

2851/94

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

A

3 1357

70861

ADVOPATENT

Szabadalmi Iroda

Eljárás polimerek szulfoxidcsoportjainak
redukálására

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Frankfurt am/Main, ~~Németország~~ DE

A bejelentés napja: 1994. 10. 05.

Elsőbbsége: 1993. 10. 07. (P 43 34 198.5) ~~Németország~~ DE

Kivonat

~~A találmány polimer-szulfidok előállítására vonatkozik. (I)~~
általános képletű szulfoxid-kapcsolócsoportokat tartalmazó
vegyületeket termikusan, vagy aktív hidrogén jelenlétében vagy
fotokémiai úton kezelik és utána a megfelelő szulfiddá
redukálják. ~~A kapott termék formatestek, szálak, fóliák~~
~~előállításához alkalmazható.~~

62

2851/94

3 1357

**KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY**

A

Képviselő:

ADVOPATENT Szabadalmi Iroda

ELJÁRÁS POLIMEREK SZULFOXIDCSOPORTJAINAK REDUKÁLÁSÁRA

HOECHST AKTIENGSELLSCHAFT, Frankfurt am/Main,

~~Németország~~ DE

Feltalálók:

Dr. FRANK Georg, Hofheim/Taunus

Dr. SCHLEICHER Andreas, Einhausen

Dr. KULPE Jürgen, Frankfurt/Main

~~Németország~~ DE

A bejelentés napja: 1994. 10. 05.

Elsőbbsége: 1993. 10. 07. (P 43 34 198.5) ~~Németország~~ DE

10434

A találmány polimer vegyületek szulfoxid-kapcsolócsoporthajnak tioéterekké történő átalakítására vonatkozik szelektív fotokémiai, kémiai vagy termikus redukció útján.

Ismeretes, hogy szerves szulfoxidok homogén katalitikus hidrogénezéssel, például palládium/aktívszén katalizátor jelenlétében redukálhatók (K. Ogura és tsa, Synthesis, 1975. június, p. 385). Ez a módszer azonban heterogén körülmények esetén, például szuszpenzióknál nem alkalmazható, mivel az aktívszenet a kívánt termékől nem lehet teljes mértékben eltávolítani.

Fentiekből következően azt a feladatot kívántuk megoldani, hogy olyan eljárást fejlesszünk ki, melynek révén kemikáliákkal szemben ellenálló polimerekben a szulfoxid-kapcsolócsoporthat is a megfelelő tioéterekké tudjuk átalakítani.

Találmányunk tárgya tehát eljárás polimerszulfidok előállítására oly módon, hogy az (I) általános képletű, szulfoxid-kapcsolócsoporthat tartalmazó vegyületeket

- a képletben a szimbólumok és indexek jelentése a következő:

Ar^1, Ar^2, Ar^3, Ar^4 azonos vagy különböző, jelentésük 6-18 szénatomos arilén-rendszerek,

W, X, Y, Z azonos vagy különböző, jelentésük $-SO_2-$, $-S-$, $-SO-$, $-CO-$, $-O-$, $-CO_2-$, 1-6 szénatomos, előnyösen 1-4 szénatomos alkilén- vagy alkilid-csoport és a W, X, Y vagy Z kapcsolócsoporthoz közül legalább egy jelentése $-SO-$ csoport,

n, m, i, j, k, l, o és p azonos vagy különböző, értékük 0, 1, 2, 3 vagy 4 és összegük legalább 2 -

a) termikusan vagy b) aktív hidrogén jelenlétében vagy c) fotokémiai úton kezeljük és a megfelelő szulfiddá redukáljuk.

Az (I) általános képlet körébe tartozó vegyületként poliarilén-szulfoxidok és/vagy poliarilén-szulfidok a (II) általános képletű ismétlődő egységgel részesülnek előnyben; e vegyületek előállítási eljárásait pl. a P 43 14 736.4 és P 43 14 735.6 sz. szabadalmi bejelentések írják le.

A (II) általános képletű vegyületben az oxigén és a kén aránya ≤ 1 és > 0 , és az $\underline{a}$ és $\underline{b}$ összege állandóan 1, úgyhogy $\underline{a}$ értéke 0, ha $\underline{b}$ értéke 1. A (II) általános képletben Ar^5 és Ar^6 azonos vagy különböző, jelentésük naftilén, bi- és trifenilén és fenilén.

