



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

56 809

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 13.III.1965 (P 107 907)

Pierwszeństwo: 16.III.1964 Francja

Opublikowano: 25.II.1969

Kl. 12 o, 23/03

MKP C 07 169/12

CZYTELNIJA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: inż. Barnard Gourdon

Właściciel patentu: Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine, Paryż
(Francja)

Sposób wytwarzania politioeterów dienowych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania politioeterów dienowych, czyli węglowodorów etylenowych o podwójnym wiązaniu, zawierających grupy $-CH_2S-$. Związki te mają zastosowanie przy wytwarzaniu różnych związków organicznych zawierających siarkę, a także przy wytwarzaniu tworzyw sztucznych. Cechą charakterystyczną tych związków jest łańcuch grup $-CH_2S-$, zakończony z obu stron resztą węglowodoru etylenowego; budowę ich przedstawia wzór $R-CH_2S(CH_2S)_n-CH_2-R^1$, w którym rodniki R i R^1 są grupami alkenylowymi, przy czym R i R^1 oznaczają rodniki identyczne lub różne, a n oznacza liczbę 2—7.

Korzystnymi związkami wytwarzanymi sposobem według wynalazku są związki, w których liczba grup $-CH_2S-$ zawiera się w granicach 2—7, szczególnie w granicach 3—4, czyli gdy średnia wartość n wynosi 3,5.

Rodniki alkenowe R i R^1 zawierają najczęściej 3—30, korzystnie 3—6 atomów węgla; R i R^1 , te same lub różniące się między sobą, oznaczają więc rodniki o wzorze $-(CH_2)_m-CH=CH-(CH_2)_p-CH_3$ lub $-(CH_2)_r-CH=CH_2$, w których m, p i r oznaczają takie liczby, by $m+p+3$ lub $r+2$ równało się 3—30.

Związki wytworzone sposobem według wynalazku mogą mieć różną konfigurację. Na przykład, w przypadku stosowania izoprenu otrzymuje się trzy izomery o wzorach 1, 2 i 3.

2

Sposób według wynalazku polega na reakcji 2 moli dienu z jednym molem politioformaldehydu (politioeteru dwutiolowego), z tym, że utworzony politioeter dienowy wydziela się ze środowiska reakcyjnego zanim rozpocznie się jego polimeryzacja.

Jako politioformaldehyd stosuje się korzystnie jeden lub kilka ciekłych oligomerów tioformaldehydowych o wzorze $HS(CH_2S)_nH$, w którym n oznacza liczbę 2—7, korzystnie 3—4.

Zwłaszcza korzystnie reakcji poddaje się ciekłą mieszaninę politioformaldehydów o ciężarze cząsteczkowym 170—220, a szczególnie około 190, ze sprzężonymi dienami, takimi jak butadien lub metylobutadien.

Produkty wytwarzane sposobem według wynalazku można również otrzymać przez reakcję wspomnianych politioformaldehydów z innymi sprzężonymi dwuolefinami, takimi jak heksadien-1,3; heptadien-1,3; oktadien-1,3; oktadien-3,5; 6-metyloheptadien-1,3; dodekadien-1,3; dodekadien-4,6; 1-metylo-undekadien-1,3; 3-propylo-undekadien-1,3; 3-etylo-dekadien-1,3; 2-etylo-dekadien-4,6; tetradekadien-1,3; 3-etylotetradekadien-1,3; heptadekadien-7,9; 7-metylo-heptadekadien-7,9 lub dodekadien.

Można również zastosować niesprężone dwuolefiny, takie jak heksadien-1,5; heptadien-1,5; oktadien-1,7; 5-metylo-heptadien-1,5; 2-metylo-oktadien-1,7; oktadien-2,6; 8-etylo-dekadien-1,8; 10-ety-

lo-dodekadien-1,9; 6-butylo-heksadekadien-2,10; dokozadien-1,6.

