

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

84490

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP C07c 143/16
C07c 143/38

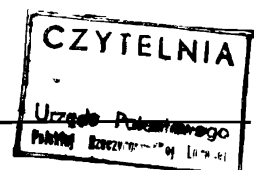
Zgłoszono: 14.04.72 (P. 154733)

Pierwszeństwo: 16.04.71 Stany Zjednoczone
Ameryki

Int. Cl.²
C07C 143/16
C07C 143/38

Zgłoszenie ogłoszono: 15.05.73

Opis patentowy opublikowano: 15.02.1977



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Rohn and Haas Company, Filadelfia
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania nowych kwasów sulfonowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych kwasów sulfonowych o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę metylową, A oznacza grupę alkilenową o 2—10 atomach węgla, z których co najmniej 2 znajdują się pomiędzy sąsiednimi atomami tlenu, X oznacza układ aromatyczny, taki jak pierścień benzenowy lub naftalenowy podstawiony kwasową grupą sulfonową i ewentualnie dodatkowo jedną lub większą liczbą grup sulfonowych bądź karboksylowych. X może oznaczać również podstawioną lub niepodstawioną grupę alkilową o wzorze ogólnym 2, w którym jedna z grup R¹ i R³ oznacza grupę sulfonową, zaś druga atom wodoru, R² i R⁴ oznaczają atom wodoru lub niższą grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, R⁵ oznacza atom wodoru, grupę -COOH lub niższą grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, z tym zastrzeżeniem, że tylko jedna z grup R², R⁴ i R⁵ może oznaczać grupę alkilową, za wyjątkiem przypadku, że gdy obie grupy R¹ i R⁵ oznaczają atomy wodoru, wówczas grupy R² i R⁴ mogą oznaczać grupy alkilowe.

Korzystnymi związkami spośród omawianych są takie związki, które zawierają obie grupy kwasowe, to jest grupę karboksylową i grupę sulfonową. W związkach tych, grupę X można zdefiniować następująco:

X oznacza albo układ aromatyczny, taki jak pierścień benzenowy lub naftalenowy, korzystnie benzenowy podstawiony grupą karboksylową i

2

grupą sulfonową, lub grupę alkilową o wzorze ogólnym 3, w którym jedna z grup R¹ i R³ oznacza grupę sulfonową, zaś druga atom wodoru, R² i R⁴ oznaczają niższą grupę alkilową o 1—4 atomach węgla lub atom wodoru. Najkorzystniej, jeśli jedna z grup R² i R⁴ oznacza grupę alkilową, a druga atom wodoru.

W opisie stwierdzono, że związki te zawierają grupę sulfonową i ewentualnie grupę karboksylową. Stwierdzenie to należy rozumieć tak, że mogą one zawierać więcej niż jedną grupę sulfonową i więcej niż jedną grupę karboksylową. Ponadto w zakres niniejszego wynalazku wchodzi również sole omawianych związków. Sole te można utworzyć z dowolną substancją o charakterze zasadowym, to jest z zasadą organiczną lub nieorganiczną, taką jak na przykład wodorotlenki metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych, wodorotlenek amonowy, aminy pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe, lotne lub nielotne, na przykład metyloamina, dwumetyloamina i trójetyloamina oraz odpowiednie aminy etylowe, propylowe, izopropylowe, n-butyłowe, izobutyłowe i III-rzęd. butylowe, etanoloamina, dwuetanoloamina i trójetyloamina oraz czwartorzędowe zasady amoniowe, jak wodorotlenek benzylotrójetyloamoniowy itp.

Omawiane związki są nowe, dotychczas nie opisane w literaturze. Mogą być stosowane jako środki powierzchniowo czynne, lub środki przeciw elektryzowaniu się wyrobów z tworzyw sztu-

cznych, zwłaszcza włókien. Można je otrzymać różnymi metodami, lecz najkorzystniejszy sposób, będący przedmiotem niniejszego wynalazku, polega na przeprowadzeniu reakcji między estrem alkilowym o ogólnym wzorze 4 kwasu α , β -nienasyconego, na przykład kwasu akrylowego, metakrylowego lub itakonowego, w których grupa alkilowa lub jedna z grup alkilowych zawiera 2—10 atomów węgla i grupę hydroksylową oddzielone co najmniej dwoma atomami węgla od wiązania estrowego, i bezwodnikiem organicznego kwasu karboksylowego, zawierającego grupę sulfonową.