Különösen előnyösek a (III) általános képletű ismétlődő egységeket tartalmazó vegyületek, ahol az oxigén : kén arány, valamint az $\underline{a}$ és $\underline{b}$ definíciója azonos a fent megadottakkal.

A találmány szempontjából általában azok a polimerek felelnek meg, amelyek 4000-200000 g/mól, előnyösen 10000-150000 g/mól, különösen 25000-100000 g/mól átlagos molekulasúllyal - GPC útján meghatározva - rendelkeznek.

Találmányunk értelmében a polimer szulfoxidjai különféle közegekben redukálhatók aktív hidrogénnel, akár szuszpenzióban, akár közvetlenül is. A hőmérséklet és az időtartam a hidrogén aktivitásától és a redukálandó réteg sűrűségétől függ.

A Brönsted-savakban történő hidrogénezésnél a hidrogén nemnemes fémek - amelyek elektronpotenciálja a hidrogéné alatt van - adagolásával képezhető. A gyakorlatban ehhez többnyire vasat vagy cinket alkalmazunk, melyeket itt példaszerűen neveztünk meg. A redukción 30°C-120°C, előnyösen 50°C-100°C, különösen előnyösen 50°C-90°C között visszük végbe. A redukálandó részek sűrűségétől függően a reakcióidő 1-24 óra, előnyösen 2-20 óra, különösen előnyösen 4-20 óra között van.

A találmány értelmében a közvetlen átalakítást aktív hidrogénnel autoklávban is kivitelezhetjük. Ennek megfelelően a polimert hidrogénatmoszférában 10-300 bar, előnyösen 20-250 bar, különösen előnyösen 30-200 bar nyomásnál és 60°C-210°C, előnyösen 80°C-200°C, különösen előnyösen 100°C-200°C közötti hőmérsékleten átalakítjuk. A redukálandó részek sűrűségétől és

morfológiájától függően a reakcióidő 1-36, előnyösen 4-30 és különösen 8-24 óra között van.

Szuszpenziós hidrogénezést is lehet autoklávokban véghezvinni 1-5 szénatomszámú telített alifás alkoholokban és/vagy 1-5 szénatomszámú telített alifás karbonsavakban. A folyamat hidrogénatmoszférában 10-300 bar, előnyösen 20-250 bar, különösen előnyösen 30-200 bar nyomáson és 40°C-180°C, előnyösen 60°C-160°C hőmérsékleten megy végbe.

A hidrogén aktiválásának további lehetősége olyan katalizátor alkalmazása, mely nem-oxidáló savakban oldódik, ilyen pl. a Raney-nikkel. A redukálандó részek sűrűségétől függően a reakcióidő 1-24, előnyösen 2-20 és különösen előnyösen 4-20 óra között van.

A reakciót fotokémiai úton is lefolytathatjuk szokásos vákuum-berendezésekben, amelyek 0.5-1000.000 eV, előnyösen 0.5-100.000 eV, illetve különösen előnyösen 0.5-50.000.000 eV közötti energiatartományban lévő sugárzásforrásokkal vannak felszerelve. A berendezések sugárzássűrűsége 0.1 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ -1000 GW/cm^2 közötti tartományban variálható. Sugárzásforrásként fotonforrásokat, mint szinkrotron-sugárzást vagy UV-lámpákat, illetve elektronsugár-forrásokat lehet alkalmazni. A találmány szerint a hőmérséklet 4K-600K, előnyösen 270-550K és különösen előnyösen 275K-520K közötti tartományban van. A kezelési idő a sugárzássűrűségtől függően 30 másodperc és 48 óra, előnyösen 1

perc és 36 óra, különösen előnyösen 1 perc és 24 óra közötti tartományban van.

A redukció termikusan is végbemehet, pl. ismert vákuumkályhákban, 10 bar és 10^{-11} mbar, előnyösen 1 bar és 10^{-9} mbar, különösen előnyösen 1 bar és 10^{-8} mbar közötti nyomástartományban, valamint 100°C - 600°C , előnyösen 120°C - 500°C , különösen előnyösen 120°C és 400°C közötti hőmérséklet-tartományban. Továbbá a redukcióra levegőn vagy védőgáz-atmoszférában, pl. N_2 , O_2 vagy nemesgáz-atmoszférában, a megadott hőmérséklet- és nyomástartományban van lehetőség. A kezelési idő a nyomástól és a hőmérséklettől függően 1 perc és 100 óra, előnyösen 1 perc és 72 óra, különösen előnyösen 1 perc és 48 óra között váltakozhat.

