



Государственный комитет  
СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 906990

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 09.11.78 (21) 2682430/23-04

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 23.02.82. Бюллетень № 7

Дата опубликования описания 23.02.82

(51) М. Кл.<sup>3</sup>

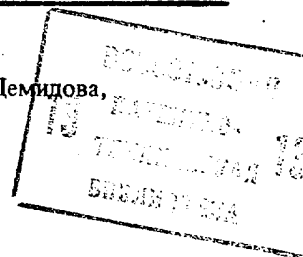
С 07 С 179/20  
С 08 F 4/36

(53) УДК 547.582.  
3 (088.8)

(72) Авторы  
изобретения

А. А. Сыров, С. С. Иванчев, О. Н. Примаченко, В. А. Демидова,  
Б. В. Полозов, В. И. Фионов и Е. Н. Баранцевич

(71) Заявитель

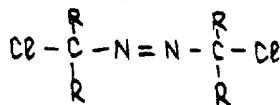


(54)  $\alpha, \omega$ -БИС[ $\omega$ -(ХЛОРМЕТИЛФЕНИЛ)АЛКИЛ]ОВЫЕ ЭФИРЫ  $\alpha, \alpha'$ -АЗО-БИС-ИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ ИНИЦИАТОРОВ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕННАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И КАК ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ПОЛИМЕРОВ

1

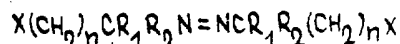
Изобретение относится к синтезу химических соединений, конкретно к синтезу  $\alpha, \omega$ -бис[ $\omega$ -(хлорметилфенил)алкил]овым эфиром  $\alpha, \alpha'$ -азо-бис-изомасляной кислоты, которые проявляют свойства инициаторов и могут быть использованы в качестве последних для радикальной полимеризации этиленненасыщенных соединений и как промежуточные продукты для получения реакционноспособных полимеров.

Известны инициаторы - симметричные алифатические азосоединения общей формулы



которые получают путем хлорирования кетазинов молекулярным хлором в уксусной кислоте [1].

Также известны инициаторы - симметричные алифатические азосоединения общей формулы



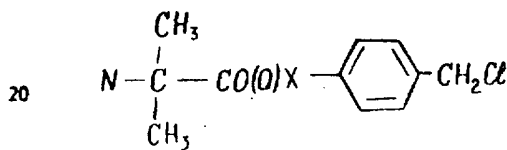
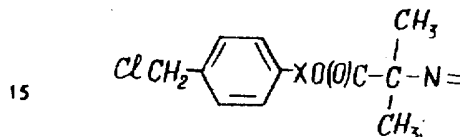
где R - Cl или Br;

2

$\text{R}_1$  и  $\text{R}_2$  - алкил Cl - C20;  
 $n = 0-5$  [2].

Недостаток известных соединений как инициаторов свободнорадикальной полимеризации этиленненасыщенных мономеров заключается в их высокой термической устойчивости, что затрудняет и часто исключает возможность их применения, в частности при получении реакционноспособных телехелатных олигомеров [1], [3] и [4].

Известны также симметричные алифатические азосоединения общей формулы



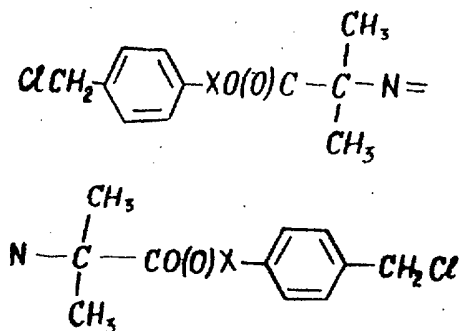
получаемые путем последовательной обработки смеси динитрила  $\alpha, \alpha'$ -азо-бис-изомасля-

ной кислоты и этиленхлоргидрина хлористым водородом и водой [5].

