
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8004535**

Nederland

⑲ **NL**

- ⑤4 **Werkwijze voor het bereiden van organoarseenderivaten van polystyreen en verwante verbindingen.**
- ⑤1 Int.Cl³: C08F212/08, C08F8/42, C08F8/06, B01J31/12.
- ⑦1 Aanvrager: The Upjohn Company te Kalamazoo, Michigan, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8004535.
- ②2 Ingediend 8 augustus 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 27 augustus 1979.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 69764 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 3 maart 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Betr.: Werkwijze voor het bereiden van organoarseenderivaten van polystyreen en verwante verbindingen.

De uitvinding betreft een bereiding van gemodificeerde polystyreenpolymeren en in het bijzonder een bereiding van organoarseenderivaten van polystyreen en verwante verbindingen.

Organoarseenderivaten van polystyreen en verwante verbindingen zijn onlangs zeer actieve katalysatoren gebleken voor de omzetting van organische isocyanaten in de overeenkomstige carbodiïmiden, zie de Amerikaanse octrooischriften 4.098.973 en 4.143.063. De bereiding van deze polymere katalysatoren omvatte tot dusver een omzetting van een passend polystyreen met een broom- of chloormethylsubstituent in tenminste enkele van de aromatische ringen van de polymeerketen, met een passend dihydrocarbylarsinehalogenide bij aanwezigheid van metaalvormig lithium. Het resulterende polymeer met dihydrocarbylarseensubstituenten in tenminste enkele van de aromatische ringen van de keten, werd vervolgens geoxydeerd onder toepassing van waterstofperoxide of een overeenkomstig oxydeermiddel, waardoor de arseenoxiden werden gevormd, die de in de bovenbeschreven octrooischriften weergegeven katalysatoren vormen.

Dit bekende procédé heeft het nadeel, dat de als reactanten gebruikte dihydrocarbylarsinehalogeniden bijzonder kostbaar zijn om te bereiden, en dit heeft zijn weerslag in de prijs van de uiteindelijke polymere katalysatoren zelf.

In verband evenwel met de bijzonder waardevolle eigenschappen van de genoemde polymere katalysatoren bij het bereiden van carbodiïmiden en in het bijzonder bij de bereiding van carbodiïmidehoudende diisocyanaten als beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.143.063 was er een grote behoefte aan meer economische methoden voor het bereiden van dit soort polymere katalysatoren.

Er werd nu gevonden, dat deze katalysatoren op een nieuwe wijze kunnen worden bereid, waarbij gebruik wordt gemaakt van de betrekkelijk goedkope arseentrihalogeniden of arseentrioxide in plaats van de bijzonder dure dihydrocarbylarsinehalogeniden.

De uitvinding betreft dus een werkwijze voor het bereiden van een polymeer met in zijn molecuul tenminste één eenheid met de formule 1 van het formuleblad, waarin R waterstof of methyl, C_nH_{2n} een alkyleengroep, R_1 en R_2 aryl of alkyl en x 0 of 1 voorstellen, en de overige eenheden van dit polymeer overeenkomen met de formule 2, waarin R de bovenweerge-

geven betekenis bezit. Volgens de uitvinding wordt daarbij een mengsel van

- (a) een corresponderend polymeer met in zijn molecuul tenminste één eenheid met de formule 3, waarin R de bovenweergegeven betekenis bezit en
5 X chloor, broom, jood, chlooralkyl, broomalkyl of joodalkyl voorstellen, en de rest van de eenheden overeenkomt met de formule 2;
(b) tenminste één mol per eenheid met de formule 3 van een arseenverbinding in de vorm van arseentrichloride, arseentribromide of arseentrioxide en
10 (c) tenminste 3 mol hoeveelheden per eenheid met de formule 3 in het uitgangspolymeer aan een koolwaterstofhalogenide in de vorm van een arylchloride, arylbromide, aryljodide, alkylchloride, alkylbromide en/of alkyljodide bij aanwezigheid van
(d) natrium, lithium of magnesium omgezet.

- 15 Volgens een specifieke uitvoeringsvorm van de uitvinding, waarbij lithium als bestanddeel (d) wordt gebruikt, wordt dit lithium toegepast in de vorm van alkyllithium of aryllithium en is component (c) niet in het reactiemengsel aanwezig.

De onderhavige werkwijze omvat tevens een oxidatie van het bovenweergegeven en verkregen polymeer tot het overeenkomstige arseenoxide.

De alkyleengroep telt gewoonlijk 1 tot 6 koolstofatomen, en is meestal methyleen, ethyleen, propyleen, butyleen, pentyleen of hexyleen, met inbegrip van de isomere vormen daarvan. De arylgroep is een rest van een aromatische koolwaterstof met 6-12 koolstofatomen, b.v. fenyl, tolyl,
25 xylyl, p-butylfenyl, difenyl, naftyl of dergelijke. De alkylgroep heeft meestal 1-6 koolstofatomen, zoals methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl en de isomere vormen daarvan. De chlooralkyl-, broomalkyl- of joodalkylgroepen tellen eveneens meestal 1-6 koolstofatomen.