A polimereket por, szál vagy formatest alakjában lehet alkalmazni. A redukció mélysége erősen függ a morfológiától, kristályosságtól, hőmérséklettől, kezelési időtől és nyomástól. A porok a kereskedelemben szokásos részecskénagysággal rendelkeznek, e mellett granulátumok is felhasználhatók. Ha a polimereket szálként alkalmazzuk, ezek mint stápelszál, fésűs filc, "non woven" (nem szőtt) anyag, kártszalag vagy szövet kerülhetnek alkalmazásra. Fóliák vagy fóliadarabkák is kezelhetők a fentebb leírt módon.

A poliarilének redukciójánál a polimereket a megfelelő poliarilén-szulfid-fokozat eléréséig kezeljük. Az így előállított poliarilén-szulfidok minden eddig ismert

alkalmazáshoz - pl. formatestek előállításához fröccsöntéssel - megfelelnek.

A poliarilén-szulfidot közvetlenül lehet formatestek előállításához alkalmazni. Lehetséges azonban szokásos töltőanyagokat is hozzáadni, mint krétát, agyagot, talkumot, csillámot és/vagy szálfarmájú erősítőanyagokat, mint üveg- és szénszálakat, szőrszálakat, valamint további szokásos adalékanyagokat és a feldolgozáshoz szükséges segédanyagokat, pl. síkosító anyagokat, leválasztó anyagokat, antioxidánsokat, UV-stabilizátorokat.

A poliarilén-szulfidokból szálakat és fóliákat is elő lehet állítani. A fóliák egytengelyűen vagy kéttengelyűen nyújtottak, a szálak nyújtatlanok vagy nyújtottak lehetnek.

A poliarilén-szulfidokat továbbá - a P 43 14 734 sz. német szabadalmi bejelentésnek megfelelően - ózon-szűrőanyagként, vagy - a P 43 28 405.7-27 sz. szabadalmi bejelentésnek megfelelően - nitrogén-szűrőanyagként lehet alkalmazni, amikor is az említett szulfidok a megfelelő szulfoxidokká alakulnak. Ez azt jelenti, hogy a találmány szerinti eljárás az ilyen szűrőanyagok újrahasznosításához is alkalmas.

Példák:

1.) Polifenilén-szulfoxid előállítása a P 43 14 736.4 sz. német szabadalmi bejelentés szerint.

2.) Kémiai reakció:

2 g p-polifenilén-szulfoxidot 80°C-on 200 ml hígított sósavba viszünk. Utána 4 órán belül 13 g cinket adunk hozzá. A megmaradt polimert szűrjük, semlegesen mossuk és szárítjuk.

Hozam: 1,9 g

A kén-2p-jel (1. ábra) ESCA-vizsgálatai (Electron Spectroscopy for chemical analysis) a kiindulási szulfoxid-csoportok 33%-os redukcióját mutatják.

3.) Fotokémiai redukció:

Polifenilén-szulfoxidot 20 eV energia (kereskedelmi UPS-lámpa sugárzása, UVS típus 10/35, Specs GmbH, Berlin) illetve 1200-14000 eV energia (kereskedelmi ESCA-berendezés nem monokromatikus Mg $k\alpha$ -sugárzása, Phl 5500, Physical Electronics GmbH, Ismaning) fotonjaival besugározzunk. A próbát igen nagy vákuumban, szobahőmérsékleten folytattuk. 60 perces besugárzási idő után a próbát ugyanabban az ESCA-berendezésben

monokromatizált Al α -sugárzással analizáltuk. Az analízis eredményét az 1. táblázat mutatja.

Az 1. táblázatban a fotonforrások adatai 20/40 eV és 1253-14000 eV értékkel szerepelnek.