Однако эти соединения содержат хлоралкильные группы, обладающие низкой реакционной способностью. Олигомеры с хлоралкильными функциональными группами, используемые для получения отверждаемых композиций, также обладают низкой реакционной способностью, поэтому при отверждении композиций на основе олигомеров с хлоралкильными группами и бис-трет-аминов требуется использование дополнительных инициаторов [6]. Хлоралкильные группы в любых соединениях недостаточно реакционноспособны в реакциях (со)поликонденсации и (со)поликватернизации [7] и [8].

Цель изобретения — расширение ассортимента соединений, которые могут быть использованы в качестве инициаторов радикальной полимеризации этиленненасыщенных соединений и как промежуточные продукты для получения реакционноспособных полимеров.

Поставленная цель достигается  $\alpha, \omega$ -бис [ $\omega$ -(хлорметилфенил) алкил]овыми эфирами  $\alpha, \alpha'$ -азо-бис-изомасляной кислоты формулы



где X — непосредственная связь или радикал  $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-$  или  $-(\text{CH}_2)_n$  при  $n = 2-3$  или  $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2$ .

Соединения формулы I получают следующим образом.

Стехиометрическую смесь динитрила  $\alpha, \alpha'$ -азо-бис-изомасляной кислоты и гидроксилсодержащего соединения обрабатывают газообразным хлористым водородом в присутствии 0,05–5 мас.% водорастворимого простого эфира и растворителя при  $(-5) - 6^\circ\text{C}$  с последующей обработкой водой при  $0 - 5^\circ\text{C}$  и выделением целевого продукта известными приемами.

В качестве гидроксилсодержащего соединения используют монохлорметилфениловый эфир этиленгликоля, п-хлорметилфенол,  $\omega$ -(хлорметилфенил)этиловый спирт,  $\omega$ -(хлорметилфенил)-пропиловый спирт. В качестве водорастворимого простого эфира может быть применен, например, тетрагидрофуран, диоксан, триоксан или диметиловый эфир этилен-

гликоля, диэтиленгликоля или триэтиленгликоля. В качестве растворителя может применяться бензил, диэтиловый эфир, хлористый метилен, пентен, гексан, гептан и др.

**Пример 1.** Получение  $\alpha, \omega$ -бис [ $\omega$ -(хлорметилфенил)оксиптил]ового эфира  $\alpha, \alpha'$ -азо-бис-изомасляной кислоты.

В реакционный сосуд с барботером загружают 5 г (0,0305 моль) динитрила азобис-изомасляной кислоты; 11,37 г (0,061 моль) п-хлорметилфенилового эфира этиленгликоля; 0,5 г (2,96) мас.% от своей массы реагентов перегнанного над гидридом кальция тетрагидрофурана и 150 г перегнанного над натрием бензола, через барботер пропускают сухой хлористый водород со скоростью 1 л/ч в течение 5 ч, после чего реакционную смесь выдерживают в холодильнике при  $6^\circ\text{C}$  в течение 18 ч и обрабатывают при интенсивном перемешивании и  $0 - 5^\circ\text{C}$  100 мл ледяной воды в течение 2 ч. После расслоения реакционной массы от нее отделяют масляную фазу, промывают ее 5%-ным водным раствором бикарбоната натрия (150–200 мл) и 100 мл воды до отрицательной реакции на ион хлора, и сушат над безводным сульфатом натрия. Растворитель отгоняют в вакууме при 20–30 мм рт. ст. и 0,01 мм рт. ст., а остаток перекристаллизовывают из смеси диэтилового эфира с петролейным эфиром.

Идентификацию целевого продукта производят по данным элементного анализа, найденной величине молекулярной массы и газовым и эфирным числам. Выход целевого продукта 87%.

**Элементный анализ:**

Найдено, %: C 57,80; H 6,01; N 5,03;

Cl 13,20.

Вычислено, %: C 57,88; H 5,94; N 5,19;

Cl 13,17.

**Пример 2.** Получение  $\alpha, \omega'$ -бис (хлорметилфенил)ового эфира  $\alpha, \alpha'$ -азо-бис-изомасляной кислоты.