Het als uitgangsmateriaal bij de uitvinding gebruikte polymeer
30 is een polystyreen, waarbij tenminste één van de eenheden in de benzeenring is gesubstitueerd door chloor, broom, jood, chlooralkyl, broomalkyl, of joodalkyl, welke eenheid overeenkomt met de formule 3. Desgewenst kan slechts één, maar kunnen ook alle eenheden in het uitgangspolymeer een substituent X bevatten. Het actuele aantal van dit soort aldus gesubstitueerde eenheden hangt meestal af van het aantal arseenhoudende een-

heden met de formule 1, dat men in het polymeer wenst in te voeren.
Zo kan de substituent X in ieder gewenst aantal van de aromatische
ringen van een polystyreen worden ingevoerd door toepassing van een passen-
de verhouding aan gehalogeneerd of gehaloalkyleerd reagens volgens daar-
5 voor bekende procedures, waarvoor verwezen wordt naar J.A.C.S., 96,
6469 (1974).

Elk van de gewoonlijk gebruikelijke vormen van polystyreen kan
worden gebruikt bij het bereiden van de polymeren met een aantal eenheden
met de formule 3. De gewoonlijk beschikbare polystyrenen omvatten homo-
10 polymeren van styreen zelf, copolymeren van styreen met een ondergeschikte
hoeveelheid divinylnbenzeen (meestal 2 gew.%, maar ook hogere of lagere
hoeveelheden kunnen worden gebruikt), en de homopolymeren van vinyltolueen,
 α -methylstyreen en chloorstyreen, alsmede de copolymeren gevormd uit
15 twee of meer van deze monomeren. Voor een meer gedetailleerde beschrijving
van de diverse vormen van polystyreen en hun bereiding wordt verwezen
naar de Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 13, blz. 128 e.v.,
John Wiley and Sons, New York (1970).

Bij uitvoering van de werkwijze volgens de uitvinding kunnen de
diverse reactanten in iedere volgorde worden samengevoegd bij aanwezigheid
20 van een inert organisch oplosmiddel. Met het laatste wordt een oplosmid-
del bedoeld, dat de reactie nergens stoort. Representatief voor dit soort
oplosmiddelen zijn polaire oplosmiddelen als tetrahydrofuran, dioxan,
dimethoxyethaan, diglyme, tetramethyleensulfon alsmede koolwaterstoffen
als cyclohexaan, hexaan, benzeen, tolueen, xyleen e.d.

25 Afhankelijk van de aard van het met halogeen of haloalkyl gesub-
stitueerde polystyreenuitgangsmateriaal en van gebruikte oplosmiddelen
zal het polystyreen aanwezig zijn als oplossing of als suspensie. Wanneer
polystyreen niet verknoopt is door copolymerisatie met b.v. divinylnbenzeen,
is het meestal oplosbaar in polaire oplosmiddelen en kan de uitvinding
30 worden uitgevoerd terwijl het uitgangspolymeer in oplossing is. Wanneer
anderzijds de met halogeen of halogeenalkyl gesubstitueerde polystyreen-
uitgangsmaterialen niet in polaire of andere oplosmiddelen oplosbaar zijn,
zal het gesubstitueerde polystyreen gewoonlijk in de vorm van korrels,
poedervormig materiaal of andere vormen met een betrekkelijk kleine
35 deeltjesgrootte in suspensie en onder roeren worden omgezet.

Bij een illustratieve uitvoeringsvorm van de onderhavige werkwijze wordt een oplossing of suspensie van het met halogeen of halogeenalkyl gesubstitueerde polystyreen-uitgangsmateriaal in een inert organisch oplosmiddel onder passend roeren gemengd met het arseentrichloride, tri-
5 bromide of trioxide bij temperaturen van 20-25°C waarna het metaal of metaalderivaat (d) aan het verkregen mengsel, liefst onder een stikstof-atmosfeer, wordt toegevoegd. Aan het aldus verkregen mengsel wordt vervolgens het aryl- of alkylhalogenide toegevoegd. Dit laatste kan in-
ene of in porties worden toegevoegd. De toevoeging van het aryl- of al-
10 kylhalogenide doet gewoonlijk een exotherme reactie optreden, die door passend koelen van het reactiemengsel of door een langzame toevoeging van het halogenide gedurende een vrij lange tijd kan worden geregeld. Gewoonlijk kan men de temperatuur van het reactiemengsel tot 70-100°C laten rijzen of tot een temperatuur binnen genoemd traject door van
15 buitenaf warmte toe te voeren. Desgewenst kan de reactietemperatuur binnen het genoemde traject worden gehandhaafd, liefst door passend roeren, tot men alles heeft omgezet. Ook kan men de reactietemperatuur laten dalen of doen dalen door uitwendig koelen tot de omgevingstemperatuur waarna het geheel zo lang wordt bewaard, tot de reactie nagenoeg
20 volledig is verlopen.

Het verloop van de reactie kan worden gevolgd en het eindpunt worden bepaald via analytische procedures. Liefst worden daartoe por-
ties uit het reactiemengsel op passende tussenpozen getrokken en onder-
zocht via infraroodspectroscopie, kernmagnetische resonantiespectroscopie,
25 hogedruk-vloeistofchromatografie e.d.

