystnie stosuje się wodorek sodu.

Korzystnie jest prowadzić reakcję 1,3-propanodiolu z 2,3-epoksy-1-propanolem w temperaturze 20 - 70 °C, najkorzystniej w temperaturze 40 - 50 °C.

Korzystnie jest do 1,3-propanodiolu wkraplać 2,3-epoksy-1-propanol przez 4 - 6 godzin

Korzystnie jest prowadzić reakcję 1,3-propanodiolu z 2,3-epoksy-1-propanolem w stosunku molowym wynoszącym od 1.00 : 1.00 do 3.50 : 1.00.

Korzystnie 3-(3-hydroksypropoksy)propano-1,2-diol wyodrębnia się metodą destylacji frakcyjnej.

Korzystnie 3-(3-hydroksypropoksy)propano-1,2-diol wyodrębnia się metodą destylacji frakcyjnej w temperaturze 116-119°C pod zmniejszonym ciśnieniem, najkorzystniej pod ciśnieniem 0,1 mmHg.

Korzystnie do zabezpieczenia grup hydroksylowych 1 i 2 w 3-(3-hydroksypropoksy)propano-1,2-diolu stosuje się 2,2-dimetoksypropan.

Korzystnie 3-(3-hydroksypropoksy)propano-1,2-diol poddaje się reakcji z 2,2-dimetoksypropanem w temperaturze 40 - 50 °C.

Korzystnie 3-(3-hydroksypropoksy)propano-1,2-diol poddaje się reakcji z 2,2-dimetoksypropanem w obecności katalizatora.

Korzystnie jako katalizator reakcji 3-(3-hydroksypropoksy)propano-1,2-diolu z 2,2-dimetoksypropanem stosuje się kwas kamforosulfonowy.

Korzystnie 3-(3-hydroksypropoksy)propano-1,2-diol poddaje się reakcji z 2,2-dimetoksypropanem w stosunku molowym wynoszącym od 1 : 3 do 1 : 4.

Również korzystnie do zabezpieczenia grup hydroksylowych 1 i 2 w 3-(3-hydroksypropoksy)propano-1,2-diolu stosuje się keton, najkorzystniej aceton.

Korzystnie 3-(3-hydroksypropoksy)propano-1,2-diol poddaje się reakcji z ketonem w obecności katalizatora.

Korzystnie jako katalizator reakcji 3-(3-hydroksypropoksy)propano-1,2-diolu z ketonem stosuje się kwas kamforosulfonowy.

Korzystnie 3-(3-hydroksypropoksy)propano-1,2-diol poddaje się reakcji z ketonem w temperaturze 50 °C

Korzystnie jako katalizator reakcji ketalu z halogenkiem allilu stosuje się wodorek metalu alkalicznego.

Korzystnie jako katalizator reakcji ketalu z halogenkiem allilu stosuje się wodorek sodu.

Korzystnie reakcję alkilowania ketalu halogenkiem allilu prowadzi się w temperaturze 40 - 50 °C.

Korzystnie jest prowadzić reakcję alkilowania ketalu w stosunku molowym ketal : halogenek allilu : katalizator wynoszącym 1.00 : 1.00 - 1.15 : 1.00 - 1.15.

Korzystnie jako halogenek allilu stosuje się bromek allilu.

Korzystnie reakcję alkilowania ketalu prowadzi się w tetrahydrofuranie.

Korzystnie zabezpieczenie grup hydroksylowych 1 i 2 znosi się przez hydrolizę produktu alkilowania 3-(3-hydroksypropoksy)propano-1,2-diolu z zabezpieczonymi grupami

hydroksylowymi 1 i 2 w obecności kwasu organicznego, najkorzystniej kwasu kamforosulfonowego.

Korzystnie reakcję hydrolizy produktu alkilowania 3-(3-hydroksypropoksy)propano-1,2-diolu z zabezpieczonymi grupami hydroksylowymi 1 i 2 prowadzi się w temperaturze 40 - 50 °C, pod zmniejszonym ciśnieniem, najkorzystniej pod ciśnieniem 10 mmHg.