Синтез проводят как в примере 1, но в качестве гидроксилсодержащего соединения берут п-хлорметилфенол, в качестве растворителя — Н-пентан, в качестве водорастворимого простого эфира — диоксан. Выход целевого продукта 65%.

**Элементный анализ:**

Найдено, %: C 58,23; H 5,40; N 6,11;

Cl 15,91.

Вычислено, %: C 58,54; H 5,32; N 6,21;

Cl 15,74.

**Пример 3.** Получение  $\alpha, \omega$ -бис [ $\omega$ -(хлорметилфенил)этил]ового эфира  $\alpha, \alpha'$ -азо-бис-изомасляной кислоты.

Синтез проводят как в примере 1, но в качестве гидроксилсодержащего соединения

берут  $\omega$ -(хлорметилфенил)этиловый спирт, в качестве растворителя — диэтиловый эфир, а в качестве водорастворимого простого эфира диметилловый эфир диэтиленгликоля. Выход целевого продукта 91%.

Элементный анализ:

Найдено, %: C 61,25; H 6,70; N 5,40;  
Cl 14,30.

Вычислено, %: C 61,54; H 6,31; N 5,52;  
Cl 14,00.

**Пример 4.** Получение  $\alpha$ ,  $\omega$ -бис[ $\omega$ -(хлорметилфенил)пропил]ового эфира  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -азо-бис-изомасляной кислоты.

Синтез проводят как в примере 1, но в качестве гидроксилсодержащего соединения берут  $\omega$ -(хлорметилфенил)пропиловый спирт, а в качестве растворителя — хлористый метилен. Выход целевого продукта 89%.

Элементный анализ:

Найдено, %: C 62,10; H 6,80; N 4,95;  
Cl 13,50.

Вычислено, %: C 62,80; H 6,73; N 5,23;  
Cl 13,27.

**Пример 5.** Получение  $\alpha$ ,  $\omega$ -бис[ $\omega$ -(хлорметилбензоат)этил]ового эфира  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -азо-бис-изомасляной кислоты.

Синтез проводят как в примере 1, но в качестве гидроксилсодержащего соединения берут  $\omega$ -(хлорметилбензоат)этиловый спирт. Выход 86%.

Элементный анализ:

Найдено, %: C 56,50; H 5,50; N 4,60;  
Cl 12,10.

Вычислено, %: C 56,47; H 5,38; N 4,71;  
Cl 11,93.

**Пример 6.** Полимеризация стирола. 100 мл стирола, содержащего  $5 \times 10^{-4}$  моль  $\alpha$ ,  $\omega$ -бис[ $\omega$ -хлорметилфенилоксиэтил]ового

эфира  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -азо-бис-изомасляной кислоты, полученного в примере 1, нагревают до  $85^\circ\text{C}$  и выдерживают при этой температуре. Полимеризацию контролируют по возрастанию плотности реакционной массы.

Скорость полимеризации при конверсии 5%  $9,7 \times 10^{-3}$  моль/л при конверсии 10% —  $9,2 \times 10^{-3}$  моль/л. Скорость полимеризации в отсутствие инициатора при конверсии 5 и 10% составляет  $0,92 \times 10^{-3}$  моль/л.

**Пример 7.** Получение реакционно-способного полидивинила с азотгруппой в полимерной цепи.

К раствору 100 мл  $\alpha$ ,  $\omega$ -бис(литий)олигодивинила с молекулярной массой 1000 в 450 мл толуола при  $25^\circ\text{C}$  добавляют раствор стехиометрического количества  $\alpha$ ,  $\omega$ -бис[ $\omega$ -(хлорметилфенил)оксиэтил]ового эфира  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -азо-бис-изомасляной кислоты, полученного в примере 1. в толуоле и перемешивают смесь в течение 1 ч.

Образование реакционноспособного полидивинила фиксируют по возрастанию характеристической вязкости полидивинила (при  $25^\circ\text{C}$  в толуоле) с 1,78 до 3,22 дл/г.