Reakcję prowadzi się w obecności lub nieobecności rozpuszczalnika w temperaturze -20°C — $+180^{\circ}\text{C}$, korzystnie -20°C — $+50^{\circ}\text{C}$ oraz w obecności katalizatorów jonowych lub rodnikowych, na przykład katalizatorów Friedel-Craftsa, takich jak bezwodny AlCl_3 , BF_3 i tym podobnych, lub nadtlenków, zwłaszcza nadtlenków organicznych, bądź też stosując naswietlanie promieniami nadfioletowymi, przy czym utworzony politioeter dienowy wydziela się ze środowiska reakcyjnego zanim rozpocznie się jego polimeryzacja. Zależnie od temperatury i rodzaju stosowanego dienu (ów), stosuje się ciśnienie atmosferyczne lub wyższe. Jako rozpuszczalniki stosuje się węglowodory alifatyczne lub aromatyczne.

Według wynalazku reakcję można prowadzić również dwuetapowo. W pierwszym etapie poddaje się reakcji jeden mol dienu z jednym molem politioformaldehydu, a następnie wprowadza drugi mol dienu. Metoda ta pozwala na uzyskanie dwóch różnych grup alkenylovych R i R^1 . W pierwszym etapie wprowadza się na przykład cząsteczkę izoprenu, a w drugim cząsteczkę butadienu. Reakcja przebiega według schematu 1 lub 2.

W pierwszym etapie stosuje się korzystnie niewielki, kilkuprocentowy nadmiar dienu. Nadmiar dienu, lecz dużo większy, stosuje się korzystnie również w drugim etapie.

Zamiast jednego dienu można stosować mieszaninę różnych dienów, otrzymując mieszaninę różnych politioeterów dienowych.

Pierwszy etap reakcji kończy się z chwilą usunięcia połowy wyjściowej ilości grup SH, a drugi etap w momencie całkowitego ich zniknięcia.

Poniższe przykłady objaśniają wynalazek nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Etap pierwszy. Do reaktora, wyposażonego w mieszadło i system chłodniczy, wprowadza się 1 litr ksylenu, a następnie kolejno 190 g ciekłego politioformaldehydu o wzorze $\text{HS}(\text{CH}_2\text{S})_n\text{H}$, w którym średnia wartość n wynosi 3,7, 68 g świeżo destylowanego izoprenu, czyli 2-metylo-1,3-butadienu i 5 g bezwodnego chlorku glinu. Po 8-godzinym mieszaniu, podczas którego utrzymuje się temperaturę 22°C , otrzymuje się roztwór ksylenowy zawierający politioeter tiolowy o ciężarze cząsteczkowym 274, oznaczonym metodą krioskopową w benzenie. Cząsteczka produktu zawiera 12,8%, czyli 0,98 równoważnika SH.

Etap drugi. Po odparowaniu ksylenu, wypłukaniu osadu i wysuszeniu otrzymanego nienasyconego politioeteru, dodaje się do 206 g tego związku około 80 g izoprenu, czyli jego nadmiar w porównaniu z teoretycznie wyliczoną ilością 51 g. Mieszaninę tę wprowadza się do hermetycznie zamkniętej szklanej kolby wystawionej na działanie światła słonecznego i utrzymywanej w temperaturze 20°C .

Po upływie 80 godzin, kiedy znika zupełnie grupa SH, odparowuje się nadmiar izoprenu w temperaturze 34°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Po wysuszeniu osadu otrzymuje się produkt o 44%

zawartości siarki i ciężarze cząsteczkowym 342, oznaczonym metodą krioskopową w benzenie.

Dodanie bromu wskazuje na obecność dwóch wiązań podwójnych, które ukazują się wyraźnie również przy badaniu widma w podczerwieni; z drugiej strony analiza tego widma potwierdza zniknięcie pasma odpowiadającego grupie SH.

Otrzymany politioeter dienowy ma gęstość 1,104 w temperaturze 20°C i współczynnik załamania światła 1,5823.

Przykład II. Do 206 g (1 mola) ciekłego oligomeru politioformaldehydowego zawierającego 32% SH dodaje się 204 g świeżo destylowanego izoprenu, czyli 3 mole zamiast 2 moli wyznaczonych stechiometrycznie.