Otrzymany nowy monomer alifatyczny z ugrupowaniem allilowym – 3-(3-alkoksypropoksy)propano-1,2-diol - jest związkiem o budowie krystalicznej i białej barwie. Nowy monomer znajduje zastosowanie głównie jako monomer sieciujący poliestrów, zwłaszcza wodorozcieńczalnych. Obecność dwóch grup hydroksylowych w cząsteczce związku pozwala na jego łatwe wbudowanie w łańcuch poliestru w procesie polikondensacji. Ponadto, zawarte w cząsteczce związku ugrupowania eterowe sprzyjają dodatkowo wodorozcieńczalności końcowego produktu. Wbudowany w łańcuch polimeru monomer według wynalazku umożliwia sieciowanie powłok poliestrowych promieniowaniem UV w obecności fotoinicjatorów. Rozwiązanie według wynalazku eliminuje problem związany z parowaniem monomeru sieciującego podczas utwardzania powłoki, a ponadto pozwala uniknąć konieczności stosowania sykatyw czy też innych związków, w tym rozpuszczalników organicznych, w celu uzyskania powłok o pożądanych właściwościach fizyko-mechanicznych. Otrzymane powłoki charakteryzuje brak efektu związanego z inhibicją tlenową, co przyczynia się do powstania dobrej jakości powłok na różnego typu podłożach.

Przedmiot zgłoszenia przedstawiono w przykładach.

Przykład I

Do reaktora o pojemności 1000 cm³ zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne, termometr, wkraplacz oraz króciec doprowadzający gaz obojętny (azot) wprowadzono 3,2 g (0,13 mol) NaH oraz wprowadzono 610 g (8 moli) 1,3-propanodiolu i mieszano. Po 2 godzinach temperaturę podniesiono do 45 °C, po czym przez następne 5 godzin wkroplono 170 g (2,3 mola) glicydotu (2,3-epoksy-1-propanol). Następnie grzanie wyłączono, mieszaninę reakcyjną pozostawiono na mieszadle magnetycznym na 24h. Po tym czasie 3-(3-hydroksypropoksy)propano-1,2-diol wyodrębniono poprzez oddestylowanie nadmiaru 1,3-propanodiolu pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie metodą destylacji frakcyjnej w temperaturze 116-119°C pod ciśnieniem 0,1 mmHg. Otrzymano 262 g produktu z wydajnością 76 %. Następnie do reaktora o pojemności 2000 cm³ zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne, termometr, chłodnicę zwrotną oraz króciec doprowadzający gaz obojętny (azot)

wprowadzono 240g (1,6 mol) 3-(3-hydroksypropoksy)propano-1,2-diolu otrzymanego zgodnie z powyższym opisem, 580 g (5,7 mola) 2,2-dimetoksypropanu i 2g (0,0086 mola) kwasu kamforosulfonowego. Reakcję prowadzono w temperaturze 50°C przez 24 godziny, po czym oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem metanol i nieprzereagowany 2,2-dimetoksypropan. Do pozostałości dodano 250 cm³ 5% roztworu wodnego NaHCO₃. Uzyskany ketal wyodrębniono przez ekstrakcję CH₂Cl₂, suszenie nad bezwodnym MgSO₄ i sączenie na lejku Schotta.

Do reaktora pojemności 2000 cm³ zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne, króciec doprowadzający gaz obojętny (azot), wkraplacz z wyrównywaniem ciśnienia, chłodnicę zwrotną, termometr, wprowadzono 150 g THF i 38,5 g (1,6 mola) NaH, po czym wdroplono 271 g (1,4 mola) otrzymanego wcześniej ketalu rozpuszczonego w 350 g THF. Po 4h od wdroplenia ketalu do kolby dodano 192 g (1,6 mola) bromku allilu. Reakcję prowadzono przez 24 godziny w temperaturze 45°C. Rozpuszczalnik oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkt alkilowania ketalu wyodrębniono przez ekstrakcję CH₂Cl₂, suszenie nad bezwodnym MgSO₄ i sączenie na lejku Schotta. W wyniku dodatkowego oczyszczania produktu metodą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (0,1 mmHg) w temperaturze 81°C otrzymano 290 g bezbarwnej cieczy z wydajnością 88 %.

