



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

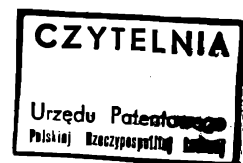
Int. Cl.³ C08G 75/14

Zgłoszono: 26.11.79 (P. 219933)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 22.09.80

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1982



Twórcy wynalazku: Wawrzyniec Podkościelny, Michael Dethloff, Jadwiga Dethloff

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

Sposób otrzymywania nowych poliaryloalkiloeterosiarczków

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych poliaryloalkiloeterosiarczków o ogólnym wzorze 1, w którym symbole R i R' oznaczają wodór albo R oznacza wodór, a R' oznacza alkil lub odwrotnie albo R i R' oznaczają alkile, jak na przykład metyl, etyl, propyl, izopropyl itp, n wynosi 3-12 natomiast m wynosi 1-120.

Sposób otrzymywania poliaryloalkiloeterosiarczków polegający na polikondensacji dwuchlorometylopołączeń z dwufenolami znany jest z opisu patentowego St. Zjedn. Am nr 3 219 628. Proces według wymienionego opisu prowadzi się w środowisku wodno-dioksanowym przy użyciu wodorotlenku sodu jako akceptora chlorowodoru. Otrzymane polimery posiadają małe masy cząsteczkowe i są nierozpuszczalne.

Wynalazek podaje sposób otrzymywania nowych poliaryloalkiloeterosiarczków odznaczających się dobrymi właściwościami fizyko-chemicznymi oraz wykazujących właściwości samogaśnięcia. Związki te, dzięki wymienionym właściwościom, nadają się szczególnie do modyfikacji typowych żywic estrowych i poliestrowych.

Będące przedmiotem wynalazku, nowe połączenia otrzymuje się przez polikondensację 4,4'-dwydroksydwufenylosiarczku z dwuhalogenometyldwufenyloalkanami o ogólnym wzorze 2, w którym R, R' i n mają wyżej podane znaczenie, a X oznacza —Cl, —Br, —J.

Sposób otrzymywania poliaryloalkiloeterosiarczków według wynalazku polega na reakcji halogenometylowęglowodorów lub ich mieszanin z 4,4'-dwydroksydwufenylosiarczkiem, korzystnie w postaci jego soli metali alkalicznych, zwłaszcza potasowej, w środowisku wysokowrzących polarnych rozpuszczalników w temperaturach od 50°C do temperatury o 5°C niższej od temperatury wrzenia stosowanego rozpuszczalnika, najlepiej w temperaturze od 100°C do temperatury o 5°C niższej od temperatury wrzenia stosowanego rozpuszczalnika, korzystnie w obecności gazu obojętnego.

Polikondensację w sposobie otrzymywania poliaryloalkiloeterosiarczków przeprowadza się przez rozpuszczenie 4,4'-dwydroksydwufenylosiarczku w rozpuszczalniku polarnym, dodanie akceptora chlorowodoru, najkorzystniej bezwodnego węgla potasu, ogrzanie korzystnie w obecności gazu obojętnego do temperatury reakcji w ciągu około 30 minut i wprowadzenie podczas mieszania halogenometylozwiązku. Przy utrzymaniu temperatury reakcji, czas tworzenia poliaryloalkiloeterosiarczku wynosi 1-120 minut, najkorzystniej 15 do 60 minut. Uzyskaną mieszaninę poreakcyjną przelewa się podczas silnego mieszania do gorącej wody. Wydzielony w ten sposób produkt oddziela się przez odsączenie, przemycie korzystnie 5-10% roztworem kwasu mineralnego, następnie starannie gorącą wodą oraz alkoholem i suszy najlepiej pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze około 80°C.

Stosowanymi w sposobie według wynalazku rozpuszczalnikami są zwłaszcza dwumetylosulfotlenek, N,N'-dwumetyloformamid, N,N'-dwumetyloacetamid, N-metylopirolidon, czterowodorosulfon, trójamid kwasu sześciometylofosforowego, N-metylokaprolaktam i czterometylomocznik. Reakcję przeprowadza się w ten sposób, że na 1 mol dwuhydroksydwufenylosiarczku stosuje się 1–1,5 mola halogenometylozwiązku, najlepiej ilości równomiarne, 0,5–2 mola akceptora chlorowodoru, najlepiej 1,15 mola oraz 5–30 moli rozpuszczalnika polarnego.