Symbole A i R we wzorze 4 mają wyżej podane znaczenie.

Przykładami estrów o wzorze ogólnym 4 są następujące związki: itakonian metylo- β -hydroksyetylowy oraz następujące akrylany i metakrylany: β -hydroksyetylowy, 2-hydroksypropylowy, 3-hydroksypropylowy, 2-hydroksy-1-metyloetylowy, 2-hydroksybutylowy, 3-hydroksybutylowy, 4-hydroksybutylowy, 2-hydroksy-2-metylobutylowy, 2-hydroksyetyloksyetylowy, 5-hydroksypentylowy, 6-hydroksyheksylowy, 7-hydrokseyheptylowy, 4-hydroksy-2-etylobutylowy, 6-hydroksy-2-etyloheksylowy, 9-hydroksynonylowy, 10-hydroksydecyłowy.

Bezwodniki, stosowane do wytwarzania związków sulfoestrowych są bezwodnikami związków 1,2-dwukwasowych o wzorze 5, w którym X oznacza układ aromatyczny, taki jak pierścień benzenowy lub naftalenowy, podstawiony w położeniu 2 grupą sulfonową lub karboksylową i ewentualnie w jednej lub większej liczbie pozycji jedną lub większą liczbą grup sulfonowych lub karboksylowych. X może również oznaczać grupę alkilową podstawioną lub niepodstawioną, o wzorze ogólnym 2, w którym znaczenia podstawników omówiono uprzednio.

Przykładami takich bezwodników są następujące związki: bezwodnik kwasu o-sulfobenzoesowego, bezwodnik kwasu 4-metylosulfobenzoesowego, bezwodnik kwasu 4-sulfoftalowego, bezwodnik kwasu 3,5-dwusulfoftalowego, bezwodnik kwasu 4-sulfo-1,8-naftalowego, bezwodnik kwasu sulfo-bursztynowego, bezwodnik kwasu metylosulfobursztynowego, bezwodnik kwasu etylosulfobursztynowego, bezwodnik kwasu butylosulfobursztynowego, bezwodnik kwasu sulfopropionowego, na przykład 2,2-dwutlenek 1,2-oksatiolanonu-5 o wzorze 6, 2,2-dwutlenek 4-metylo-1,2-oksatiolanonu-5, 2,2-dwutlenek 4-izobutylo-1,2-oksatiolanonu-5, 2,2-dwutlenek 4-etylo-1,2-oksatiolanonu-5, 2,2-dwutlenek 3-metylo-1,2-oksatiolanonu-5, 2,2-dwutlenek 3,4-dwumetylo-1,2-oksatiolanonu-5.

Bezwodniki aromatyczne wymienione wyżej są związkami znanymi, podobnie jak większość wymienionych wyżej bezwodników alifatycznych. Bezwodniki alkilosulfobursztynowe otrzymuje się na drodze reakcji α -olefin, na przykład etylenu, propylenu, butylenu lub izobutylenu, z bezwodnikiem kwasu maleinowego.

Reakcję prowadzi się w obecności obojętnego rozpuszczalnika, takiego jak benzen, toluen lub ksylen, lecz można ją również prowadzić bez rozpuszczalnika, o ile temperatura reakcji jest dostatecznie wysoka, aby bezwodnik maleinowy u-

legł stopnieniu. Na ogół reakcję prowadzi się pod ciśnieniem 25—50 atm., która może spadać w czasie trwania reakcji, w temperaturze 150—250°C, przez okres 8—24 godzin. Wzajemne proporcje reagentów mogą się wahać w szerokich granicach, tak że każdy z reagentów może być użyty w nadmiarze. Korzystny jest nadmiar reagenta gazowego, z uwagi na jego względnie niski koszt. Można także stosować reagenty w proporcjach stechiometrycznych.