Het gewenste organoarseen-gesubstitueerde polymeer met eenheden
1 kan uit het reactieproduct op een gebruikelijke wijze worden geïsoleerd. Indien het polymeer onoplosbaar is in het gebruikte organische oplos-
middel, heeft men daartoe slechts het polymeer uit de reactieoplossing
30 af te scheiden door te filtreren, te centrifugeren, af te schenken e.d. waarna het geïsoleerde polymeer met passende oplosmiddelen wordt gewas-
sen. Indien het eindproduct nog in het reactiemengsel is opgelost, kan het daaruit worden neergeslagen door een toevoeging van een alifatische
alcohol als methanol of dergelijke, waarin het polymeer onoplosbaar is.
35 Het neerslag wordt daarna afgescheiden en op de bovenweergegeven wijze

8004535

gewassen.

De verhouding, waarin het arseentrichloride, tribromide of trioxide bij de onderhavige werkwijze wordt toegepast ligt liefst tussen 1 en 3 mol per mol hoeveelheid eenheden met de formule 3 in het uitgangspolymeer. Bij voorkeur wordt de arseenverbinding gebruikt in een verhouding van 1 mol tot 1,5 mol per molaire hoeveelheid eenheden met de formule 3 in het uitgangspolymeer.

Het aryl- of alkylhalogenide wordt liefst gebruikt in een hoeveelheid van ca. 3 tot ca. 9 mol per mol hoeveelheid eenheden met de formule 3 in het uitgangspolymeer; liefst wordt 3 tot 4,5 mol per mol eenheid met de formule 3 toegepast.

Het metaal of metaalderivaat dat als component d wordt toegepast is gewoonlijk aanwezig in een stoechiometrische verhouding, d.w.z. in een hoeveelheid die tenminste voldoende is om alle halogeen (chloor of broom) in het aanvankelijke uitgangspolymeer alsmede het toegepaste aryl- of alkylhalogenide om te zetten. Bij voorkeur wordt de component d in een overmaat boven de genoemde hoeveelheid toegepast en wel in een overmaat van 25-100%, berekend op de stoechiometrische hoeveelheid.

Voorbeelden van koolwaterstofhalogeniden die als component c kunnen worden toegepast zijn chloorbenzeen, broombenzeen, joodbenzeen, p-chloortolueen, p-broomtolueen, m-xylylbromide, 1-butyl-4-broombenzeen, p-difenylylchloride, p-difenylylbromide, 2-chloornaftaleen, 3-broomnaph-taleen, methylbromide, ethylchloride, isopropylbromide, butylchloride, butyljodide, isopentylbromide, hexylbromide, hexylchloride e.d.

Bij de modificatie van de onderhavige werkwijze, waarbij als component d lithium wordt toegepast kan de combinatie van het koolwaterstofhalogenide c en het lithium d worden vervangen door een overeenkomstig koolwaterstoflithium, d.w.z. een alkyl-lithium of aryllithium-verbinding. Dit koolwaterstoflithium kan worden bereid volgens een van de op zichzelf bekende methoden. Wanneer deze modificatie wordt toegepast is het koolwaterstoflithium in het reactiemengsel in hoeveelheden aanwezig, die corresponderen met de bovenweergegeven hoeveelheden voor koolwaterstofhalogeniden en lithiumpmetaal als afzonderlijke componenten.

Geschikte alkyl-lithiumverbindingen zijn methyllithium, ethyllithium,

butyllithium en hexyllithium. Geschikte aryllithiumverbindingen zijn fenyllithium, p-tollyllithium, m-xylyllithium, p-difenylyllithium e.d.

De onderhavig verkregen polymeren kunnen als eerder gezegd één tot nagenoeg alle weerkerende eenheden in de vorm van ringen met de
5 formule 1 bevatten, afhankelijk van de mate van halogeen- of halogeen-alkylsubstitutie in het uitgangspolymeer. De aldus verkregen polymeren kunnen door oxidatie onder toepassing van de methode weergegeven in
Amerikaans octrooischrift 4.098.973 in de overeenkomstige arseenoxide-
houdende polymeren worden omgezet, waarin de arseenhoudende stukken
10 overeenkomen met de formule 4 van het formuleblad, waarin de symbolen de boven weergegeven betekenis bezitten. Deze arseenoxidepolymeren zijn hoogst actieve katalysatoren voor de omzetting van organische isocyanaten en wel gedeeltelijk of geheel in de overeenkomstige carbodiïmiden als reeds boven gezegd.

15 Zoals volgt uit de onderstaande voorbeelden kunnen de volgens de uitvinding verkregen polymeren in ondergeschikte hoeveelheden halogeen- of halogeenalkylsubstituenten in hun fenylringen bevatten, welke substituenten reeds aanwezig waren in de uitgangspolymeren. De aanwezigheid van dit soort substituenten beïnvloedt de waardevolle bruikbaarheid van de uiteindelijke arseenoxidepolymeren als carbodiïmide-
20 vormende katalysatoren geenszins ongunstig.

De volgende voorbeelden lichten de uitvinding nader toe.

