



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

Int. Cl.³ C08G 75/14

Zgłoszono: 26.11.79 (P. 219934)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 22.09.80

Opis patentowy opublikowano: 01.07.1982

Twórcy wynalazku: Wawrzyniec Podkościelny, Jadwiga Dethloff, Michael 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 A oznacza wiązanie pojedyncze, atomy lub grupy atomów takie jak —O—, —S—, —SO—, —SO₂—, —CO—, —NH— lub —CONH, a m wynosi od 1 do 100.

Z opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3 219 628 znany jest sposób otrzymywania poliaryloalkiloeterosiarczków przez polikondensację dwufenolu z dwuchlorometylozwiązkami w środowisku wodnodioksanowym przy użyciu wodorotlenku sodu jako akceptora chlorowodoru. Otrzymane tym sposobem polimery, posiadają małe masy cząsteczkowe i są nierozpuszczalne.

Obecnie stwierdzono, że poliaryloalkiloeterosiarczki odznaczające się dobrymi właściwościami chemicznymi i fizycznymi oraz wykazujące przy tym właściwości samogaśnięcia można uzyskać sposobem według wynalazku przez polikondensację halogenometylopołączeń o ogólnym wzorze 2, w którym symbol A ma wyżej podane znaczenie z 4,4'-dwydroksydwufenylosiarczkiem.

Sposób otrzymywania poliaryloalkiloeterosiarczków według wynalazku polega na reakcji halogenometylopołączeń 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 utrzymywaniu 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, najlepiej 5–10% roztworem kwasu mineralnego, następnie starannie gorącą wodą oraz alkoholem i suszy 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 równomolarne, 0,5–2 mole akceptora chlorowodoru, najlepiej 1,15 mola oraz 5–30 moli rozpuszczalnika polarnego.

Uzyskane sposobem według wynalazku polialkiloaryloeterosiarczki posiadają stosunkowo duże masy cząsteczkowe. Odznaczają się dużą chemoodpornością. Są nierozpuszczalne na zimno, a jedynie na gorąco rozpuszczają się w wysokowrzących rozpuszczalnikach polarnych takich jak: N-metylopirolidon, N,N'-dumetyloacetamid i sulfon. Nie rozpuszczają się w chlorowanych węglowodorach alifatycznych, alkoholach i ketonach alifatycznych, benzenie i jego homologach. Są odporne na działanie kwasów i zasad. Poliaryloalkiloeterosiarczki wykazują się dużą termoodpornością, ich temperatury rozkładu oznaczone derywatograficznie leżą powyżej 300°C.

Przykład I. W okrągłodennej kolbie trójszyjnej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną z rurką doprowadzającą azot, mieszało mechaniczne i termometr umieszczono 2,18 g (0,01 mola) 4,4'-dihydroksydwufenylosiarczku, 1,589 g (0,0115 mola) bezwodnego węgla potasu oraz 25 ml N,N'-dumetyloacetamidu. Mieszaninę reakcyjną ogrzano na łaźni olejowej doprowadzając w ciągu 30 minut do temperatury 120°C, następnie dodano 3,15 g (0,01 mola) 4,4'-dichlorometylodwufenylosulfonu. 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. Otrzymany produkt rozpuszcza się na gorąco w wysokowrzących rozpuszczalnikach polarnych, na przykład w N-metylopirolidonie, N,N'-dumetyloacetamidzie, sulfonie. Nie rozpuszcza się w alifatycznych alkoholach, w chlorowanych węglowodorach alifatycznych w benzenie i jego homologach. Temperatura topnienia polikondensatu leży w zakresie 150–200°C, temperatura początku rozkładu oznaczona metodą DTA wynosi 350–360°C a temperatura zeszklenia oznaczona metodą DSC 138°C. Polimer posiada budowę liniową i stosunkowo duży stopień krystaliczności.

Przykład II. W okrągłodennej kolbie trójszyjnej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, rurkę doprowadzającą gaz obojętny, mieszało mechaniczne i termometr umieszczono 21,8 g (0,4 mola) 4,4'-dihydroksydwufenylosiarczku, 15,89 g (0,0115 mola) bezwodnego węgla potasu oraz 120 ml (112 g czyli 5,3 mola) N,N'-dumetyloacetamidu. Całość ogrzewano na łaźni olejowej podczas przepuszczania azotu i energicznego mieszania doprowadzając temperaturę mieszaniny reakcyjnej w ciągu 30 minut do 139–140°C. Następnie wprowadzono jednorazowo 31,5 g (0,1 mola) 4,4'-dichlorometylodwufenylosulfonu i utrzymując temperaturę ściśle w granicach 138–140°C kontynuowano mieszanie przez 30 minut.