Umieszczoną w hermetycznie zamkniętym naczyniu mieszaninę poddaje się działaniu promieni słonecznych i utrzymuje w temperaturze 25°C . Po upływie 88 godzin grupy SH znikają i po odparowaniu nadmiaru izoprenu otrzymuje się produkt zawierający 44% siarki o ciężarze cząsteczkowym 342, oznaczonym metodą krioskopową w benzenie.

Dawka bromu wykazuje obecność dwóch wiązań podwójnych, co potwierdza również analiza widma w podczerwieni. Otrzymany produkt jest więc tym samym politioeterem dienowym, który wytworzono w przykładzie I.

Przykład III. Zastępując izopren z drugiego etapu przykładu I 1,5 mola, czyli 123 g heksadienu-2,4 i zachowując inne warunki z tego przykładu, otrzymuje się politioeter dienowy o ciężarze cząsteczkowym 356.

Przykład IV. Zastępując izopren z przykładu II heptadienem-2,4 otrzymuje się politioeter dienowy o ciężarze cząsteczkowym 401.

Przykład V. Zastępując izopren z przykładu II heksadienem-1,5 (dwuallil), otrzymuje się politioeter dienowy o ciężarze cząsteczkowym 370.

Przykład VI. Do reaktora odpornego na ciśnienie wyższe od atmosferycznego wprowadza się 172 g oligomeru politioformaldehydowego o trzech grupach CH_2S i nadmiar (4 cząsteczki czyli 216 g) butadienu-1,3. Mieszaninę tę utrzymuje się w temperaturze 20°C pod ciśnieniem, stosując naswietlanie promieniami nadfioletowymi. Po upływie 250 godzin odparowuje się nadmiar butadienu, a po wypłukaniu substancji i wysuszeniu jej, otrzymuje się 280 g politioeteru dienowego zawierającego dwa podwójne wiązania typu etylenowego, przy czym reakcja zachodzi według reguły anty-Markownikow.

Przykład VII. Do reaktora wyposażonego w mieszadło łopatkowe i wytrzymałego na ciśnienie wyższe od atmosferycznego, wprowadza się 172 g oligomeru politioformaldehydowego o trzech grupach CH_2S i 136 g pentadienu-1,4 w 800 g benzeniu po czym dodaje się 5 g AlCl_3 i przez 6 godzin utrzymuje się temperaturę 35°C . Po oddestylowaniu i wypłukaniu osadu, otrzymuje się politioeter dienowy zawierający dwa wiązania podwójne o ciężarze cząsteczkowym 306 g.

Przykład VIII. Do toluenu umieszczonego w reaktorze z przykładu I dodaje się 190 g ciekłego politioformaldehydu o wzorze $\text{HS}(\text{CH}_2\text{S})_n\text{H}$, w którym liczba $n = 3,65$, a następnie 140 g świeżo

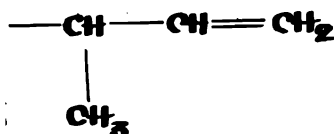
destylowanego izoprenu. Po 2,5-godzinnym mieszaniu w temperaturze 20°C dodaje się 15 g azodwuizobutyronitrylu i ogrzewa się reaktor w temperaturze 100°C.

Po 2,5 godzinach znika grupa SH i po oddestylowaniu nadmiaru izoprenu i toluenu oraz wypłukaniu i wysuszeniu osadu otrzymuje się politioeter dienowy o ciężarze cząsteczkowym 339.

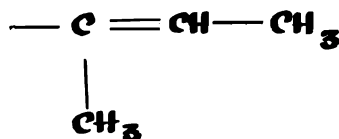
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania politioeterów dienowych o wzorze $R-CH_2S(CH_2S)_n-CH_2-R^1$, w którym R i R^1 oznaczają grupy alkenylowe, a n oznacza liczbę 2—7, **znamienny tym**, że co najmniej dwa mole dienu poddaje się reakcji z jednym molem politioformaldehydu (politioeteru dwutiolowego) w obecności katalizatora jonowego lub rodnikowego, albo w obecności promieni nadfioletowych, a wytworzony politioeter dienowy wydziela się ze środowiska reakcyjnego zanim rozpocznie się jego polimeryzacja.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako politioformaldehyd stosuje się ciekły oligomer o wzorze $HS(CH_2S)_nH$, w którym n oznacza liczbę 2—7.