Bereiding I:

Het hierbij gebruikte polystyreen was met 2% divinylbenzeen ver-
25 knoopt polystyreen in de vorm van korrels van 200-400 mesh, die achtereenvolgens waren gewassen met mengsels van methyleenchloride en methanol in de volumeverhoudingen 9:1, 3:1, 2:3 en 9:1 en uiteindelijk met methanol alvorens 4 uren bij 80°C te worden gedroogd. 50 g van de aldus behandelde polystyreenkorrels werden gesuspendeerd in 500 cm³
30 tetrachloorkoolstof en 2 g thalliumacetaat werd hieraan toegevoegd. De glazen houder met dit reactiemengsel werd met aluminiumfolie ingepakt om licht buiten te sluiten, waarna een oplossing van 15,4 g (0,096 mol) broom in 20 cm³ tetrachloorkoolstof werd toegevoegd. Dit mengsel werd 30 minuten bij kamertemperatuur geroerd, waarna 1 uur onder terug-
35 vloeikoeling werd gekookt. Na afloop hiervan werd het mengsel op kamer-

800 45 35

temperatuur afgekoeld en gefiltreerd. De aldus geïsoleerde droge stof werd achtereenvolgens gewassen met 200 cm³ tetrachloorkoolstof, methanol en methyleenchloride, daarna aan de lucht gedroogd en gewassen met een aantal mengsels van methyleenchloride/ethanol in de volgende volume-
5 verhoudingen : 1:0; 2:3; 3:1; 9:1 en 1:0. Uiteindelijk werd het vaste materiaal achtereenvolgens gewassen met 200 cm³ porties van aceton, aceton/water (2:1) (tweemaal), aceton, methanol en methyleenchloride. Het vaste materiaal werd vervolgens 6 uren bij 80°C en 1 mm Hg gedroogd tot 53 g gele korrels. Een elementairanalyse toont aan, dat 10,0 gew.%
10 broom aanwezig was overeenkomend met de aanwezigheid van broom in 12 tot 13% van de fenylringen van dit polystyreen.

Voorbeeld I:

Aan een suspensie van 10,0 g (0,0125 mol gebromeerde eenheden) van het volgens bereiding 1 verkregen gebromeerde polystyreen in 100 cm³
15 watervrij tetrahydrofuran werden 4,53 g (0,025 mol) arseentrichloride en 1,5 g (0,22 g-atoom) lithiümdraad toegevoegd, tevoren onder hexaan in stukjes van ca. 4,5 cm gesneden. Het verkregen mengsel werd onder terugvloeiende gekookt en in totaal 4,0 g (0,0255 mol) broombenzeen in 3 gelijke porties met tussenpozen van 1 uur toegevoegd. Het koken
20 duurde in totaal 4,5 uur alvorens op kamertemperatuur werd afgekoeld en men het geheel nog 1 nacht onder stikstof liet staan. Het mengsel werd vervolgens opnieuw gekookt terwijl een totaal van 8 g (0,051 mol) broombenzeen in 6 gelijke porties met tussenpozen van telkens een uur werd toegevoegd. Het koken liet men ditmaal in totaal 8 uren
25 uren alvorens werd afgekoeld op kamertemperatuur. De afgekoelde oplossing werd behandeld met enkele druppels methanol om een overmaat lithium te ontleden en werd vervolgens gefiltreerd. Het bruine vaste materiaal dat aldus werd geïsoleerd werd gewassen met 250 cm³ aan
30 methyleenchloride en methanol, gevolgd door telkens bepaalde mengsels van methyleenchloride en methanol in de volgende volumeverhoudingen: 2:3, 3:1 en 9:1, en uiteindelijk met 200 cm³ methyleenchloride gevolgd door twee porties van 200 cm³ aceton. Aldus verkreeg men een polystyreen dat gekarakteriseerd werd door de aanwezigheid van zich herhalende eenheden met de formule 5.

35 Het aldus verkregen bruine vaste materiaal werd gesuspenderd in

800 45 35

100 cm³ aceton en 5,6 g 30 gew.%'s waterstofperoxide toegevoegd. Na
4 uur roeren bij ca. 20°C werd het resulterende lichtgele vaste materiaal
afgefiltreerd en met 100 cm³ toluen gewassen. Dit neerslag werd gesus-
pendeerd in 100 cm³ toluen en het aanwezige water verwijderd door een
5 azeotropische destillatie. Het neerslag werd wederom afgefiltreerd,
gewassen met 250 cm³ methyleenchloride en 250 cm³ methanol gevolgd
door mengsels van methyleenchloride met methanol in de volumeverhou-
dingen 2:3, 3:1, 9:1, en tenslotte met 200 cm³ methyleenchloride. Het
vaste materiaal werd vervolgens 4 uren bij 80°C en een druk van 1 mm Hg
10 gedroogd. Aldus verkreeg men 10,0 g van een geel vast materiaal. Elemen-
tairanalyse toonde de aanwezigheid van 4,52 gew.% arseen overeenkomende
met ca. 7% zich herhalende eenheden met de formule 6.

Voorbeeld II:

Het als uitgangsmateriaal bij de volgende synthese gebruikte,
15 gebromeerde polystyreen werd verkregen door de bovenweergegeven be-
reidingsmethode te herhalen en bleek 9,76 gew.% broom te bevatten,
overeenkomend met de aanwezigheid van broom in ca. 12% van de fenyl-
kernen van het uitgangspolystyreen.