Otrzymany kwas alkilobursztynowy następnie sulfonuje się za pomocą ciekłego trójtlenku siarki pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym, w temperaturze od pokojowej do 110°C, ogrzewając, jeśli to konieczne, do wrzenia pod chłodnicą zwrotną, przez okres około 1—4 godzin. Trójtlenek siarki i kwas alkilobursztynowy można stosować w stosunku stechiometrycznym lub też stosować SO_3 w nadmiarze, jeśli służy on jako rozpuszczalnik.

Oksatiolany wytwarza się przez dodanie wodorosiarczyny sodowej (NaHSO_3) do soli sodowej odpowiedniego kwasu α , β -nienasyconego. Reakcję przeprowadzi się w środowisku wodnym w temperaturze pokojowej, przez okres 2—12 godzin. Na ogół korzystnie jest stosować ilości stechiometryczne. Reakcję prowadzi się, aż do zaniku jonów wodorosiarczynowych, co można stwierdzić przez miareczkowanie nadmanganianem. Po zakończeniu reakcji produkt zateża się i przeprowadza w wolną postać kwasową na drodze wymiany jonowej z kationowym wymienniczem jonowym w postaci kwasowej.

Żywicę jonowymienną odsącza się, a produkt, po odpędzeniu rozpuszczalnika, suszy. Zamknięcia pierścienia dokonuje się przez ogrzewanie w temperaturze 60—80°C z chlorkiem tionylu przez okres około 2 godzin, korzystnie ogrzewając w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną. W celu wytrącenia oksatiolanu dodaje się lotny rozpuszczalnik węglowodorowy taki, jak na przykład ligroina lub eter naftowy, który następnie oddziela się na przykład na drodze filtracji lub dekantacji i suszy.

Do otrzymania różnorodnych oksatiolanów wymienionych powyżej oraz innych, można stosować następujące kwasy nienasycone: akrylowy, metakrylowy, krotonowy, α -metylenomasłowy, α -metylenobutanokarboksylowy, α -metylenopentanokarboksylowy, buteno-1-karboksylowy-1, penteno-1-karboksylowy-1, hekseno-1-karboksylowy-1, α -metylokrotonowy, α -etylokrotonowy, α -propylokrotonowy, α -butylokrotonowy, α -izobutylokrotonowy, α -metylobuteno-1-karboksylowy-1, α -etylobuteno-1-karboksylowy-1, α -izopropylobuteno-1-karboksylowy-1, α -metylopenteno-1-karboksylowy-1, α -etylopenteno-1-karboksylowy-1, α -propylopenteno-1-karboksylowy-1, α -izobutylopenteno-1-karboksylowy-1, α -izopropylohekseno-1-karboksylowy-1, 1-metyleno-3-metylobutanokarboksylowy-1, 1-etylideno-3-metylobutanokarboksylowy-1, 1-propylydono-3-metylobutanokarboksylowy-1, 1-butylydono-3-metylobutanokarboksylowy-1, 1-metylenopentenokarboksylowy-1, 1-butylydenopentenokarboksylowy-1.

Reakcję między nienasyconym hydroksyestrem i bezwodnikiem sulfokarboksylowym można przeprowadzić przy odpowiednim wstrząsaniu lub mieszaniu, w rozpuszczalniku obojętnym względem reagentów lub bez udziału rozpuszczalnika. Przykładami substancji, które stosuje się jako rozpuszczalniki są estry, na przykład octan etylu, metakrylan metylu i octan butylu, węglowodory, na przykład benzen, toluen, ksylen, etylobenzen oraz sulfotlenek dwumetylu, dioksan, acetonitryl itp. Reakcję prowadzi się w temperaturze w granicach 0–130°C, korzystnie około 20–110°C.

Stosunek molowy nienasyconego hydroksyestru do bezwodnika sulfokarboksylowego może być różny. W praktyce najczęściej stosunek ten wynosi 1,5 : 1–1 : 2, korzystnie 1 : 1–1 : 1,25.

Tak otrzymane produkty, wydzielone lub niewydzielone ze środowiska reakcji, mają zdolność polimeryzowania tworząc homo- i/lub kopolimery, w wyniku polimeryzacji blokowej, emulsyjnej, suspensyjnej lub w roztworze.

