

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68270

Patent dodatkowy
do patentu _____Kl. 39b⁵,33/00

Zgłoszono: 09.X.1967 (P 138 282)

Pierwszeństwo: _____

MKP C08g 33/00

Opublikowano: 15.VI.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Piotr Penczek, Henryk Staniak

Właściciel patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania ciekłych modyfikowanych polisiarczków organicznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania ciekłych modyfikowanych polisiarczków organicznych.

Ciekłe polisiarczki organiczne o wzorze ogólnym $(-CH_2CH_2-O-CH_2-O-CH_2CH_2-S_2-)_n$, zawierające końcowe grupy merkaptanowe $(-SH)$ wytwarza się z dwu-(2-chloroetylo)formalu i wielosiarczku sodu i stosuje jako elastyczne chemoutwardzalne tworzywa sztuczne oraz jako składniki uelastyczniające do tworzyw sztucznych, zwłaszcza do żywic epoksydowych. Ze względu na obecność grup merkaptanowych i małocząsteczkowych zanieczyszczeń o charakterze merkaptanów znane ciekłe polisiarczki organiczne odznaczają się bardzo nieprzyjemnym zapachem, utrudniającym ich przetwórstwo i stosowanie.

Obecnie stwierdzono, że ciekłe modyfikowane polisiarczki organiczne pozbawione przykrego zapachu można otrzymać przez ogrzewanie ciekłego polisiarczku, zawierającego końcowe grupy merkaptanowe, najkorzystniej otrzymanego przeważnie z dwu-(2-chloroetylo)formalu i wielosiarczku sodu, z bezwodnikiem kwasowym zawierającym wiązanie nienasycone. Następuje przy tym przyłączenie grup merkaptanowych do wiązania podwójnego $C=C$ w bezwodniku kwasowym z wytworzeniem wiązania tioeterowego. Reakcja przebiega praktycznie ilościowo, toteż można stosować do 1 mola, a najkorzystniej 0,8–1,0 mola, bezwodnika kwasowego na 1 mol grup merkaptanowych w wyjściowym polisiarczku. Temperatura ogrzewania bezwodnika kwasowego z wyjściowym polisiarczkiem wynosi 40–150°C, a najkorzystniej 50–90°C.

Znaczne skrócenie czasu reakcji bezwodnika kwasowego z wyjściowym polisiarczkiem, zawierającym końcowe grupy

merkaptanowe, można uzyskać² przez dodanie niewielkiej ilości aminy trzeciorzędowej jako katalizatora do mieszaniny reakcyjnej. Stosuje się 0,01–1,5%, a najkorzystniej 0,1–0,5%, aminy trzeciorzędowej w zależności od reaktywności bezwodnika kwasowego.

Można stosować jako katalizatory różne aminy trzeciorzędowe. Największe przyspieszenie reakcji bezwodników kwasowych z wyjściowym polisiarczkiem spośród zbadanych amin trzeciorzędowych powoduje trójetylenodwuamina.

Poza tym dobre wyniki uzyskuje się przy użyciu trójetylenoaminy, benzyldwumetyloaminy, 2,4,6-trój-(dwumetyloaminometylo)fenylu, N-metylomorfoliny i N-etylomorfoliny. Wymienienie powyższych amin nie ogranicza możliwości użycia innych amin trzeciorzędowych, których wybór jest bardzo duży.

Do wytwarzania ciekłych modyfikowanych polisiarczków organicznych można stosować różne bezwodniki kwasowe, zawierające wiązania podwójne $C=C$, na przykład bezwodnik dodecenylobursztynowy, czterowodoroftalowy, endometylenoczwierowodoroftalowy, metylo-endo-metylenoczwierowodoroftalowy i 3,5 - dwumetyloczwierowodoroftalowy, a najkorzystniej bezwodnik maleinowy.

Przebieg reakcji można w dogodny sposób kontrolować za pomocą spektrofotometrii w podczerwieni, zwłaszcza na podstawie zaniku absorpcji w pasmie 2560 cm^{-1} , charakterystycznym dla grup merkaptanowych, a także – w pasmach charakterystycznych dla wiązań podwójnych $C=C$ w odpowiednich bezwodnikach kwasowych.

Wytwarzane sposobem według wynalazku modyfikowane polisiarczki organiczne zawierają na końcach cząsteczek cykliczne ugrupowania bezwodnikowe i mają postać prawie bezwonną lepkiej cieczy. Lepkość modyfikowanych polisiarczów organicznych według wynalazku jest zależna od rodzaju użytego bezwodnika kwasowego, a przede wszystkim od lepkości wyjściowego polisiarczku.

Jako wyjściowe polisiarczki organiczne z końcowymi grupami merkaptanowymi stosuje się najkorzystniej znane nieznacznie rozgałęzione produkty o ciężarze cząsteczkowym 300–1500 i lepkości 200–2000 cP w temperaturze 25°C.

Ciekłe modyfikowane polisiarczki organiczne według wynalazku, zawierające końcowe grupy bezwodnikowe, nadają się do stosowania jako składniki uelastyczniające do tworzyw sztucznych. Zaletą ich jest brak nieprzyjemnego zapachu i obecność reaktywnych grup bezwodnikowych na końcach cząsteczek.

P r z y k ł a d . W 100 g benzenu rozpuszcza się 19,6 g bezwodnika maleinowego, 0,4 g benzyldwumetyloaminy i 100 g ciekłego polisiarczku z końcowymi grupami merkaptanowymi o ciężarze cząsteczkowym 1000 i lepkości 1000 cP w 25°C. Otrzymany roztwór ogrzewa się w ciągu 2 godzin w temperaturze 65°C. Zakończenie reakcji sprawdza się na podstawie widma absorpcyjnego w podczerwieni (zanik absorpcji w paśmie 2560 cm⁻¹). Po oddestylowaniu benzenu

uzyskuje się z ilościową wydajnością ciekły polisiareczek z końcowymi grupami bezwodnikowymi w postaci prawie bezwonnej lepkiej cieczy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania ciekłych modyfikowanych polisiarczów organicznych, znamienny tym, że ciekły polisiareczek organiczny, zawierający na końcach cząsteczek grupy merkaptanowe, najkorzystniej uzyskany przeważnie z dwu- (2-chloroetylo) formalu i wielosiarczku sodu, ogrzewa się z bezwodnikiem kwasowym, zawierającym wiązanie nienasycone, w temperaturze 40–150°C, a najkorzystniej 50–90°C.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako bezwodnik kwasowy, zawierający wiązanie nienasycone, stosuje się bezwodnik maleinowy, dodecenylobursztynowy, czterowodoroftalowy, endometylenoczwierowodoroftalowy, metylo-endo-metylenoczwierowodoroftalowy i 3,5-dwumetyloczwierowodoroftalowy.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że ogrzewanie przeprowadza się w obecności 0,01–1,5%, a najkorzystniej 0,1–0,5%, aminy trzeciorzędowej, zwłaszcza trójetylenodwuaminy, trójetyloaminy, benzyldwumetyloaminy, 2,4,6-trój-(dwumetyloaminometylo)fenolu, N-metylomorfoliny i N-etylomorfoliny.