1. táblázat

Forrás	Besugárzási idő	Redukció foka	Oxidáció foka
20 eV/40 eV	60 perc	80%	20%
1253-14000	60 perc	87%	13%

4.) Termikus redukció

A következő példákat az 1.) szerinti polifenilén-szulfoxidra vonatkozóan különböző feltételek között valósítottuk meg:

A 2. ábra egy 10^{-9} mbar nyomáson, igen nagy vákuumban és 280°C hőmérsékleten végrehajtott redukció ESCA S2p-spektrumát mutatja, melyet egy monokromatizált Al α -sugárzást kibocsátó, kereskedelmi ESCA-készülékkel vettünk fel. Időtartam: 10 óra. A polifenilén-szulfiddá (PPS) való átalakulás kvantitatív. Az átalakulást

mennyiségben olvadáspont meghatározással lehetett kiegészítőleg ellenőrizni.

A 3. ábra olyan próbaminta ESCA S2p-spektrumát mutatja, melyet egy csőkályhában elhelyezett üvegkészülékben 5 óra hosszat, 290°C-on hevítettünk. A készülékben a nyomás kb. 10^{-5} mbar volt. A készüléket turbo-molekuláris-szivattyúval és forgótollattyús szivattyúval evakuáltuk. Ebben az esetben is csaknem teljes PPS-dá történt átalakulás ismerhető meg az ESCA-spektrumban. Egy kiegészítőleg felvett IR-spektrum mutatja, hogy a próba szulfoxid-csoportot már nem tartalmaz.

A 4. ábra olyan próbaminta ESCA S2p-spektrumát mutatja, melyet levegőn, 290°C-on 4 óra hosszat hevítettünk. A kezelés kereskedelmi, zárt kályhában, kiegészítő gázáram nélkül ment végbe. Az S2p-jel ESCA-spektruma PPS-dá történt kvantitatív redukciót mutat. Ezt az eredményt IR-analízis támasztja alá.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás polimer-szulfidok előállítására azzal jellemezve, hogy az (I) általános képletű, szulfoxid-kapcsolócsoportokat tartalmazó vegyületeket

- a képletben a szimbólumok és indexek jelentése a következő:

Ar^1, Ar^2, Ar^3, Ar^4 azonos vagy különböző, jelentésük 6-18 szénatomos arilén-rendszerek,

W, X, Y, Z azonos vagy különböző, jelentésük $-SO_2-$, $-S-$, $-SO-$, $-CO-$, $-O-$, CO_2- , 1-6 szénatomos, előnyösen 1-4 szénatomos alkilén- vagy alkilid-csoport és a W, X, Y, Z kapcsolócsoportok közül legalább egy jelentése $-SO-$ csoport,

n, m, i, j, k, l, o és p azonos vagy különböző, értékük 0, 1, 2, 3 vagy 4 és összegük legalább 4 -

- a) termikusan vagy
- b) aktív hidrogén jelenlétében vagy
- c) fotokémiai úton

kezeljük és a megfelelő szulfiddá redukáljuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy (II) általános képletű ismétlődő egységeket tartalmazó vegyületeket alkalmazunk, - a képletben

Ar^5 és Ar^6 jelentése naftilén, bi- és trifenilén és fenilén,
az oxigén és a kén aránya ≤ 1 és > 0 , az a és a b összege állandóan 1.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy (III) általános képletű ismétlődő egységeket tartalmazó vegyületeket alkalmazunk.

4. Az 1-3. igénypontok közül egy vagy több szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy a reakciót aktív hidrogénnel Brönsted-savakban nemnemes fémek - melyek elektronpotenciálja a hidrogénéé alatt van - adagolásával visszük végbe.

5. Az 1-3. igénypontok közül egy vagy több szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy a reakciót aktív hidrogénnel autoklávban, homogén körülmények között visszük végbe.

6. Az 1-3. igénypontok közül egy vagy több szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy a reakciót aktív hidrogénnel autoklávban, szuszpenziós hidrogénezéssel, telített ~~alifás~~ ~~alkoholokban~~, 1-5 szénatomszámú alifás alkoholokban és/vagy telített alifás karbonsavakban visszük végbe.

7. Az 1-3. igénypontok közül egy vagy több szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy a fotokémiai reakciót sugárzásforrásokkal, 0,5 és 1000.000.000 eV energia-tartományban visszük végbe.

