

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 131 685

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 81 01 19 /P.229267/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 08 02

Opis patentowy opublikowano: 1986 02 28

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego
Patent. Biuro. 100 000

Int. Cl.³ C08G 73/18

Twórcy wynalazku: Zbigniew Jedliński, Urszula Gaik, Bogdan Kowalski

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk, Zakład Polimerów, Zabrze /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA ROZPUSZCZALNYCH I TOPLIWYCH POLINAFTOILENOBENZIMIDAZOLI

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania rozpuszczalnych i topliwych polinaftoilenobenzimidazoli, polimerów o dużej odporności termicznej i cieplnej.

Znane są sposoby wytwarzania tego typu polimerów w wyniku reakcji dibezwodników aromatycznych kwasów tetrakarboksylowych np. bezwodnika kwasu 1,8,4,5 - naftalenotetrakarboksylowego z różnymi aromatycznymi bis/o-diaminami/ w roztworze kwasu polifosforowego, co przedstawiono w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 925 311. Wadą znanych metod jest fakt, że otrzymywane polimery są nietopliwe i rozpuszczalne tylko w mocnych kwasach /kwas polifosforowy, kwas siarkowy i kwas metanowsulfonowy/, co utrudnia ich przetworstwo i ogranicza ich zastosowanie w różnych dziedzinach techniki jako powłok, folii lub odlewów.

Z opisu patentowego ZSRR nr 587 139 znany jest również sposób wytwarzania topiących się bez rozkładu polinaftoilenobenzimidazoli, ale także rozpuszczalnych tylko w mocnych kwasach.

Celem wynalazku jest taki sposób wytwarzania polinaftoilenobenzimidazoli, który pozwala uzyskiwać polimery rozpuszczalne w typowych rozpuszczalnikach organicznych, co ułatwia ich przetworstwo na powłoki, folie, tłoczywa, mieszanki kompozycyjne itp.

Sposób według wynalazku polega na tym, że dibezwodniki kwasów dinaftalenotetrakarboksylowych poddaje się reakcji z aromatycznymi bis/o-diaminami/ o wzorze ogólnym $H_2N/2-Ar-NH_2/2$, w którym Ar oznacza grupę arylową, zwłaszcza grupę bifenylenową, oksydifenylenową, metylenodifenylenową, karbonylodifenylenową, sulfonylodifenylenową, heksafluoroizopropylidenodifenylenową, fluorenylidenodifenylenową lub grupę /10-okso-9,10-dihydroantrylidenodifenylenową, w obecności katalizatorów takich jak aromatyczne kwasy karboksylowe np. kwas benzoowy i salicylowy, kwas polifosforowy, P_2O_5 , fosforany mono- lub difenolanów np. fosforan di-m-krezolu. Jako bezwodniki kwasów dinaftalenotetrakarboksylowych stosuje się związki o wzorze

podanym na rysunku, w którym Ar' oznacza odpowiednio grupę: oksy, fenyleno-1,4-dioksy, fenyleno-1,3-dioksy, fenyleno-1,3-ditio, difenyleno-4,4'-dioksy, difenyleno-2,2'-dioksy, oksydifenyleno-4,4'-dioksy, metylenodifenyleno-4,4'-dioksy, karbonylodifenyleno-4,4'-dioksy, tioldifenyleno-4,4'-dioksy, sulfonylodifenyleno-4,4'-dioksy, izopropylidenodifenyleno-4,4'-dioksy, grupę tereftaloilową, izoftaloilową. Sposób według wynalazku jest wyjaśniony bliżej w następujących przykładach.

Przykład I. Do kolby zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i doprowadzenie gazu obojętnego wprowadza się 20 g 116 % kwasu polifosforowego, ogrzewa do 70-80°C i przy ciągłym mieszaniu dodaje 0,3455 g /0,0015 mola/ 3,3',4,4'-tetraaminodifenyloeteru i 0,6155 g /0,015 mola/ bezwodnika kwasu 4,4'-oksy-dinaftaleno-1,8,1',8'- tetrakarboksylowego. Następnie w ciągu 7 godzin podnosi się stopniowo temperaturę mieszaniny do 200°C i utrzymuje w tej temperaturze 12 godzin. Otrzymaną jednorodną masę wylewa się do wody, neutralizuje, a wytrącony osad odsącza się, przemywa, ekstrahuje etanolem i suszy. Własności otrzymanego polimeru: $\eta_{red} = 0,5 \text{ dl/g}$ /0,5 % roztwór H_2SO_4 w 25°C / $T_{roz} = 500^\circ\text{C}$.