Po zakończeniu ogrzewania mieszaninę reakcyjną rozcieńczono 50 ml N,N'-dumetyloacetamidu i przelano do 500 ml 10% gorącego wodnego roztworu kwasu solnego. Wydzielony produkt barwy białej odsączono, przemyto starannie gorącą wodą i etanolem, a następnie suszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 80°C. Otrzymano 43,7 g poliaryloalkiloeterosiarczku, co stanowi 95% wydajności obliczonej teoretycznie.

Otrzymany produkt rozpuszcza się na zimno jedynie w N-metylopirolidonie. Jest całkowicie odporny na działanie kwasów, zasad i większości rozpuszczalników organicznych. Polikondensat posiada lepkość zredukowaną 0,5 (oznaczoną w N-metylopirolidonie przy stężeniu 0,2 g w 100 ml rozpuszczalnika w temperaturze 25°C), topi się w zakresie 185–200°C, jego temperatura zeszklenia oznaczona metodą DSC wynosi 138°C a temperatura początku rozkładu oznaczona metodą DTA wynosi 360°C. Produkt formowano przez prasowanie. Otrzymane kształtki charakteryzują się następującymi właściwościami:

Wytrzymałość na rozciąganie	$262,68 \cdot 0,980665 \cdot 10^5 \text{ Pa}$	wg PN-68/C-89034
Wytrzymałość na zginanie	$510,54 \cdot 0,980665 \cdot 10^5 \text{ Pa}$	wg PN-69/C-89027
Udarność	$3,25 \cdot 0,980665 \cdot 10^5 \text{ Pa}$	wg PN-68/C-89028
Twardość	$8,77 \cdot 0,980665 \cdot 10^5 \text{ Pa}$	wg PN-68/C-899030
Temperatura mięknięcia według Vicata	138,0 (°C)	wg PN-69/C-89024
Rezystywność skośna φ_s		
temperatura 20°C	$9,64 \cdot 10^{14}$	wg PN-71/E-04405
temperatura 40°C	$1,93 \cdot 10^{15}$	

Rezystywność powierzchniowa ρ_p		
temperatura 20°C	$1,54 \cdot 10^{14}$	wg PN-71.E-04405
temperatura 40°C	$3,38 \cdot 10^{15}$	wg PN-71/E-04405
tg kąta strat dielektrycznych tg δ .		
temperatura 20°C	1 kHz $66 \cdot 10^{-4}$	wg PN-69 E-04403
temperatura 40°C	1 kHz $70 \cdot 10^{-4}$	
Przenikalność dielektryczna względna ϵ		
temperatura 20°C	3,84	wg PN-69'E-04403
temperatura 40°C	3,86	
Indeks tlenowy OJ	29,7	oznaczony na aparacie f-my Stanton-Redcropt

Przykład III. W układzie reakcyjnym opisanym w przykładzie I umieszczono 2,18 g (0,01 mola) 4,4'-dwydroksydwufenylosiarczku, 1,589 g (0,0115 mola) bezwodnego węglanu potasu oraz 25 ml N,N'-dumetyloacetamidu. Zawartość kolby mieszano i ogrzewano w ciągu 120 minut do 120°C, a następnie dodano 2,589 g (0,01 mola) 4,4'-dwy(chlorometylo)dwufenylosiarczku. Po 30 minutach ogrzewania w temperaturze 118–120°C wypada biały osad, który wyodrębniono jak w przykładzie I. Otrzymany produkt w ilości 4 g nie rozpuszcza się w żadnym ze znanych rozpuszczalników. Topi się w zakresie temperatur 210–225°C. Temperatura początku rozkładu według DTA wynosi 305°C a zeszklenia według DSC 182°C.