Aan een suspensie van 30 g (36,67 milliequivalenten broom) ge-
20 bromerd polystyreen in 450 cm³ tetrahydrofuran, onder een argonatmosfeer,
werden 4,2 cm³ (50 mmol) arseentrichloride, 24 g (150 mmol) broombenzeen
en 3,13 g (450 mmol) lithiummetaal toegevoegd. Daarbij trad een exo-
therme reactie op, die de temperatuur liet rijzen tot 65-70°C. Nadat de
reactie begon af te flauwen werd het mengsel nog 30 minuten onder terug-
25 vloeikoelen gekookt en daarna op 20°C afgekoeld, waarna 16 uur bij deze
temperatuur werd geroerd. Na afloop hiervan werd de overmaat lithium
weggenomen door een voorzichtige toevoeging van 50 cm³ methanol. Het
neergeslagen vaste polymeer werd afgefiltreerd, achtereenvolgens ge-
wassen met 200 cm³ porties van methanol, water, methanol en methyleen-
30 chloride en daarna een nacht bij 80°C gedroogd. Aldus verkreeg men
31,5 g van een polymeer, dat volgens elementairanalyse 4,57 gew.% ar-
seen bevatte, overeenkomend met ca. 6% zich herhalende eenheden in dit
polymeer met de formule 5. De elementairanalyse van dit polymeer toonde
tevens aan, dat nog 2,93 gew.% broom aanwezig was, zodat dus ook nog
35 gebromeerde ringen in het eindproduct aanwezig waren. De overige eenheden

van dit polymeer kwamen overeen met de formule 8.

Voorbeeld III:

Het hierbij gebruikte, gebromeerde polystyreen was hetzelfde als beschreven bij het begin van voorbeeld II.

- 5 Aan een suspensie van 12,5 g (10,5 milliequivalent broom) gebromeerd polystyreen in 125 cm³ tetrahydrofuran, gehouden onder een stikstofatmosfeer, werden 5,63 g (50,1 mmol) chloorbenzeen, 1,4 cm³ arseentrichloride en 3,07 g (133 mmol) natriummetaal toegevoegd. Het verkregen mengsel werd 4 uren gekookt en daarna 48 uur bij 20°C ge-
10 roerd. De overmaat natrium werd weggenomen door een voorzichtige toevoeging van 50 cm³ methanol en het vaste polymeer afgefiltreerd. Dit geïsoleerde polymeer werd met 100 cm³ porties van methanol en water gewassen tot een polymeer met zich herhalende eenheden met de formule
15 **5** van het formuleblad. Dit polymeer werd gesuspenseerd in 100 cm³ aceton en geoxydeerd met 30 gew.% waterstofperoxide onder toepassing van de methode volgens voorbeeld I, waarbij 12,57 g van een polymeer in de vorm van gele korrels werd verkregen. Een elementairanalyse van dit polymeer toonde de aanwezigheid daarin aan van 0,44 gew.% arseen, zodat ca. 0,5% van de eenheden van dit polymeer overeenkomen met de formule **b**.
20 Een elementairanalyse toonde tevens de aanwezigheid aan van 5,59 gew.% broom, zodat ca. 6% van de fenytringen in het polymeer met broom waren gesubstitueerd. De overige eenheden van dit polymeer kwamen overeen met de formule 8 van het formuleblad.

Voorbeeld IV:

- 25 Het hieronder toegepaste gebromeerde polystyreen werd bereid als beschreven in het begin van voorbeeld II.
Aan een suspensie van 15 g (8,22 milliequivalent broom) gebromeerd polystyreen in 100 cm³ tetrahydrofuran onder een argonatmosfeer werden 1,4 cm³ (16,6 mmol) arseentrichloride en 5,63 g (50 mmol)
30 chloorbenzeen toegevoegd. Aan dit mengsel werd verder 1 g (144 mmol) lithiumdraad toegevoegd en het verkregen mengsel geroerd. Een exotherme reactie trad hierbij op en de oplossing werd rood. Het reactiemengsel werd vervolgens 1 uur gekookt, daarna op 20°C afgekoeld en een nacht bij deze temperatuur bewaard. De overmaat lithium werd vervolgens door
35 een voorzichtige toevoeging van methanol weggenomen en het verkregen

polymeer afgefiltreerd en met water gewassen tot een polymeer met zich herhalende eenheden met de formule 5 van het formuleblad. Dit polymeer werd gesuspendeerd in aceton en zonder te drogen geoxydeerd met 30% waterstofperoxide volgens de in voorbeeld I beschreven methode, waarbij 5 15,08 g korrelvormig polymeer werd verkregen. Een elementairanalyse van dit polymeer toonde daarin de aanwezigheid aan van 1,65 gew.% arseen, zodat ca. 2% van de eenheden van het polymeer overeenkwamen met de formule 6. Een elementairanalyse toonde tevens de aanwezigheid aan van 2,16 gew.% broom, zodat ca. 3% van de benzeenringen van het polymeer 10 met broom waren gesubstitueerd. De rest van de eenheden van dit polymeer kwamen overeen met de formule 8.