Przykład II. Do kolby zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i doprowadzenie gazu obojętnego wprowadza się 10 ml m-krezolu, ogrzewa do temperatury 70-80°C, dodaje 0,4606 g /0,002 mola / 3,3',4,4'-tetraaminodifenyloeteru, 0,8208 g /0,002 mola/ bezwodnika kwasu 4,4'-oksy-dinaftaleno-1,8,1',8'-tetrakarboksylowego oraz 0,2442 g /0,002 mola/ kwasu benzooesowego, podnosi temperaturę do 180-190°C, utrzymując ją następnie przez 7 godzin, przy ciągłym mieszaniu masy reakcyjnej. Wytrącony polimer z etanolu odfiltrowuje się, przemywa, ekstrahuje etanolem i suszy. Własności uzyskanego polimeru: $\eta_{red} = 0,72 \text{ dl/g}$ /0,5 % roztwór H_2SO_4 w 25°C / $T_{roz} = 500^\circ\text{C}$.

P r z y k ł a d III. Do kolby zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i doprowadzenie gazu obojętnego wprowadza się 10 ml m-krezolu, ogrzewa do temperatury 70-80°C, dodaje 0,8793 g /0,00175 mola/ bezwodnika kwasu 4,4' /fenyleno-1,3-dioksy/dinaftaleno-1,8,1',8'-tetrakarboksylowego, 0,3750 g /0,00175 mola/ 3,3'-diaminobenzydyny oraz 0,2442 g /0,002 mola/ kwasu benzooesowego. Temperaturę podnosi się do 180-190°C, utrzymując ją następnie przez 7 godzin, przy ciągłym mieszaniu masy reakcyjnej. Wytrącony polimer z etanolu odfiltrowuje się, przemywa i ekstrahuje etanolem oraz suszy. Własności uzyskanego polimeru: $\eta_{red} = 0,51 \text{ dl/g}$ /0,5 % roztwór w mieszaninie czterochloroetan:fenol 3:1 w temperaturze 25°C / $T_{roz} = 480^\circ\text{C}$ $T_g = 370^\circ\text{C}$.

P r z y k ł a d IV. Syntezę polimeru prowadzono jak w przykładzie III stosując jako monomery 1,0861 g /0,00175 mola/ bezwodnika kwasu 4,4'-izopropylidenodifenyleno-4,4'-dioksy/ dinaftaleno-1,8,1',8'-tetrakarboksylowego, 0,3995 g /0,00175 mola/ 3,3',4,4'-tetraaminodifenyloeteru oraz 0,2442 g /0,002 mola/ kwasu benzooesowego. Parametry uzyskanego polimeru: $\eta_{red} = 0,37 \text{ dl/g}$ /0,5 % roztwór w mieszaninie czterochloroetan: fenol 3:1 w temperaturze 25°C / $T_{roz} = 480^\circ\text{C}$ $T_g = 360^\circ\text{C}$.

P r z y k ł a d V. Do kolby zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i doprowadzenie gazu obojętnego wprowadza się 3,4 g P_2O_5 i 8 ml świeżo przedestylowanego m-krezolu. Mieszaninę ogrzewa się przy intensywnym mieszaniu do temperatury 110°C i w tej temperaturze utrzymuje przez 3 h. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej dodaje się 1,5515 g /0,0025 mola/ bezwodnika kwasu 4,4'-izopropylidenodifenyleno-4,4'-dioksy/ dinaftaleno-1,8,1',8'-tetrakarboksylowego oraz 0,5357 g /0,0025 mola/ 3,3'-diaminobenzydyny i podgrzewa stopniowo /1 h/ do temperatury 125-130°C utrzymując ją przez 20 h, a następnie w temperaturze 145-150°C przez 10 godzin i w 180-185°C przez 10 h. Po ochłodzeniu masy poreakcyjnej do temperatury pokojowej wlewa się ją do 100 ml etanolu z dodatkiem 10 ml trójetyloaminy. Wytrącony w ten sposób polimer po odsączeniu przemywa się niewielką ilością etanolu, ekstrahuje gorącym etanolem i suszy w temperaturze 100°C w próżni.

Własności uzyskanego polimeru: $\eta_{\text{red}} = 1,05 \text{ dl/g}$ /0,5 % roztwór w mieszaninie czterochloroetan: fenol 3:1 w temperaturze 25°C / $T_{\text{roz}} = 480^\circ\text{C}$; $T_g = 370^\circ\text{C}$.