Na ogół monomery o wzorze 1 są cieczami rozpuszczalnymi w wodzie, które tworzą z substancjami zasadowymi rozpuszczalne w wodzie sole. Sole te są zazwyczaj krystalicznymi ciałami stałymi.

Dla ewentualnego uniknięcia zanieczyszczenia produktu jego polimerem można stosować inhibitor polimeryzacji w ilościach około 100 ppm – 6000 ppm, korzystnie 1000–3000 ppm w przeliczeniu na ester. Przykładami takich inhibitorów są: hydrochinon oraz jego etery jedno- i dwumetylowe. Czas reakcji wynosi około 0,5–8 godzin lub nawet więcej, dla osiągnięcia warunków równowagowych. Z otrzymanego produktu składniki lotne usuwa się na drodze destylacji próżniowej lub też przez ekstrakcję rozpuszczalnikami i następnie oddestylowanie rozpuszczalnika z ekstraktu.

Kwasowy związek sulfonowy otrzymuje się zazwyczaj z wydajnością 70–95% w przeliczeniu na ilość bezwodnika, przyjmując, że użyto do reakcji w przybliżeniu równomolowe ilości akrylanu hydroksyalkilowego i bezwodnika. Produkt o wzorze ogólnym 1, powstały w wyniku reakcji, występujący w mieszaninie poreakcyjnej w postaci kwasowej, można bezpośrednio polimeryzować z dowolną ilością pozostałego z reakcji monomeru akrylanu lub metakrylanu hydroksyalkilu.

Może być jednak pożądané wydzielenie albo soli kwasu sulfonowego, albo produktu w postaci kwasowej, dla wytwarzania z tego monomeru homopolimerów w postaci soli lub wolnego kwasu. Związek sulfonowy z produktu reakcji wydziela się przez wytrącenie za pomocą metanolu sodu, soli nierozpuszczalnej w rozpuszczalniku organicznym, użytym do reakcji.

Takimi rozpuszczalnikami mogą być estry, takie jak octan etylu lub węglowodory na przykład toluen, lub ksylen. Po wytrąceniu soli kwasu sulfonowego można ją odfiltrować i przemyć rozpuszczalnikiem takim, jak ester lub rozpuszczalnik aromatyczny. Przykładami odpowiednich do tego celu rozpuszczalników są: octan etylu, toluen lub ksylen.

W celu pełniejszego wyjaśnienia istoty wynalazku podano poniżej przykłady otrzymywania związków, omawianych w niniejszym opisie. Podane w przykładach części i procenty są wielkościami wagowymi.

Przykład I. 148 g bezwodnika ftalowego i 116,5 g kwasu chlorosulfonowego zmieszano w kolbie, zaopatrzonej w chłodnicę, mieszało i termometr. Temperaturę reakcji podnoszono do 225°C przez okres około 14 godzin. Po dalszych 2 godzinach reakcji w tej temperaturze, analiza chromatograficzna wykazała, że mieszanina reakcyjna zawiera jeszcze 10% wagowych bezwodnika ftalowego. Łącznie po około 23 godzinach czasu reakcji nie stwierdzono obecności bezwodnika ftalowego. Otrzymany produkt schłodzono do temperatury 160°C i utrzymywano w tej temperaturze przez okres 30 minut pod ciśnieniem 20 mm Hg w celu usunięcia pozostałego chlorowodoru.

Po schłodzeniu do temperatury pokojowej otrzymano lepka, czerwoną ciecz, której widmo w podczerwieni i ciężar równoważnikowy (76) są zgodne z danymi dla bezwodnika 3-sulfoftalowego. Mieszaninę 239 g bezwodnika 4-sulfoftalowego (1,05 mola), 151 g metakrylanu 2-hydroksypropylu (1,05 mola), 260 g metakrylanu metylu (2,6 mola) stosowanego jako rozpuszczalnik oraz 0,25 g jednometylowego eteru hydrochinonu umieszczono w reaktorze zaopatrzonym w chłodnicę, termometr, mieszało i bełkotkę. Mieszało działało w sposób ciągły, a suche powietrze doprowadzano do reaktora z szybkością 300 m/minutę.