8. Az 1-3. igénypontok közül egy vagy több szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy a termikus reakciót vákuumkályhában 1 bar és 10^{-9} mbar közötti nyomástartományban, 100-600°C között visszük végbe.

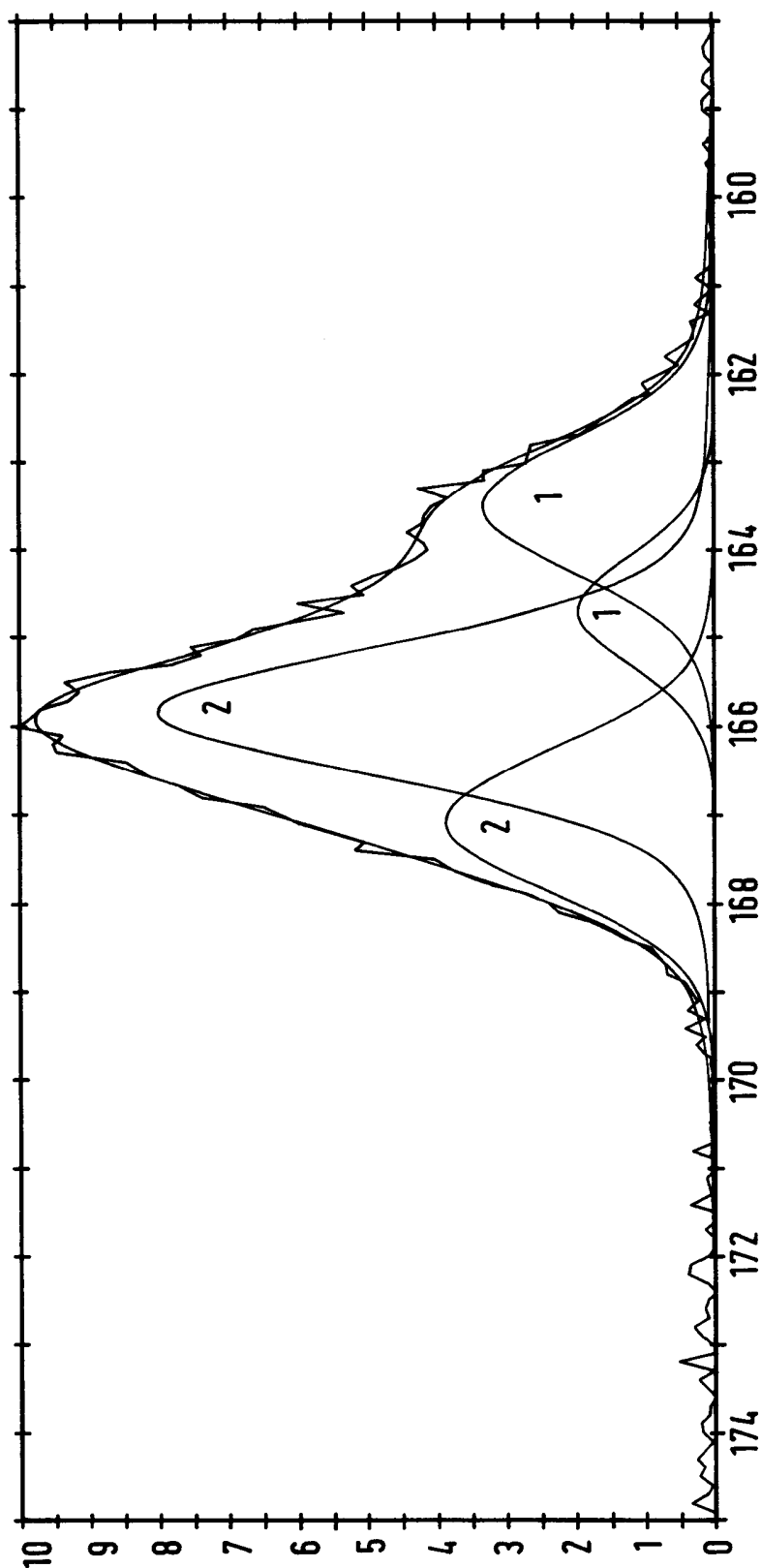
13 oldal + 5 rajz

la

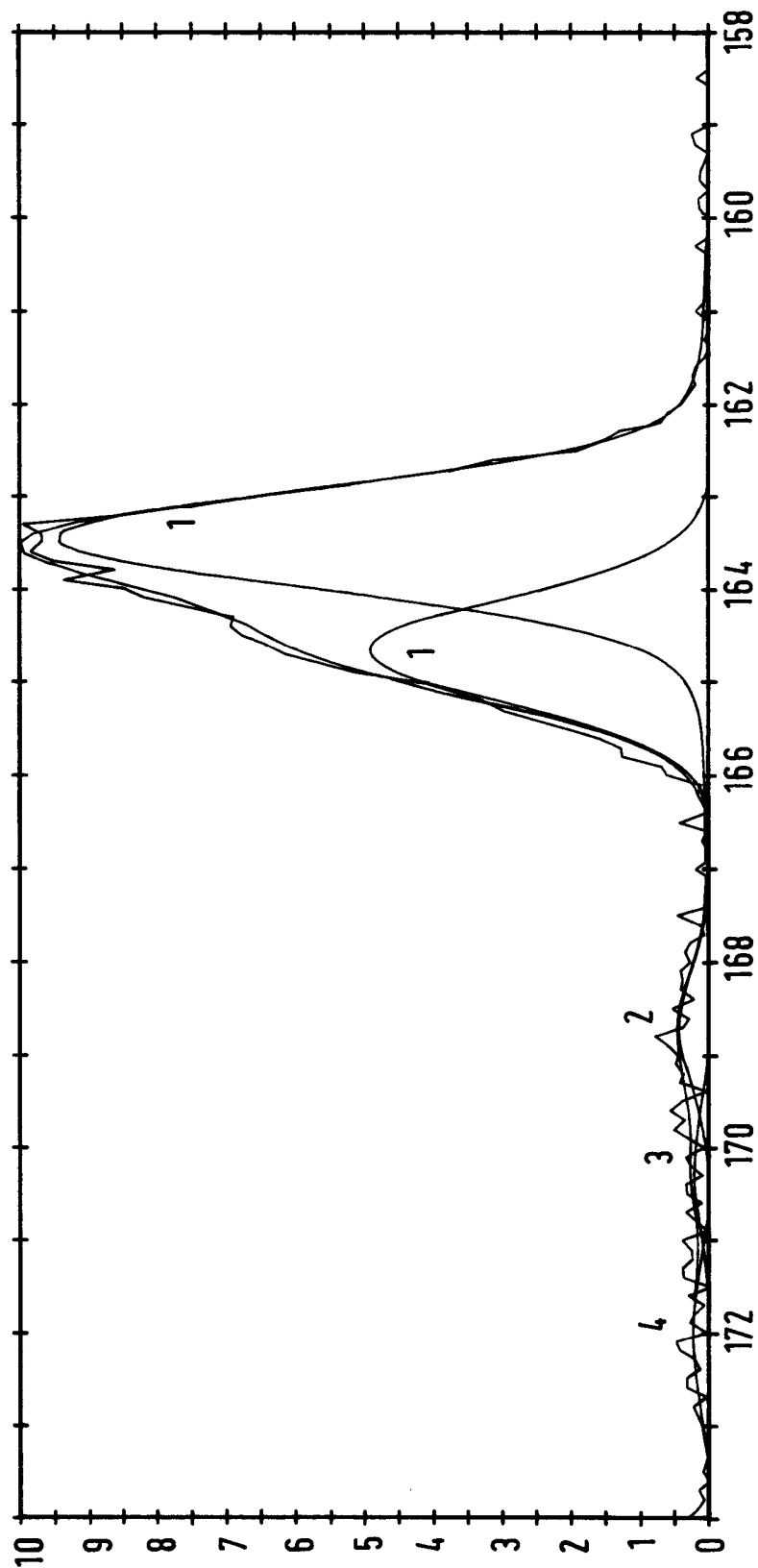
A meghatalmazott

ADVOPATENT SZABADALMI IRODA
KARÁCSONYI BÉLA
szabadalmi ügyvivő
Postacím: 1231 Bp. Pf. 11.