Monomer alifatyczny z ugrupowaniem allilowym – 3-(3-alkoksypropoksy)propano-1,2diol otrzymano w wyniku hydrolizy 285 g (1,23 mola) produktu alkilowania ketalu prowadzonej w reaktorze o pojemności 2000 cm³ zaopatrzonym w czaszę grzejną, mieszadło magnetyczne, chłodnicę destylacyjną, dopływ gazu obojętnego (azot) w obecności 500 g wody, oraz 4 g (17,2 mmola) kwasu kamforosulfonowego. Reakcję prowadzono przez 4 godziny w temperaturze 45 °C pod ciśnieniem 10mmHg oddestylowując powstający podczas hydrolizy aceton. Produkt hydrolizy wyodrębniono przez ekstrakcję CH₂Cl₂, suszenie nad bezwodnym MgSO₄ i sączenie na lejku Schotta. W wyniku dodatkowego oczyszczania produktu metodą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (0,08 mmHg) w temperaturze 108-111°C otrzymano 206 g 3-(3-alkoksypropoksy)propano-1,2diolu w postaci bezbarwnej cieczy z wydajnością 88 %. Strukturę produktu potwierdzono za pomocą analizy spektroskopowej.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ(ppm)= 1,82 (m, CH₂CH₂CH₂O), 3,40-3,68 (m, CH₂CH₂CH₂O, HOCH₂HOCH₂CH₂O), 3,82 (HOCH₂HOCH₂CH₂O), 5,18 (dd, CH₂CH=CH₂), 5,87 (m, CH₂CH=CH₂).

^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 29,66$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), $63,89$ ($\text{HOCH}_2\text{HOCHCH}_2\text{O}$), $67,06$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), $68,56$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), $70,52$ ($\text{HOCH}_2\text{HOCHCH}_2\text{O}$), $71,75$ ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), $72,18$ ($\text{HOCH}_2\text{HOCHCH}_2\text{O}$), $116,92$ ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), $134,73$ ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$).
Masa molowa wynosi 190,22 g/mol.

Przykład II

Do reaktora o pojemności 1000 cm^3 zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne, termometr, wkraplacz oraz króciec doprowadzający gaz obojętny (azot) wprowadzono 3,2 g (0,13 mol) NaH oraz wprowadzono 610 g (8 moli) 1,3-propanodiolu i mieszano. Po 2 godzinach temperaturę podniesiono do $60\text{ }^\circ\text{C}$, po czym przez następne 5 godzin wkroplono 170 g (2,3 mola) glicydotu (2,3-epoksy-1-propanol). Następnie grzanie wyłączono, mieszaninę reakcyjną pozostawiono na mieszadle magnetycznym na 24h. Po tym czasie 3-(3-hydroksypropoksy)propano-1,2-diol wyodrębniono poprzez oddestylowanie nadmiaru 1,3-propanodiolu pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie metodą destylacji frakcyjnej w temperaturze $116\text{-}119\text{ }^\circ\text{C}$ pod ciśnieniem $0,1\text{ mmHg}$. Otrzymano 276 g produktu z wydajnością 80 %.

Następnie do reaktora o pojemności 2000 cm^3 zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne, termometr, chłodnicę zwrotną oraz króciec doprowadzający gaz obojętny (azot) wprowadzono 240g (1,6 mol) 3-(3-hydroksypropoksy)propano-1,2-diolu otrzymanego zgodnie z powyższym opisem, 580 g (5,7 mola) 2,2-dimetoksypropanu i 2g (0,0086 mola) kwasu kamforosulfonowego. Reakcję prowadzono w temperaturze $50\text{ }^\circ\text{C}$ przez 24 godziny, po czym oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem metanol i nieprzereagowany 2,2-dimetoksypropan. Do pozostałości dodano 250 cm^3 5% roztworu wodnego NaHCO_3 . Uzyskany ketal wyodrębniono przez ekstrakcję CH_2Cl_2 , suszenie nad bezwodnym MgSO_4 i sączenie na lejku Schotta.