Po 2 godzinach reakcji w temperaturze 60°C produkt ochłodzono do temperatury pokojowej. Analiza wykazała, że mieszanina, będąca w stanie równowagi zawierała 55% wagowych sulfoftalanu jednometakryloksyizopropylu.

Otrzymaną mieszaninę można bezpośrednio użyć do reakcji polimeryzacji, lecz jeśli jest to pożądané można również produkt oczyścić przez dodanie metanolu sodu w ilości wystarczającej do wytrącenia soli sodowej kwasu sulfonowego.

Przykład II. 54,7 g metakrylanu 2-hydroksypropylu (0,38 mola), 70 g bezwodnika o-sulfobenzoesowego (0,38 mola) i 0,1 g jednoetylowego eteru hydrochinonu rozpuszczono w 35 g toluenu i ogrzano do temperatury 110°C. Mieszaninę mieszało i przepuszczano przez nią suche powietrze, jak w przykładzie I. Po dwóch godzinach mieszaninę reakcyjną ochłodzono i, jak wykazała analiza, otrzymano sulfobenzoesan metakryloksyizopropylowy z wydajnością około 75% w przeliczeniu na bezwodnik o-sulfobenzoesowego.

Do otrzymanego roztworu sulfobenzoesanu metakryloksyizopropylu w toluenie dodano metanolu sodu, celem wytrącenia soli produktu.

Przykład III. W szklanym reaktorze, zaopatrzonym w termometr, mieszało, chłodnicę i bełkotkę umieszczono 21,8 g soli potasowej bezwodnika sulfobursztynowego (0,1 mola), 14,4 g metakrylanu 2-hydroksypropylu (0,1 mola), 34 g sulfotlenku dwumetylowego i 0,02 g jednoetylowego eteru hydrochinonu. Reagenty mieszało i przepuszczano przez nie powietrze, podobnie jak w przykładzie I, ogrzewając reagenty do temperatury

100°C przez okres 6 godzin, a następnie ochłodzono do temperatury pokojowej. Do mieszaniny dodano obliczoną ilość żywicy jonowymiennej z sulfonowanego styrenu modyfikowanego dwuwinylobenzenem i kontynuowano mieszanie w temperaturze 25°C przez okres 16 godzin. Po odsączeniu żywicy jonowymiennej uzyskano 40%-wy roztwór sulfobursztynianu jednometakryloksyizopropylu w sulfotlenku dwumetylowym.

Przykład IV. 65 g metakrylanu hydroksyetylu, 92 g bezwodnika o-sulfobenzoesowego, 0,2 g jednometylowego eteru hydrochinonu i 157 g toluenu, mieszając ogrzewano do temperatury 110°C przez okres 2 godzin przepuszczając przez mieszaninę suche powietrze, a następnie ochłodzono do temperatury pokojowej. Analiza wykazała około 74% konwersji bezwodnika do sulfobenzoesanu metakryloksyetylu.

Otrzymany produkt można przeprowadzić przez wysalanie w postać solną, którą można spolimerizować w sposób opisany powyżej, lub też sól monomeryczną można powtórnie przeprowadzić w postać kwasową, przy użyciu żywicy jonowymiennej, jak opisano uprzednio, a uzyskany roztwór kwasowej postaci można poddać polimeryzacji.

Przykład V. W reaktorze, zaopatrzonym w bełkotkę, termometr, mieszadło i chłodnicę umieszczono 29,1 g bezwodnika sulfopropionowego, 29,1 g metakrylanu 2-hydroksypropylu, 0,1 g jednoetylowego eteru hydrochinonu i 60 g toluenu. Mieszaninę ogrzewano i mieszano przepuszczając suche powietrze, jak w przykładzie I.

Po upływie 0,5 godziny w temperaturze 60°C roztwór zawierał 29% wagowych sulfopropionianu metakryloksyizopropylu.

Przykład VI. Mieszaninę 228 części bezwodnika 4-sulfoftalowego (1,0 mola), 144 części metakrylanu hydroksypropylu (1,0 mola), 260 części metakrylanu metylu (2,6 mola) stosowanego jako rozpuszczalnik oraz 125 części jednometylowego eteru hydrochinonu umieszczono w reaktorze zaopatrzonym w chłodnicę, termometr mieszadło i bełkotkę. Niewielki strumień suchego powietrza przepuszczano przez roztwór utrzymywany w temperaturze 60°C przy zastosowaniu wewnętrznego ogrzewania. Po upływie 2 godzin produkt ochłodzono do temperatury pokojowej i poddano analizie. Zawierał on w przybliżeniu 53% wagowych sulfoftalanu jednometakryloksyizopropylu.