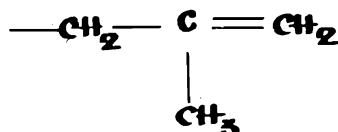
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako dien stosuje się olefinę sprzężoną lub niesprzężoną o 4—30 atomach węgla.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w roztworze, korzystnie w środowisku węglowodoru alifatycznego lub aromatycznego.
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności katalizatora Friedel-Craftsa.
6. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności nadtlenu, zwłaszcza nadtlenu organicznego, jako katalizatora.
7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się pod ciśnieniem.
8. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w dwóch etapach, przy czym w pierwszym etapie reakcji poddaje się 1 mol dienu z 1 molem politioformaldehydu, a w drugim — otrzymany politioeter tiolowy poddaje się reakcji z drugim molem tego samego co w pierwszym etapie lub innego dienu.
9. Sposób według zastrz. 1—8, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze -20°C — $+50^\circ\text{C}$.



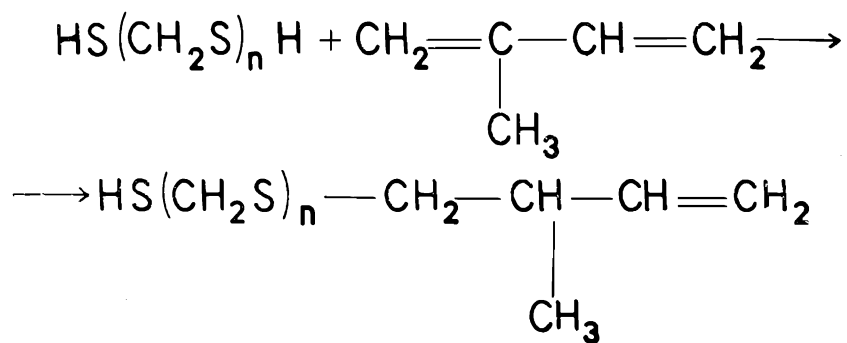
WZÓR 1



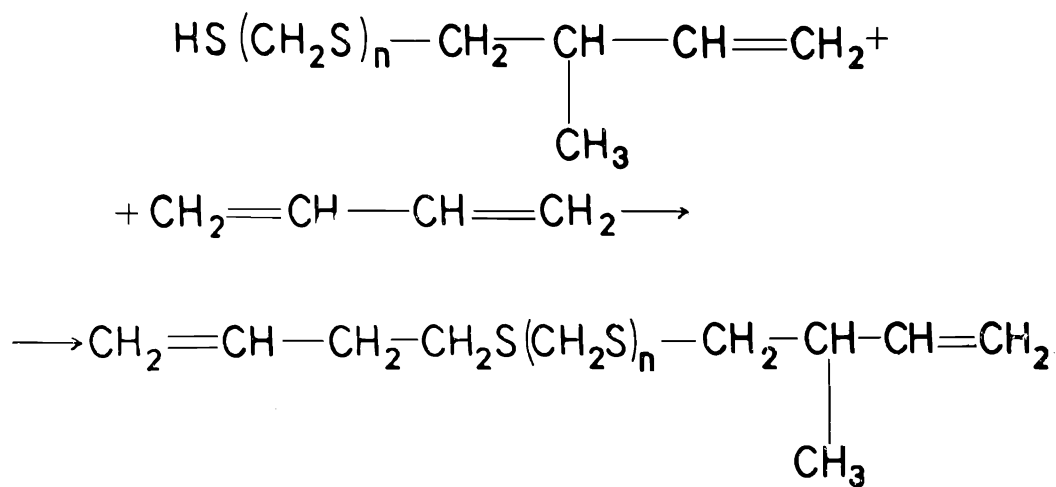
WZÓR 2



WZÓR 3



Schemat 1



Schemat 2