Do reaktora pojemności 2000 cm^3 zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne, króciec doprowadzający gaz obojętny (azot), wkraplacz z wyrównywaniem ciśnienia, chłodnicę zwrotną, termometr, wprowadzono 150 g THF i 38,5 g (1,6 mola) NaH, po czym wkroplono 271 g (1,4 mola) otrzymanego wcześniej ketalu rozpuszczonego w 350 g THF. Po 4h od wkroplenia ketalu do kolby dodano 192 g (1,6 mola) bromku allilu. Reakcję prowadzono przez 24 godziny w temperaturze $45\text{ }^\circ\text{C}$. Rozpuszczalnik oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkt alkilowania ketalu wyodrębniono przez ekstrakcję CH_2Cl_2 , suszenie nad

bezwodnym $MgSO_4$ i sączenie na lejku Schotta. W wyniku dodatkowego oczyszczania produktu metodą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (0,1 mmHg) w temperaturze 80-81 °C otrzymano 290 g bezbarwnej cieczy z wydajnością 88 %.

Monomer alifatyczny z ugrupowaniem allilowym – 3-(3-alkoksypropoksy)propano-1,2diol otrzymano w wyniku hydrolizy 285 g (1,23 mola) produktu alkilowania ketalu prowadzonej w reaktorze o pojemności 2000 cm³ zaopatrzonym w czaszę grzejną, mieszadło magnetyczne, chłodnicę destylacyjną, dopływ gazu obojętnego (azot) w obecności 500 g wody, oraz 4 g (17,2 mmola) kwasu kamforosulfonowego. Reakcję prowadzono przez 4 godziny w temperaturze 45 °C pod ciśnieniem 10mmHg oddestylowując powstający podczas hydrolizy aceton. Produkt hydrolizy wyodrębniono przez ekstrakcję CH_2Cl_2 , suszenie nad bezwodnym $MgSO_4$ i sączenie na lejku Schotta. W wyniku dodatkowego oczyszczania produktu metodą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (0,08 mmHg) w temperaturze 108-111 °C, otrzymano 206 g 3-(3-alkoksypropoksy)propano-1,2diolu w postaci bezbarwnej cieczy z wydajnością 88 %. Strukturę produktu potwierdzono za pomocą analizy spektroskopowej.

¹H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 1,82 (m, $CH_2CH_2CH_2O$), 3,40-3,68 (m, $CH_2CH_2CH_2O$, $HOCH_2HOCHCH_2O$), 3,82 ($HOCH_2HOCHCH_2O$), 5,18 (dd, $CH_2CH=CH_2$), 5,87 (m, $CH_2CH=CH_2$).

¹³C NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 29,66 ($CH_2CH_2CH_2O$), 63,89 ($HOCH_2HOCHCH_2O$), 67,06 ($CH_2CH_2CH_2O$), 68,56 ($CH_2CH_2CH_2O$), 70,52 ($HOCH_2HOCHCH_2O$), 71,75 ($CH_2CH=CH_2$), 72,18 ($HOCH_2HOCHCH_2O$), 116,92 ($CH_2CH=CH_2$), 134,73 ($CH_2CH=CH_2$).

Masa molowa wynosi 190,22 g/mol.