Zastępując 144 części użyte wcześniej 129,8 częściami metakrylanu hydroksypropylu otrzymuje się produkt, zawierający w przybliżeniu 50% wagowych sulfoftalanu jednometakryloksyizopropylu.

Przykład VII. Mieszaninę 194 g bezwodnika sulfobutylobursztynowego, 130 g metakrylanu β -hydroksyetylu, 250 g metakrylanu metylu, 0,3 g jednometylowego eteru hydrochinonu umieszczono w reaktorze i mieszano oraz przepuszczano przez mieszaninę suche powietrze z szybkością 200 ml na minutę. Mieszaninę ogrzewano przez okres 2 godzin do temperatury 60°C, a następnie ochłodzono do temperatury pokojowej. Produkt można również nazwać estrem jedno (β -metakryloksymetylowym) kwasu sulfometylobursztynowego. Otrzymywanie bezwodnika sulfometylobursztynowego:

114 g bezwodnika metylobursztynowego i 80 g ciekłego trójtlenku siarki mieszano i ogrzewano do temperatury 110°C w aparacie zaopatrzonym w chłodnicę odpowiednią do wykraplania i zawracania niskowrzącego trójtlenku siarki. Po upływie 1 godziny produkt ochłodzono do temperatury 25°C. Posiadał on ciężar równoważnikowy około 65. Produkt przechowywano w postaci roztworu w metakrylanie metylu.

Przykład VIII. N-butylosulfobursztynian jednometakryloksyetylu otrzymuje się z: metakrylanu β -hydroksyetylu i bezwodnika kwasu n-butylosulfobursztynowego w sposób, opisany w przykładzie VII, używając molowo odpowiednich ilości reagentów. Bezwodnik otrzymuje się w sposób następujący 30 g bezwodnika maleinowego i 40 g butenu-1 rozpuszcza się w 40 g benzenu w autoklawie. Po 8 godzinach ogrzewania do temperatury 250°C, ciśnienie spada z 40 do 2 atmosfer i reakcja ustaje.

Otrzymany brunatny roztwór poddaje się destylacji próżniowej, uzyskując 40 g bezwodnika butenylobursztynowego o temperaturze wrzenia 144–147°C przy ciśnieniu 4 mm Hg. Wolny kwas otrzymany z tego bezwodnika miał temperaturę topnienia 114°C (dane literaturowe 114–115°).

40 g kwasu butenylobursztynowego poddano uwodornieniu w metanolu przy użyciu katalizatora platynowego, otrzymując kwas n-butylobursztynowy o temperaturze topnienia 82–83°C. Zamknięcie pierścienia dające bezwodnik n-butylobursztynowy uzyskuje się przez mieszanie uzyskanego produktu ze 100 g bezwodnika octowego i oddestylowuje tworzący się kwas octowy. Otrzymany surowy produkt poddano bezpośredniemu sulfonowaniu w sposób opisany w przykładzie VII, stosując odpowiednie molowe ilości bezwodnika n-butylobursztynowego i trójtlenku siarki.

Przykład IX. 150 g 2,2-dwutlenku 4-metylo-1,2-oksatiolanonu-5, otrzymanego w sposób opisany niżej, 144 g metakrylanu β -hydroksypropylu, 0,2 g jednometylowego eteru hydrochinonu i 200 g toluenu ogrzewano, do temperatury 60°C mieszając i przepuszczając powietrze z szybkością 200 ml na minutę przez okres 1 godziny. Ochłodzona mieszanina zawierała sulfoizomałan metakryloksyizopropylu, uzyskany z wydajnością 75%.