Voorbeeld V:

Het bij het volgende experiment gebruikte gebromeerde uitgangspolystyreen werd op de bovenbeschreven wijze bereid en bleek 5,54 15 gew.% broom te bevatten overeenkomend met de aanwezigheid van broom in ca. 7,5 % van de fenylringen van het uitgangspolystyreen.

Aan een suspensie van 15 g (10,4 milliequivalent broom) gebromeerd polystyreen in 125 cm³ tetrahydrofuran onder een argonatmosfeer werden toegevoegd: 1,65 g (16,7 milliequivalent) arseentrioxide en 1 g (144 20 mmol) lithium. Een totaal van 8 g (50 mmol) broombenzeen werd vervolgens aan dit mengsel toegevoegd onder roeren. Een exotherme reactie trad op en het mengsel werd donkerrood. Dit mengsel werd 1 uur gekookt en daarna op 20°C afgekoeld, waarna een nacht werd geroerd. De overmaat lithium werd weggenomen door een zorgvuldige toevoeging van 50 cm³ 25 methanol. Het gevormde vaste polymeer werd afgefiltreerd en met water gewassen tot een polymeer met daarin zich herhalende eenheden met de formule 5.

Dit polymeer werd gesuspendeerd in aceton en zonder drogen geoxydeerd met 30 gew.% waterstofperoxide volgens de in voorbeeld I beschreven procedure, waarbij 15 g polymeerkorrels werd verkregen. Een 30 elementairanalyse van dit polymeer toonde de aanwezigheid daarin aan van 3,07 gew.% arseen hetgeen betekende, dat ca. 3% van de zich herhalende eenheden in het polymeer overeenkwamen met de formule 6.

Een elementairanalyse toonde tevens de aanwezigheid aan van 35 0,45 gew.% broom, zodat ca. 0,6 % van de fenylringen in dit polymeer

8004535

met broom waren gesubstitueerd. De overige eenheden van het polymeer kwamen overeen met de formule 8.

Voorbeeld VI:

5 Het gebromeerde uitgangspolystyreen bij dit experiment was hetzelfde als gebruikt bij voorbeeld V.

Aan een suspensie van 15 g (10,4 milliequivalent broom) gebromeerd polystyreen in 125 cm³ tetrahydrofuran onder een argonatmosfeer werden toegevoegd: 1,65 g arseentrioxide en 1,3 g (53,9 mmol) magnesiumkrullen. Aan dit mengsel werd verder onder roeren 8 g (50 mmol) broombenzeen 10 toegevoegd, waarna het verkregen mengsel 10 uren werd gekookt. Na afloop hiervan werd het geheel uitgegoten in 200 cm³ water en het produkt afgefiltreerd. Het geïsoleerde vaste materiaal werd met een ammoniumchlorideoplossing en daarna met water gewassen. Aldus verkreeg men een polymeer met daarin zich herhalende eenheden met de formule 5.

15 Dit polymeer werd in aceton gesuspenderd en zonder te drogen met 30% waterstofperoxide overeenkomstig voorbeeld I geoxydeerd tot 15 g van het polymeer in de vorm van korrels. Een elementairanalyse van dit polymeer toonde de aanwezigheid aan van 0,69 % arseen, zodat ca. 0,6% van de eenheden in het polymeer overeenkwamen met de formule 20 6.

Een elementairanalyse toonde tevens de aanwezigheid aan van 5,94 gew.% broom, zodat ca. 8% van de fenylringen van het polymeer met broom waren gesubstitueerd. De overige eenheden van het polymeer kwamen overeen met de formule 8.

25 Voorbeeld VII:

Dit voorbeeld illustreert een modificatie van de werkwijze, waarbij een alkylolithium wordt toegepast in plaats van een combinatie van metaalvormig lithium en een alkylhalogenide. Het gebruikte polystyreen was bereid onder toepassing van bereiding 1 en bevatte 7,6 30 gew.% broom overeenkomend met de aanwezigheid van broom in ca. 11% van de benzeenringen van het uitgangspolystyreen.

Aan een suspensie van 11,13 g (10,8 milliequivalent broom) van dit gebromeerde polystyreen en 1,4 cm³ (16,6 mmol) arseentrichloride in 100 cm³ tetrahydrofuran onder een stikstofatmosfeer werd druppels- 35 gewijze 32 cm³ (49,6 mmol) van een 1,55 mol oplossing van butyllithium

in tetrahydrofuran toegevoegd. In totaal vroeg deze toevoeging 50 minuten. De temperatuur rees daarbij snel tot 50°C en bleef op deze waarde gedurende de rest van de butyllithiumtoevoeging. Nadat alles was toegevoegd werd het reactieproduct op 20°C afgekoeld en daarbij een nacht
5 bewaard onder roeren. Na afloop hiervan werd de overmaat butyllithium ontleed door een voorzichtige toevoeging van een overmaat (25 cm³) methanol. Het resulterende produkt werd afgefiltreerd en het onoplosbare polymeer met 50 cm³ methanol gewassen. Aldus verkreeg men een polymeer met daarin zich herhalende eenheden met de formule 11.
10 Dit polymeer werd in aceton gesuspendeerd en zonder te drogen geoxydeerd met 30 gew.% waterstofperoxide volgens voorbeeld I, waarbij 10,67 g polymeer in de vorm van korrels werd verkregen. Een elementairanalyse van dit polymeer toonde de aanwezigheid daarin aan van 1,10 gew.% arseen, zodat ca. 2% van de zich herhalende eenheden in het polymeer
15 overeenkwamen met de formule 12. Een elementairanalyse toonde eveneens de aanwezigheid aan van 4,25 gew.% broom, zodat ca. 6% van de benzeenringen van het polymeer met broom waren gesubstitueerd. De overige zich herhalende eenheden van het polymeer kwamen overeen met de formule 8.