Przykład III

Do reaktora o pojemności 1000 cm³ zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne, termometr, wkraplacz oraz króciec doprowadzający gaz obojętny (azot) wprowadzono 3,2 g (0,13 mol) NaH oraz wprowadzono 610 g (8 moli) 1,3-propanodiolu i mieszano. Po 2 godzinach temperaturę podniesiono do 30 °C, po czym przez następne 5 godzin wkroplono 170 g (2,3 mola) glicydotu (2,3-epoksy-1-propanol). Następnie grzanie wyłączono, mieszaninę reakcyjną pozostawiono na mieszadle magnetycznym na 24h. Po tym czasie 3-(3-hydroksypropoksy)propano-1,2-diol wyodrębniono poprzez oddestylowanie nadmiaru 1,3-propanodiolu pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie metodą destylacji frakcyjnej w

temperaturze 116-119°C pod ciśnieniem 0,1 mmHg. Otrzymano 227 g produktu z wydajnością 66 %.

Następnie do reaktora o pojemności 2000 cm³ zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne, termometr, chłodnicę zwrotną oraz króciec doprowadzający gaz obojętny (azot) wprowadzono 240g (1,6 mol) 3-(3-hydroksypropoksy)propano-1,2-diolu otrzymanego zgodnie z powyższym opisem, 580 g (5,7 mola) 2,2-dimetoksypropanu i 2g (0,0086 mola) kwasu kamforosulfonowego. Reakcję prowadzono w temperaturze 50°C przez 24 godziny, po czym oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem metanol i nieprzereagowany 2,2-dimetoksypropan. Do pozostałości dodano 250 cm³ 5% roztworu wodnego NaHCO₃. Uzyskany ketal wyodrębniono przez ekstrakcję CH₂Cl₂, suszenie nad bezwodnym MgSO₄ i sączenie na lejku Schotta.

Do reaktora pojemności 2000 cm³ zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne, króciec doprowadzający gaz obojętny (azot), wkraplacz z wyrównywaniem ciśnienia, chłodnicę zwrotną, termometr, wprowadzono 150 g THF i 38,5 g (1,6 mola) NaH, po czym wkroplono 271 g (1,4 mola) otrzymanego wcześniej ketalu rozpuszczonego w 350 g THF. Po 4h od wkroplenia ketalu do kolby dodano 192 g (1,6 mola) bromku allilu. Reakcję prowadzono przez 24 godziny w temperaturze 45°C. Rozpuszczalnik oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkt alkilowania ketalu wyodrębniono przez ekstrakcję CH₂Cl₂, suszenie nad bezwodnym MgSO₄ i sączenie na lejku Schotta. W wyniku dodatkowego oczyszczania produktu metodą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (0,1 mmHg) w temperaturze 80-81°C otrzymano 290 g bezbarwnej cieczy z wydajnością 88 %.

Monomer alifatyczny z ugrupowaniem allilowym – 3-(3-alkoksypropoksy)propano-1,2diol otrzymano w wyniku hydrolizy 285 g (1,23 mola) produktu alkilowania ketalu prowadzonej w reaktorze o pojemności 2000 cm³ zaopatrzonym w czaszę grzejną, mieszadło magnetyczne, chłodnicę destylacyjną, dopływ gazu obojętnego (azot) w obecności 500 g wody, oraz 4 g (17,2 mmola) kwasu kamforosulfonowego. Reakcję prowadzono przez 4 godziny w temperaturze 45 °C pod ciśnieniem 10mmHg oddestylowując powstający podczas hydrolizy aceton. Produkt hydrolizy wyodrębniono przez ekstrakcję CH₂Cl₂, suszenie nad bezwodnym MgSO₄ i sączenie na lejku Schotta. W wyniku dodatkowego oczyszczania produktu metodą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (0,08 mmHg) w temperaturze 108-111°C, otrzymano 206 g 3-(3-alkoksypropoksy)propano-1,2diolu w postaci bezbarwnej cieczy z wydajnością 88 %. Strukturę produktu potwierdzono za pomocą analizy spektroskopowej.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 1,82$ (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3,40-3,68 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{HOCH}_2\text{HOCHCH}_2\text{O}$), 3,82 ($\text{HOCH}_2\text{HOCHCH}_2\text{O}$), 5,18 (dd, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,87 (m, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$).