Wytwarzanie 2,2-dwutlenku 4-metylo-1,2-oksatiolanonu-5. 88 g kwasu izomasłowego rozpuszczono w 100 g chlorku sulfurylu i ogrzewano do temperatury 80°C, naświetlając lampą wolframową 300 W przez okres 2 godzin. Dodanie ligroliny spowodowało wytrącenie oleju o temperaturze wrzenia 135–140°C przy ciśnieniu 4 mm Hg, który zidentyfikowano jako 2,2-dwutlenek 4-metylo-1,2-oksatiolanonu-5, w oparciu o jego ciężar równoważnikowy, wynoszący 75.

Przykład X. 178 g 2,2-dwutlenku 3-propylo-1,2-oksatiolanolu-5 poddano reakcji z 144 g metakrylanu β -hydroksypropylu w toluenie w sposób, opisany w przykładzie VII i otrzymano ester metakryloksyizopropylowy kwasu β -sulfopentanokarboksylowego.

114 g kwasu penteno-1-karboksylowego-1 zobojętniono wodnym roztworem wodorotlenku sodu-

wego i poddano reakcji z 204 g 50%-owego wodnego roztworu wodorosiarczyny sodowej w temperaturze 25°C. Całkowite przyłączenie wodosiarczyny do wiązania podwójnego wymagało około 50% wagowych, a następnie poddano działaniu silnie kwasowej żywicy jonowymiennej w celu uzyskania wodnego roztworu kwasu 2-sulfopentano-karboksyowego-1. Produkt ten wysuszono, odparowując rozpuszczalnik pod próżnią i przeprowadzono w 2,2-dwutlenek 3-n-propylo-1,2-oksatiolanonu-5, przez ogrzewanie do wrzenia w temperaturze 80°C z chlorkiem tionylu przez okres 3 godzin. Równoważnikowy ciężar produktu wyniósł 93.

Przykład XI. 178 g 2,2-dwutlenku 4-n-propylo-1,2-oksatiolanonu-5 i metakrylanu β -hydroksypropylu poddano reakcji w toluenie, w sposób opisany w przykładzie VIII, w celu wytworzenia estru metakryloksyizopropylowego kwasu 1-(sulfometylo)-butanokarboksyowego-1.

Wytwarzanie 2,2-dwutlenku 4-n-propylo-1,2-oksatiolanonu-5.

114 g kwasu α -metylenobutanokarboksyowego poddano reakcji z wodorotlenkiem sodowym w celu zneutralizowania grupy karboksylowej. Roztwór wodorosiarczyny sodowej (1 mol) dodano do mieszaniny i prowadzono reakcję, opisaną w przykładzie, w celu wytworzenia 2,2-dwutlenku 4-n-propylo-1,2-oksatiolanonu-5 o ciężarze równoważnikowym 93.

Przykład XII. Metodą opisaną w przykładzie VII zestryfikowano metakrylan β -hydroksyetylu równomolową ilością bezwodnika alkilosulfobursztynowego, otrzymanego w wyniku sulfonowania bezwodnika kwasu allilobursztynowego, otrzymanego z propenu i bezwodnika maleinowego metodą, analogiczną do opisanej w przykładzie VIII.

Przykład XIII. Stosując metodę, opisaną w przykładzie IX, poddano reakcji metakrylan β -hydroksyetylu z równomolową ilością 2,2-dwutlenku 3,4-dwumetylo-1,2-oksatiolanonu-5. Otrzymano z wydajnością 70% 2-metylo-3-sulfomaślan metakryloksyetylu. Użyty w reakcji tiolan uzyskano w sposób następujący.

100 g kwasu α -metylokrotonowego poddano reakcji z wodorotlenkiem sodowym w celu zneutralizowania grupy karboksylowej. Do mieszaniny dodano wodny roztwór wodorosiarczyny sodowej (104 g) i kontynuowano reakcję, opisaną we wcześniejszych przykładach, otrzymując 2,2-dwutlenek 3,4-dwumetylo-1,2-oksatiolanonu-5.

Reakcja otrzymanego produktu z akrylanem i metakrylanem hydroksymetylu opisana została we wcześniejszych przykładach, w jej wyniku powstał na przykład ester metakryloksyizopropylowy kwasu α -metylo- β -sulfopropanokarboksyowego.