8004535

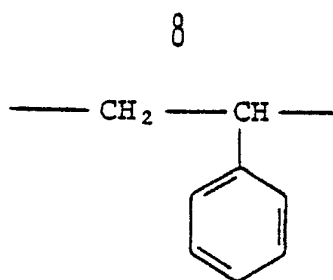
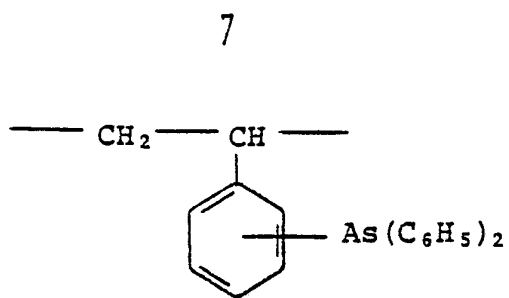
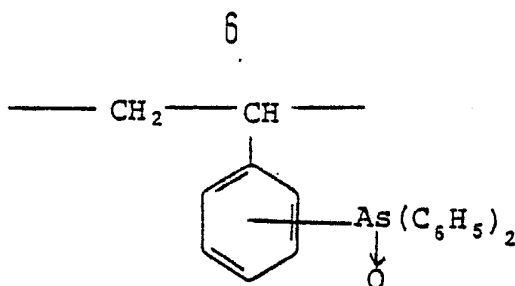
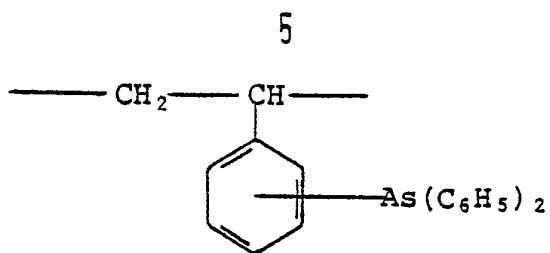
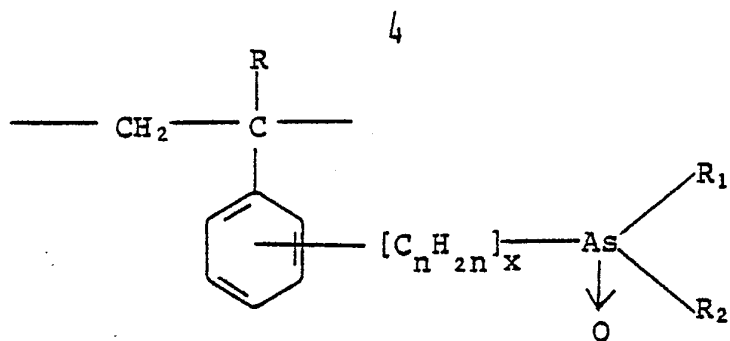
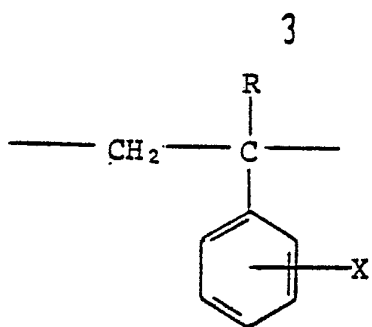
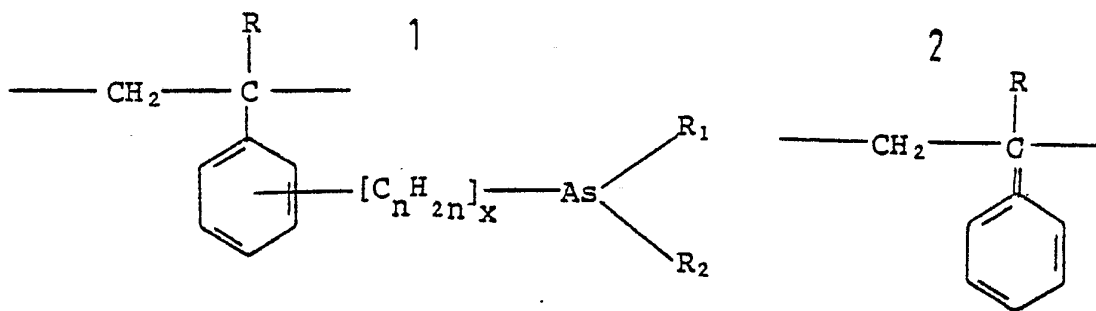
CONCLUSIES:

1. Werkwijze voor het bereiden van een polymeer met in zijn molecuul tenminste één eenheid met de formule 1 van het formuleblad, waarin R waterstof of methyl, C_nH_{2n} een alkyleengroep, R_1 en R_2 aryl of alkyl en x 0 of 1 voorstellen, en de overige zich herhalende eenheden in dit
- 5 polymeer overeenkomen met de formule 2, waarin R de bovenweergegeven betekenis bezit, met het kenmerk, dat men een mengsel van
- (a) een corresponderend polymeer met in zijn molecuul tenminste een eenheid met de formule 3, waarin R de bovenweergegeven betekenis bezit en X chloor, broom, jood, chlooralkyl, broomalkyl of joodalkyl
- 10 voorstelt en de overige eenheden van dit polymeer overeenkomen met de formule 2;
- (b) tenminste 1 mol per eenheid met de formule 3 in dit uitgangspolymeer, van een arseenverbinding in de vorm van arseentrichloride, arseentribromide of arseentrioxide en
- 15 (c) tenminste 3 mol hoeveelheden per eenheid met de formule 3 in het uitgangspolymeer, van een koolwaterstofhalogenide in de vorm van een arylchloride, arylbromide, aryljodide, alkylchloride, alkylbromide of alkyljodide danwel een mengsel van deze halogeniden, bij aanwezigheid van
- 20 (d) een tenminste stoichiometrische hoeveelheid, berekend op de hoeveelheid van de component (c) aan een metaal in de vorm van natrium, lithium of magnesium omzet.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat X in de eenheid met de formule 3 broom voorstelt.
- 25 3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het koolwaterstofhalogenide (c) broombenzen is.
4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de verbinding (b) arseentrichloride is.
5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de verbinding
- 30 (b) arseentrioxide is.
6. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat X in eenheid 3 in het uitgangspolymeer broom is en de component (c) broombenzen is, waarbij de eenheid 1 in het resulterend polymeer overeenkomt met de formule 13 van het formuleblad.
- 35 7. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat component (d)

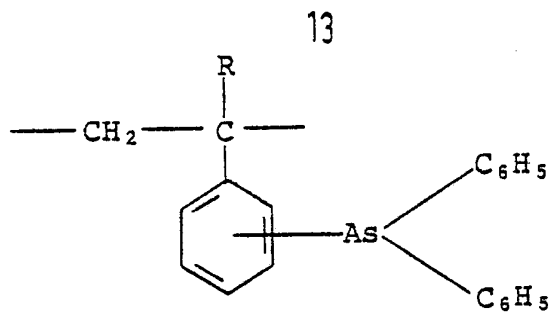
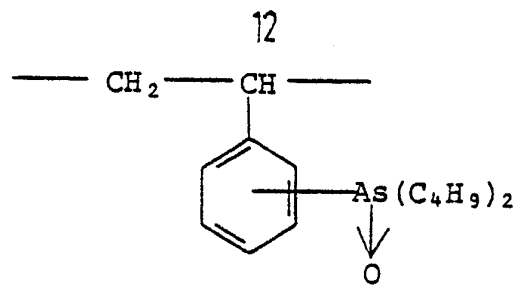
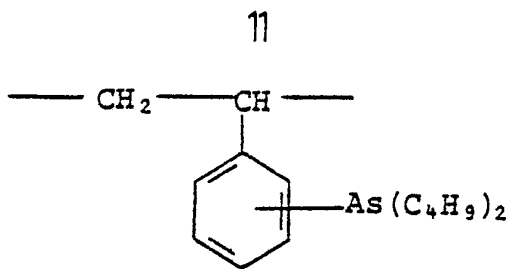
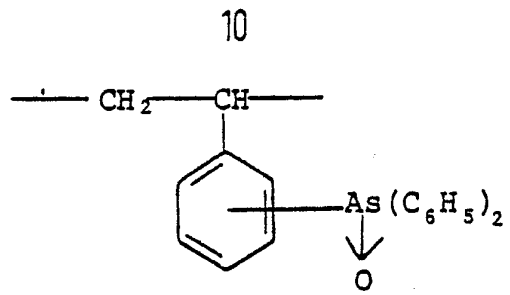
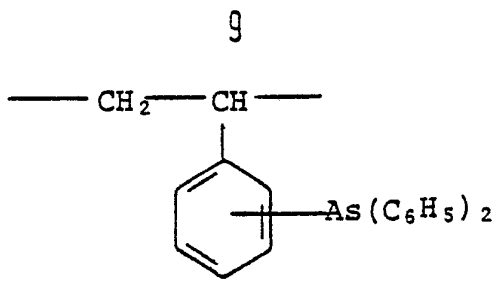
8004535

lithium is.

8. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat indien lithium als component (d) wordt gebruikt, dit lithium tevoren met het koolwaterstofhalogenide (c) wordt omgezet in het overeenkomstige
- 5 koolwaterstoflithium.
9. Werkwijze volgens conclusies 1-8, met het kenmerk, dat de reactie wordt uitgevoerd bij aanwezigheid van een inert organisch oplosmiddel.
10. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het polymeer met de eenheden met de formule 1 wordt geoxydeerd, waardoor een
- 10 overeenkomstig polymeer wordt verkregen, waarin elke eenheid met de formule 1 is omgezet in een eenheid met de formule 4 van het formuleblad, waarin de symbolen R, C_nH_{2n} , x, R₁ en R₂ de bovenweergegeven betekenis bezitten.



8004535



8004535