$^{13}\text{C NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 29,66$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 63,89 ($\text{HOCH}_2\text{HOCHCH}_2\text{O}$), 67,06 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 68,56 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70,52 ($\text{HOCH}_2\text{HOCHCH}_2\text{O}$), 71,75 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 72,18 ($\text{HOCH}_2\text{HOCHCH}_2\text{O}$), 116,92 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 134,73 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$).

Masa molowa wynosi 190,22 g/mol.

Przykład IV

Do reaktora o pojemności 1000 cm^3 zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne, termometr, wkraplacz oraz króciec doprowadzający gaz obojętny (azot) wprowadzono 3,1 g (0,13 mol) NaH oraz wprowadzono 500,8 g (6,6 mola) 1,3-propanodiolu i mieszano. Po 2 godzinach temperaturę podniesiono do 45 °C, po czym przez następne 5 godzin wkroplono 279,2 g (3,8 mola) glicydotu (2,3-epoksy-1-propanol). Następnie grzanie wyłączono, mieszaninę reakcyjną pozostawiono na mieszadle magnetycznym na 24h. Po tym czasie 3-(3-hydroksypropoksy)propano-1,2-diol wyodrębniono poprzez oddestylowanie nadmiaru 1,3-propanodiolu pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie metodą destylacji frakcyjnej w temperaturze 116-119°C pod ciśnieniem 0,1 mmHg. Otrzymano 251,6 g produktu z wydajnością 73 %.

Następnie do reaktora o pojemności 2000 cm^3 zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne, termometr, chłodnicę zwrotną oraz króciec doprowadzający gaz obojętny (azot) wprowadzono 240g (1,6 mol) 3-(3-hydroksypropoksy)propano-1,2-diolu otrzymanego zgodnie z powyższym opisem, 580 g (5,7 mola) 2,2-dimetoksypropanu i 2g (0,0086 mola) kwasu kamforosulfonowego. Reakcję prowadzono w temperaturze 50°C przez 24 godziny, po czym oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem metanol i nieprzereagowany 2,2-dimetoksypropan. Do pozostałości dodano 250 cm^3 5% roztworu wodnego NaHCO_3 . Uzyskany ketal wyodrębniono przez ekstrakcję CH_2Cl_2 , suszenie nad bezwodnym MgSO_4 i sączenie na lejku Schotta.

Do reaktora pojemności 2000 cm^3 zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne, króciec doprowadzający gaz obojętny (azot), wkraplacz z wyrównywaniem ciśnienia, chłodnicę zwrotną, termometr, wprowadzono 150 g THF i 38,5 g (1,6 mola) NaH, po czym wkroplono 271 g (1,4 mola) otrzymanego wcześniej ketalu rozpuszczonego w 350 g THF. Po 4h od

wkroplenia ketalu do kolby dodano 192 g (1,6 mola) bromku allilu. Reakcję prowadzono przez 24 godziny w temperaturze 45°C. Rozpuszczalnik oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkt alkilowania ketalu wyodrębniono przez ekstrakcję CH₂Cl₂, suszenie nad bezwodnym MgSO₄ i sączenie na lejku Schotta. W wyniku dodatkowego oczyszczania produktu metodą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (0,1 mmHg) w temperaturze 80-81°C otrzymano 290 g bezbarwnej cieczy z wydajnością 88 %.

Monomer alifatyczny z ugrupowaniem allilowym – 3-(3-alkoksypropoksy)propano-1,2diol otrzymano w wyniku hydrolizy 285 g (1,23 mola) produktu alkilowania ketalu prowadzonej w reaktorze o pojemności 2000 cm³ zaopatrzonym w czaszę grzejącą, mieszadło magnetyczne, chłodnicę destylacyjną, dopływ gazu obojętnego (azot) w obecności 500 g wody, oraz 4 g (17,2 mmola) kwasu kamforosulfonowego. Reakcję prowadzono przez 4 godziny w temperaturze 45 °C pod ciśnieniem 10mmHg oddestylowując powstający podczas hydrolizy aceton. Produkt hydrolizy wyodrębniono przez ekstrakcję CH₂Cl₂, suszenie nad bezwodnym MgSO₄ i sączenie na lejku Schotta. W wyniku dodatkowego oczyszczania produktu metodą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (0,08 mmHg) w temperaturze 108-111°C otrzymano 206 g 3-(3-alkoksypropoksy)propano-1,2diolu w postaci bezbarwnej cieczy z wydajnością 88 %. Strukturę produktu potwierdzono za pomocą analizy spektroskopowej.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ(ppm)= 1,82 (m, CH₂CH₂CH₂O), 3,40-3,68 (m, CH₂CH₂CH₂O, HOCH₂HOCHCH₂O), 3,82 (HOCH₂HOCHCH₂O), 5,18 (dd, CH₂CH=CH₂), 5,87 (m, CH₂CH=CH₂).

¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃): δ(ppm)= 29,66 (CH₂CH₂CH₂O), 63,89 (HOCH₂HOCHCH₂O), 67,06 (CH₂CH₂CH₂O), 68,56 (CH₂CH₂CH₂O), 70,52 (HOCH₂HOCHCH₂O), 71,75 (CH₂CH=CH₂), 72,18 (HOCH₂HOCHCH₂O), 116,92 (CH₂CH=CH₂), 134,73 (CH₂CH=CH₂).

Masa molowa wynosi 190,22 g/mol.

Przykład V

Do reaktora o pojemności 1000 cm³ zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne, termometr, wkraplacz oraz króciec doprowadzający gaz obojętny (azot) wprowadzono 3,2 g (0,13 mol) NaH oraz wprowadzono 610 g (8 moli) 1,3-propanodiolu i mieszano. Po 2 godzinach temperaturę podniesiono do 45 °C, po czym przez następne 5 godzin wkroplono 170 g (2,3 mola) glicydotu (2,3-epoksy-1-propanol). Następnie grzanie wyłączono, mieszaninę reakcyjną pozostawiono na mieszadle magnetycznym na 24h. Po tym czasie 3-(3-

hydroksypropoksy)propano-1,2-diol wyodrębniono poprzez oddestylowanie nadmiaru 1,3-propanodiolu pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie metodą destylacji frakcyjnej w temperaturze 116-119°C pod ciśnieniem 0,1 mmHg. Otrzymano 262 g produktu z wydajnością 76 %.

Następnie do reaktora o pojemności 2000 cm³ zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne, termometr, chłodnicę zwrotną oraz króciec doprowadzający gaz obojętny (azot) wprowadzono 240g (1,6 mol) 3-(3-hydroksypropoksy)propano-1,2-diolu otrzymanego zgodnie z powyższym opisem, 331 g (5,7 mola) acetonu i 2g (0,0086 mola) kwasu kamforosulfonowego. Reakcję prowadzono w temperaturze 50°C przez 24 godziny, po czym oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem wodę i nieprzereagowany aceton. Do pozostałości dodano 250 cm³ 5% roztworu wodnego NaHCO₃. Uzyskany ketal wyodrębniono przez ekstrakcję CH₂Cl₂, suszenie nad bezwodnym MgSO₄ i sączenie na lejku Schotta.

Do reaktora pojemności 2000 cm³ zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne, króciec doprowadzający gaz obojętny (azot), wkraplacz z wyrównywaniem ciśnienia, chłodnicę zwrotną, termometr, wprowadzono 150 g THF i 38,5 g (1,6 mola) NaH, po czym wdroplono 271 g (1,4 mola) otrzymanego wcześniej ketalu rozpuszczonego w 350 g THF. Po 4h od wdroplenia ketalu do kolby dodano 192 g (1,6 mola) bromku allilu. Reakcję prowadzono przez 24 godziny w temperaturze 45°C. Rozpuszczalnik oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkt alkilowania ketalu wyodrębniono przez ekstrakcję CH₂Cl₂, suszenie nad bezwodnym MgSO₄ i sączenie na lejku Schotta. W wyniku dodatkowego oczyszczania produktu metodą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (0,1 mmHg) w temperaturze 80-81°C otrzymano 290 g bezbarwnej cieczy z wydajnością 88 %.