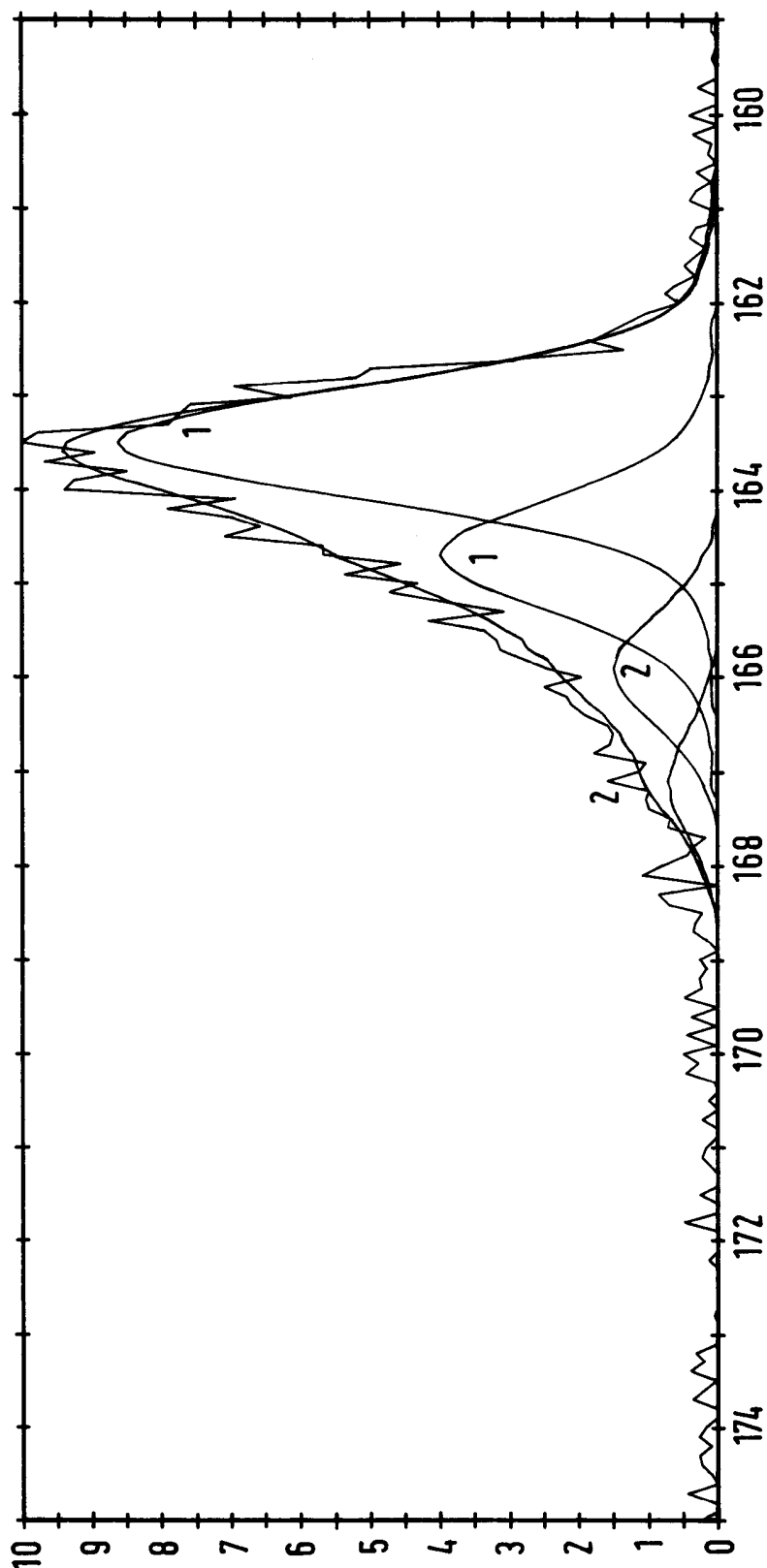
1.ABRA



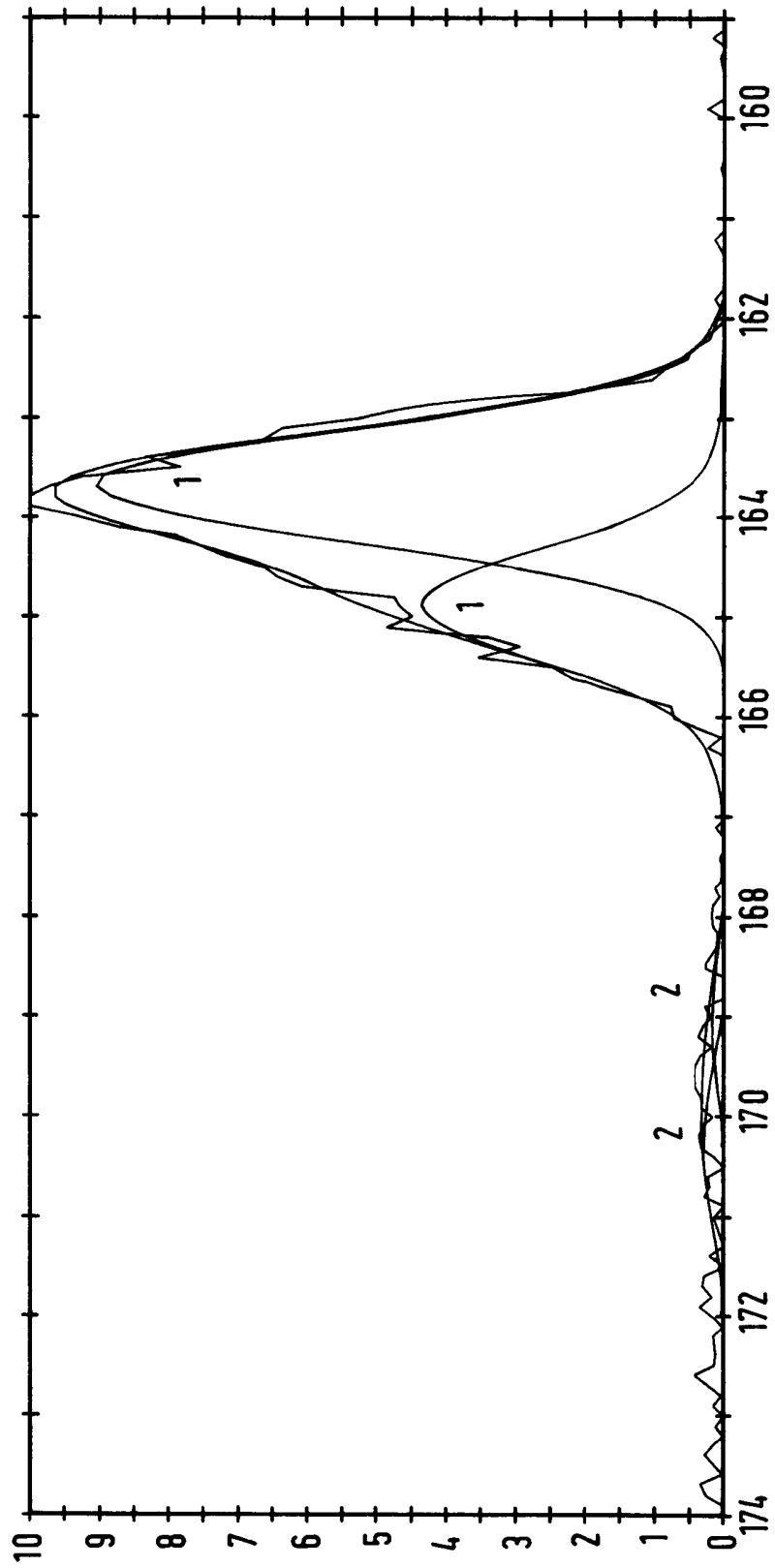
2.ABRA



3. ABRA



4. ABRA



1
2851/94

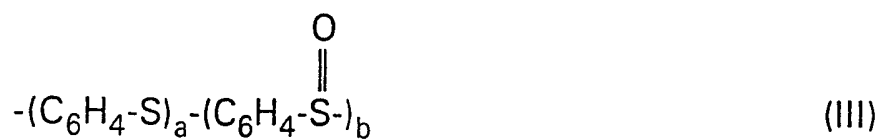
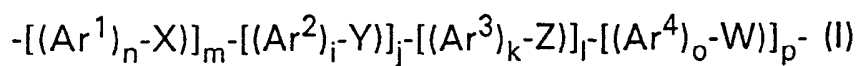
14803

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

A

70861

5/5



ADVOPATENT
SZABADALMI IRODA
KARÁCSONYI BÉLA
szabadalmi ügyvivő

1/2