Przykład XIV. Każdy z poprzednich sposobów, w których wytwarzano zgodnie z wynalazkiem związki, zawierające grupę metakryloksy-, powtórzono zastępując metakrylan hydroksyalkilowy

odpowiednią molowo ilością akrylanu hydroksyalkilowego, wytwarzając odpowiednie produkty, zawierające grupy akryloksy.

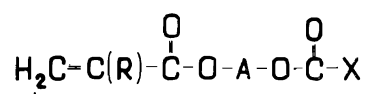
Sulfoftalan jednoakryloksyizopropylu wytwarza się przez zmieszanie 239 g bezwodnika 4-sulfoftalowego (1,05 mola) z 136 g akrylanu 2-hydroksypropylowego (1,05 mola), 260 g metakrylanu metylu (użytego jako rozpuszczalnik) oraz 0,25 g jednometylowego eteru hydrochinonu. Reakcję prowadzono w reaktorze z mieszadłem, przedmuchując suche powietrze. Po upływie 2 godzin reakcji w temperaturze 60°C, produkt ochłodzono do temperatury pokojowej. Zawierał on 50% wagowych sulfoftalanu jednoakryloksyizopropylu.

Związek ten można wydzielić z metakrylanu metylu przez wytrącenie soli i odfiltrowanie. Odsączona i przemyta sól może być przekształcona w kwas przez zmieszanie soli w octanie etylu i wymieszanie jej z żywicą jonowymienną w postaci kwasowej typu sulfonowego styrenu modyfikowanego dwuwinylobenzenem. Związek kwasowy otrzymuje się w roztworze przez odsączenie.

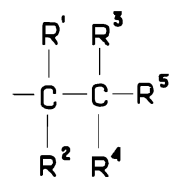
Przykład XV. 130 g akrylanu hydroksyetylu, 227 g bezwodnika 4-sulfoftalowego, 250 g octanu butylu i 0,25 g jednoetylowego eteru hydrochinonu mieszano w temperaturze 105°C przez okres 3 godzin, przepuszczając przez mieszaninę suche powietrze, po czym reagenty ochłodzono. Otrzymano sulfoftalan jednoakryloksyetylu.

Zastrzeżenie patentowe

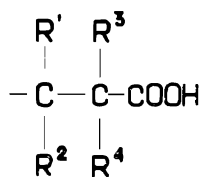
Sposób wytwarzania nowych kwasów sulfonowych o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę metylową, A oznacza grupę alkilenową o 2—10 atomach węgla, przy czym co najmniej dwa atomy węgla znajdują się między sąsiednimi atomami tlenu, X oznacza układ aromatyczny taki jak pierścień benzenowy lub naftalenowy, podstawiony kwasową grupą sulfonową i ewentualnie jedną lub większą liczbą grup karboksylowych lub sulfonowych, lub X oznacza ewentualnie podstawioną grupę alkilową o wzorze ogólnym 2, w którym jedna z grup R¹ i R³ oznacza kwasową grupę sulfonową, zaś druga oznacza atom wodoru, R² i R⁴ oznaczają atom wodoru lub grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, R⁵ oznacza atom wodoru, grupę -COOH lub grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, z tym, że tylko jedna z grup R², R⁴ i R⁵ oznacza grupę alkilową z wyjątkiem przypadku, gdy R¹ i R⁵ oznaczają równocześnie atomy wodoru, wówczas R² i R⁴ mogą oznaczać grupy alkilowe, ewentualnie w postaci soli, **znamienny tym**, że związek o wzorze ogólnym 4, w którym R i A mają wyżej podane znaczenie poddaje się reakcji z bezwodnikiem kwasu sulfokarboksyowego o wzorze ogólnym 5, w którym X ma wyżej podane znaczenie, a następnie wydziela się otrzymany produkt w postaci wodnej lub w postaci soli.



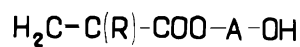
Wzór 1



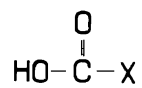
Wzór 2



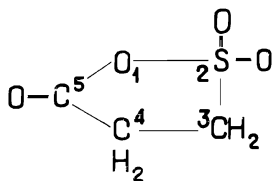
Wzór 3



Wzór 4



Wzór 5



Wzór 6