Monomer alifatyczny z ugrupowaniem allilowym – 3-(3-alkoksypropoksy)propano-1,2diol otrzymano w wyniku hydrolizy 285 g (1,23 mola) produktu alkilowania ketalu prowadzonej w reaktorze o pojemności 2000 cm³ zaopatrzonym w czasę grzejną, mieszadło magnetyczne, chłodnicę destylacyjną, dopływ gazu obojętnego (azot) w obecności 500 g wody, oraz 4 g (17,2 mmola) kwasu kamforosulfonowego. Reakcję prowadzono przez 4 godziny w temperaturze 45 °C pod ciśnieniem 10mmHg oddestylowując powstający podczas hydrolizy aceton. Produkt hydrolizy wyodrębniono przez ekstrakcję CH₂Cl₂, suszenie nad bezwodnym MgSO₄ i sączenie na lejku Schotta. W wyniku dodatkowego oczyszczania produktu metodą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (0,08 mmHg) w temperaturze 108-111°C otrzymano

206 g 3-(3-alkoksypropoksy)propano-1,2diolu w postaci bezbarwnej cieczy z wydajnością 88 %. Strukturę produktu potwierdzono za pomocą analizy spektroskopowej.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 1,82$ (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3,40-3,68 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{HOCH}_2\text{HOCHCH}_2\text{O}$), 3,82 ($\text{HOCH}_2\text{HOCHCH}_2\text{O}$), 5,18 (dd, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,87 (m, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$).

$^{13}\text{C NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})= 29,66$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 63,89 ($\text{HOCH}_2\text{HOCHCH}_2\text{O}$), 67,06 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 68,56 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70,52 ($\text{HOCH}_2\text{HOCHCH}_2\text{O}$), 71,75 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 72,18 ($\text{HOCH}_2\text{HOCHCH}_2\text{O}$), 116,92 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 134,73 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$).

Masa molowa wynosi 190,22 g/mol.

Wodorozcieńczalne nienasycone żywice poliestrowe uzyskano w wyniku reakcji polikondensacji, oddestylowując wodę jako produkt uboczny. Otrzymany według wynalazku 3-(3-alkoksypropoksy)propano-1,2diol poddano reakcji z bezwodnikiem maleinowym, bezwodnikiem ftalowym, glikolem dietylenowym, związkami zawierającymi ugrupowanie sulfonianowe, korzystnie otrzymanym sposobem według zgłoszenia P-400503 lub P-400504 lub P-400505. Uzyskany poliestr tworzył stabilne dyspersje wodne, które mogą być następnie stosowane jako materiał powłokotwórczy stanowiący spoiwo do farb, w których rozpuszczalnikiem jest woda. Powłoki naniesione na płytki szklane za pomocą aplikatora utwardzono promieniowaniem UV w obecności 0,5-2,0 % fotoinicjatora. Uzyskano powłoki o twardościach względnych mierzonych wahadłem Persoza powyżej 0,5.

Wodorozcieńczalne nienasycone żywice poliestrowe uzyskano również w procesie kopolimeryzacji (bez oddestylowywania produktu ubocznego). Otrzymany według wynalazku 3-(3-alkoksypropoksy)propano-1,2diol poddano reakcji z epichlorohydryną, bezwodnikiem maleinowym, bezwodnikiem ftalowym, glikolem alifatycznym, związkami zawierającymi ugrupowanie sulfonianowe, korzystnie otrzymanym sposobem według zgłoszenia P-400503 lub P-400504 lub P-400505. Uzyskano poliestry, z których sporządzono dyspersje wodne, bez konieczności stosowania rozpuszczalników organicznych, a następnie dobrej jakości powłoki na różnego typu podłożach. Powłoki utwardzono promieniowaniem UV w obecności 0,5-2,0 % fotoinicjatora, uzyskując twardości względne mierzone wahadłem Persoza powyżej 0,5.

Małgorzata Rosińska

rzecznik patentowy