**Пример 8.** Получение олигомеров дивинила с  $\alpha$ ,  $\omega$ -(хлорметилфенил)овыми группами.

Растворяют дивинил и  $\alpha$ ,  $\omega$ -бис[ $\omega$ -хлорметилфенил]этиловый эфир  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -азо-бис-изомасляной кислоты в тщательно высушенном диоксане. Раствор освобождают от растворенного в нем кислорода, а затем термостатируют при  $65^\circ\text{C}$ .

Условия проведения опыта и характеристика конечного продукта приведены в таблице.

| Концентрация мономера, моль/л | Концентрация инициатора, мол.% | Время, ч | Выход, % | Молекулярная масса | Функционально |
|-------------------------------|--------------------------------|----------|----------|--------------------|---------------|
| 5                             | 3                              | 70       | 30       | 2500               | 1,7           |
| 10                            | 3                              | 70       | 30       | 3900               | 2,5           |

**Пример 9.** Отверждение олигомеров дивинила с  $\alpha$ ,  $\omega$ -хлорметилфенильными группами.

К раствору 100 мл олигодивинила, полученного по примеру 7 в 450 мл толуола добавляют эквимольное количество N,N-(диметил)-гексаметилендиамина при  $20^\circ\text{C}$ . Через 1 ч вязкость раствора увеличивается с 1,7 до 4,5 дл/г.

**Пример 10** (контрольный). Отверждение олигомеров дивинила с  $\alpha$ ,  $\omega$ -хлорметилфенильными группами.

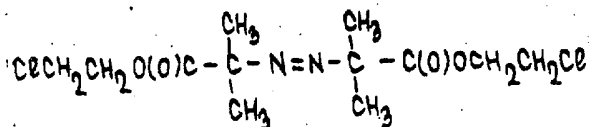
Условия опыта аналогичны условию примера 8, однако олигодивинил содержит концевые  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -группы. Через 1 ч вязкость раствора увеличивается с 1,6 до 2,0 дл/г.

Синтез  $\alpha$ ,  $\omega$ -бис[ $\omega$ -(хлорметилфенил)алкил]овых эфиров  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -азо-бис-изомасляной кислоты прост в аппаратурном оформлении, проводится с использованием доступных, выпускаемых промышленностью, веществ и может быть реализован в промышленности

с использованием действующего оборудования.

### Формула изобретения

$\alpha, \omega$ -Бис [ $\omega$ -(хлорметилфенил)алкил]овые эфиры  $\alpha, \alpha'$ -азо-бис-изомасляной кислоты общей формулы



где X — непосредственная связь или радикал  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$  или  $-(\text{CH}_2)_n$  при  $n = 2-3$ , или  $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2-$  в качестве инициаторов радикальной полимеризации этиленненасыщенных соединений и как промежуточные продукты для получения реакционноспособных полимеров.

Источники информации,  
принятые во внимание при экспертизе

1. Goldschmidt St., Acksteiner B. Инициаторы полимеризации. "J. Liebigs Ann. Chem." 1958, 618, p. 173-185.

2. Патент ФРГ по заявке № 2546377, кл. С 08 F 295/00. опублик. 21.04.77.

3. Денисов Е. Д. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. "Наука", 1971, с. 52.

4. Braske W., Empen J. A., Marvel C. S. 10 Получение реакционноспособных телехелатных олигомеров. "Macromolecules", 1966, 1 (6), p. 465-468.

5. Заявка ФРГ № 2124000, кл. С 07 C 107/02, опублик. 16.11.72.

6. Баранцевич Е. Н., Береснева Н. К., Калаус А. К., Сабурова Т. С. "Каучук и резина", 1976, № 9, с. 7-9.

7. Общий практикум по органической химии. М., "Мир", 1965, с. 318.

8. Пронин Б. Н., Баранцевич Е. Н., Иванчев С. С. "Высокомолекулярные соединения", 1977, 19 (3), с. 455-458.

Редактор Г. Кацалап

Составитель Г. Шагалова

Техред Ж. Кастелевич

Корректор М. Пожо

Заказ 510/30

Тираж 448

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР  
по делам изобретений и открытий  
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4