Uzyskane sposobem według wynalazku polialkiloaryloeterosiarczki posiadają stosunkowo duże masy cząsteczkowe. Odnaczają się dużą chemoodpornością. Są nierozpuszczalne na zimno, a jedynie na gorąco rozpuszczają się w wysokowrzących rozpuszczalnikach polarnych takich jak: N,N'-dwumetyloacetamid i sulfolan. Nie rozpuszczają się w chlorowanych węglowodorach alifatycznych, alkoholach, ketonach alifatycznych, benzenie i jego homologach. Są odporne na działanie kwasów i zasad. Poliaryloalkiloeterosiarczki są częściowo krystaliczne, posiadają budowę liniową. Charakteryzują się dużą termoodpornością, ich temperatury rozkładu oznaczone derywatograficznie leżą powyżej 350°C.

Przykład I. W okrągłodennej kolbie trójszyjnej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną z rurką doprowadzającą azot, mieszadło mechaniczne i termometr, umieszczono 2,18 g (0,01 mola) 4,4'-dwuhydroksydwufenylosiarczku, 1,589 g (0,0115 mola) bezwodnego węgla potasu oraz 25 ml N-metylopirolidonu. Mieszaninę reakcyjną ogrzano na łaźni olejowej doprowadzając w ciągu 30 minut do temperatury 120°C, następnie dodano 2,65 g (0,01 mola) 4,4'-dwi(chlorometylo)dwufenyloetanu. Utrzymując temperaturę w granicach 118–120°C kontynuowano mieszanie przez 30 minut. Polikondensat wypada częściowo w czasie reakcji w postaci białego proszku. Następnie mieszaninę reakcyjną przelano do 100 ml 10% gorącego, wodnego roztworu kwasu solnego. Wydzielony drobny osad przemyto kilkakrotnie gorącą wodą, gorącym etanolem i suszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 80°C. Uzyskano 4,05 g produktu. Temperatura topnienia polisiarczku leży w zakresie 195–213°C, temperatura początku rozkładu według DTA wynosi 380°C, a zeszklenia T_g według DSC 158°C.

Przykład II. W układzie reakcyjnym opisanym w przykładzie I umieszczono 2,18 g (0,01 mola) 4,4'-dwuhydroksydwufenylosiarczku, 1,589 g (0,0115 mola) bezwodnego węgla potasu oraz 25 ml N,N'-dwumetyloacetamidu. Zawartość kolby mieszano i ogrzewano w ciągu 30 minut do 120°C, a następnie dodano 2,79 g (0,01 mola) dwu(chlorometylo)dwufenyloetanu-1,2. Po 30 minutach ogrzewania w temperaturze 118–120°C wypada biały osad, który wyodrębniono jak w przykładzie I. Uzyskano 4,05 g produktu. Polikondensat topi się w zakresie temperatur od 210 do 230°C. Temperatura początku rozkładu według DTA wynosi 360°C, a zeszklenia T_g według DSC 167°C.

Przykład III. Reakcję polikondensacji z wydzieleniem produktu prowadzono używając aparatury opisanej w przykładzie I. W kolbie umieszczono 2,18 g (0,01 mola) 4,4'-dwuhydroksydwufenylosiarczku, 1,589 g (0,0115 mola) bezwodnego węgla potasu i 25 ml N-metylopirolidonu. Mieszaninę ogrzano w ciągu 30 minut do 140°C. Następnie dodano 2,93 g (0,01 mola) 4,4'-dwi(chlorometylo)dwufenylopropanu-1,3 i kontynuowano mieszanie w temperaturze 138–140°C przez 30 minut. Produkt wyodrębniono jak w przykładzie I. Uzyskano 4,23 g produktu. Polisiarczek topi się w zakresie temperatur od 150 do 170°C. Temperatura początku rozkładu oznaczona metodą DTA wynosi 350°C, a temperatura zeszklenia T_g według DSC 151°C.