Przykład IV. Proces polikondensacji przeprowadzono w układzie reakcyjnym opisanym w przykładzie I. W kolbie umieszczono 2,18 g (0,01 mola) 4,4'-dwydroksydwufenylosiarczku, 1,589 g (0,0115 mola) bezwodnego węglanu potasu oraz 25 ml N-metylopirolidonu. Zawartość kolby mieszano i ogrzewano w ciągu 30 minut do 140°C, a następnie dodano 2,79 g (0,01 mola) 4,4'-dwy(chlorometylo)dwufenyloketonu. W czasie ogrzewania roztwór zabarwia się na kolor czerwony. Po 30 minutach ogrzewania w temperaturze 138–140°C produkt wyodrębniono jak w przykładzie I. Uzyskano 4,15 g produktu. Otrzymany polisiarczek topi się w zakresie temperatur 235–245°C. Temperatura początku rozkładu według DTA wynosi 320°C a zeszklenia Tg według DSC 120°C.

Przykład V. Reakcję polikondensacji z wydzieleniem produktu prowadzono używając aparatury opisanej w przykładzie I. W kolbie umieszczono 2,18 g (0,01 mola) 4,4'-dwydroksydwufenylosiarczku, 1,589 g (0,0115 mola) bezwodnego węglanu potasu i 25 ml sulfonu. Mieszaninę ogrzewano w ciągu 30 minut do 120°C. Następnie dodano 2,67 g 4,4'-dwy(chlorometylo)dwufenylootlenku i kontynuowano mieszanie przez 45 minut w temperaturze 120°C. Produkt wyodrębniono jak w przykładzie I. Polisiarczek topi się w zakresie od 210–225°C, temperatura początku rozkładu według DTA 370°C a Tg według DSC 150,5°C. Wydajność 3,96 g.

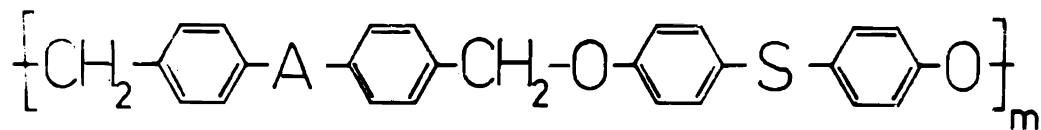
Przykład VI. Do przeprowadzenia polikondensacji użyto aparatury i substratów opisanych w przykładzie I, tylko zamiast 4,4'-dwy(chlorometylo)dwufenylosulfonu użyto 2,51 g (0,01 mola) 4,4'-dwy(chlorometylo)dwufenylu. Polikondensację prowadzono w temperaturze 118–120°C w czasie 30 minut. Proces oczyszczania i wyodrębniania produktu przeprowadzono jak w przykładzie I. Otrzymany biały proszek topi się w zakresie od 250–260°C, temperatura początku rozkładu według DTA wynosi 380°C a zeszklenia Tg według DSC 195°C. Wydajność 3,6 g.

Zastrzeżenia patentowe

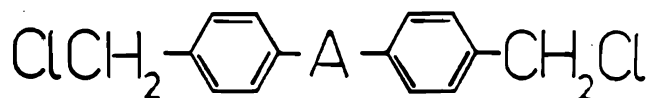
1. Sposób otrzymywania nowych poliaryloalkiloeterosiarczków o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza wiązanie pojedyncze, atomy lub grupy atomów takie jak —O—, —S—, —SO₂—, —CO—, —NH— lub —CONH—, a m wynosi 1 do 100, znamienny tym, że do roztworu zawierającego 1 część molową 4,4'-dwydroksydwufenylosiarczku lub korzystnie jego soli metali alkalicznych, rozpuszczoną w 5–30 częściach molowych rozpuszczalnika polarnego, dodaje się 0,5–2 części molowych akceptora chlorowodoru, korzystnie bezwodnego węglanu sodu i ogrzewa najlepiej w atmosferze gazu obojętnego do temperatury reakcji, to jest od 50°C do temperatury o 5°C niższej od temperatury wrzenia rozpuszczalnika, a następnie utrzymując temperaturę, wprowadza się, podczas intensywnego mieszania, 1–1,5 części molowych halogenometylo związku o ogólnym wzorze 2, w którym A ma wyżej podane znaczenie, po czym uzyskaną mieszaninę poreaekcyjną przenosi się, podczas silnego mieszania do gorącej wody, wydzielony produkt oddziela się,

przemywa najlepiej 5–10% roztworem kwasu mineralnego następnie wodą i 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 dwumetylosulfotlenek, N,N'-dwumetyloformamid, N,N'-dwumetyloacetamid, N-metylopirolidon, czterowodorosulfon, trójamid kwasu sześciometylofosforowego, N-metylokaprolaktam i czterometylomocznik.



WZÓR 1



WZÓR 2