Przykład IV. Proces polikondensacji przeprowadzono w układzie reakcyjnym opisanym w przykładzie I. W kolbie umieszczono 2,18 g (0,01 mola) 4,4'-dwuhydroksydwufenylosiarczku, 1,589 g (0,0115 mola) bezwodnego węgla potasu oraz 25 ml sulfolanu. Zawartość mieszano i ogrzewano w ciągu 30 minut do 120°C a następnie dodano 3,07 g 4,4'-dwi(chlorometylo)dwufenylobutanu-1,4. Po 30 minutach ogrzewania w temperaturze 118–120°C roztwór wlało do gorącej wody i dalej postępowano jak w przykładzie I. Uzyskano 4,41 g polisiarczku. Po wysuszeniu otrzymano biały proszek o temperaturze topnienia 190–210°C, temperatura początku rozkładu według DTA 370°C i temperatura zeszklenia według DSC 141,5°C.

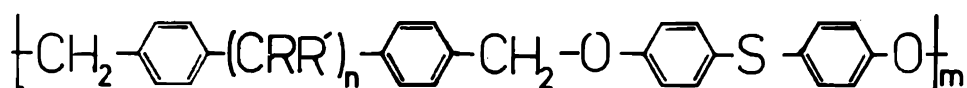
Przykład V. Do procesu polikondensacji użyto aparatury opisanej w przykładzie I. W kolbie umieszczono 2,18 g (0,01 mola) 4,4'-dwuhydroksydwufenylosiarczku, 1,589 g (0,0115 mola) bezwodnego węgla potasu i 25 ml N-metylopirolidonu. Mieszaninę ogrzewano w ciągu 30 minut do 120°C. Następnie dodano 3,21 g (0,01 mola) 4,4'-dwi(chlorometylo)dwufenylopentanu-1,5. Reakcję prowadzono w temperaturze 118–120°C przez 60 minut. Produkt wyodrębniono jak w przykładzie I. Uzyskano 4,57 g produktu. Polisiarczek topi się w zakresie temperatur od 150 do 170°C. Temperatura początku rozkładu według DTA wynosi 360°C a zeszklenia według DSC 133,5°C.

Przykład VI. Do przeprowadzenia polikondensacji użyto aparatury i substratów opisanych w przykładzie I, tylko zamiast 4,4'-dwi(chlorometylo)dwufenyloetanu użyto 3,55 g (0,01 mola) 4,4'-dwi(chlorometylo)dwufenyloheksanu-1,6. Polikondensację prowadzono w temperaturze 138–140°C w czasie 15 minut. Wyodrębniono produkt w postaci białego proszku o temperaturze topnienia 175–190°C. Temperatura początku rozkładu polisiarczku według DTA wynosi 370°C a temperatura zeszklenia według DSC 133,5°C. Wydajność 4,9 g.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nowych poliaryloalkiloeterosiarczków o ogólnym wzorze 1, w którym symbole R i R' oznaczają wodór albo R oznacza wodór a R' oznacza alkil lub odwrotnie albo R i R' oznaczają alkile, jak metyl, etyl, propyl, izopropyl, n wynosi 3-12, natomiast m wynosi 1-120, **znamienny tym**, że do roztworu zawierającego 1 część molową, 4,4'-dihydroksydwufenylosiarczku, korzystnie w postaci jego soli metali alkalicznych, rozpuszczonego w 5-30 częściach molowych rozpuszczalnika polarnego, dodaje się 0,5-2 części molowych akceptora chlorowodoru, zwłaszcza bezwodnego węglanu potasu, po czym po ogrzaniu od 50°C do temperatury o 5°C niższej od temperatury wrzenia stosowanego rozpuszczalnika, korzystnie w atmosferze gazu obojętnego przez około 30 minut, wprowadza się podczas intensywnego mieszania 1-1,5 części molowych halogenometylowęgłowodoru o ogólnym wzorze 2, w którym symbole R, R' i n mają wyżej podane znaczenie, a X oznacza —Cl, —Br, —J, po czym po zakończeniu reakcji, uzyskaną mieszaninę przenosi się, podczas intensywnego mieszania do gorącej wody, wydzielony produkt oddziela się, przemywa, najlepiej 5-10% roztworem kwasu mineralnego, następnie gorącą wodą oraz alkoholem i suszy, korzystnie pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze około 80°C.

2. Sposób według zastrz. 1. **znamienny tym**, że jako rozpuszczalniki polarne stosuje się, korzystnie dwumetylosulfotlenek, N-metylopirolidon, czterowodorosulfon, trójamid kwasu sześciometylofosforowego, N-metylokaprolaktam i czterometylomocznik.



WZÓR 1



WZÓR 2