P r z y k ł a d VI. Do kolby zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i doprowadzenie gazu obojętnego wprowadza się 8,6 g kwasu polifosforowego i 15 mln świeżo przedestylowanego m-krezolu i mieszaninę podgrzewa stopniowo przez 1 h przy intensywnym mieszaniu do temperatury 100°C utrzymując następnie w tej temperaturze przez 1 h. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej dodaje się 1,2412 g /0,002 mola/ bezwodnika kwasu 4,4'-sulfonylodifenyleno-4,4'-dioksy/ dinaftaleno-1,8,1',8'-tetrakarboksylowego oraz 0,4566 g /0,002 mola/ 3,3',4,4'-tetraaminodifenylometanu. Mieszaninę reakcyjną podgrzewa się stopniowo /1 h/ do temperatury $125-130^\circ\text{C}$ utrzymując ją przez 20 h, a następnie w temperaturze $145-150^\circ\text{C}$ przez 20 h i w temperaturze $180-185^\circ\text{C}$ przez 10 h. Dalej postępuje się jak w przykładzie V. Własności uzyskanego polimeru: $\eta_{\text{red}} = 0,65 \text{ dl/g}$ /0,5 % roztwór w mieszaninie czterochloroetan: fenol 3:1 w temperaturze 25°C / $T_{\text{roz}} = 450^\circ\text{C}$.

P r z y k ł a d VII. Syntezę polimeru prowadzono jak w przykładzie VI stosując jako monomery 1,0529 g /0,002 mola/ bezwodnika kwasu 4,4'-izoftaloidinaftaleno-1,8,1',8'-tetrakarboksylowego oraz 0,7569 g /0,002 mola/ 9,9-bis/ 3,4-diaminofenilo/fluorenu. Parametry uzyskanego polimeru: $\eta_{\text{red}} = 0,52 \text{ dl/g}$ /0,5 % roztwór w mieszaninie tetrachloroetan: fenol 3:1 w temperaturze 25°C /, $T_{\text{roz}} = 500^\circ\text{C}$.

P r z y k ł a d VIII. Do kolby zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i doprowadzenie gazu obojętnego wprowadza się 1,8196 g /0,003 mola/ bezwodnika kwasu 4,4'-karbonylodifenyleno-4,4'-dioksy/dinaftaleno-1,8,1',8'-tetrakarboksylowego, 0,6849 g /0,003 mola/ 3,3',4,4'-tetraaminodifenylometanu, 20,0 g /0,0072 mola/ fosforanu- di-m-krezolu oraz 7 ml świeżo przedestylowanego m-krezolu i podgrzewa stopniowo /1 h/ do temperatury $125-130^\circ\text{C}$ utrzymując ją przez 10 h, a następnie w temperaturze $145-150^\circ\text{C}$ utrzymuje się ją przez 20 h i w $180-185^\circ\text{C}$ przez 10 h. Dalej postępuje się jak w przykładzie V. Własności uzyskanego polimeru: $\eta_{\text{red}} = 0,52 \text{ dl/g}$ /0,5 % roztwór w mieszaninie czterochloroetan: fenol 3:1 w temperaturze 25°C /, $T_{\text{roz}} = 470^\circ\text{C}$.

P r z y k ł a d IX. Syntezę polimeru prowadzono jak w przykładzie VIII stosując jako monomery 1,6037 g /0,003 mola/ bezwodnika kwasu 4,4'-fenyleno-1,3-ditio/ dinaftaleno-1,8,1',8'-tetrakarboksylowego oraz 1,2194 g /0,003 mola/ 9,9-bis/ 3,4-diaminofenilo/antro-10. Parametry uzyskanego polimeru: $\eta_{\text{red}} = 0,68 \text{ dl/g}$ /0,5 % roztwór w mieszaninie tetrachloroetan: fenol 3:1 w temperaturze 25°C /, $T_{\text{roz}} = 490^\circ\text{C}$, $T_g = 393^\circ\text{C}$.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania rozpuszczalnych i topliwych polinaftoilenobenzimidazoli na drodze reakcji bezwodników kwasów dinaftalenotetrakarboksylowych z aromatycznymi bis /o-diaminami/ w roztworze kwasu polifosforowego lub m-krezolu, z n a m i e n n y t y m, że dibezwodniki kwasów dinaftalenotetrakarboksylowych poddaje się reakcji z aromatycznymi bis /o-diaminami/ o wzorze ogólnym $\text{H}_2\text{N}/_2 - \text{Ar} - \text{NH}_2/_2$, w którym Ar oznacza grupę arylową, zwłaszcza grupę bifenylenową, oksydifenylenową, metylenodifenylenową, karbonylo-difenylenową, sulfonylodifenylenową, heksafluoroizopropylidenodifenylenową, fluorenylidenodifenylenową lub grupę /10-okso-9,10-dihydroantrylidenodifenylenową, w obecności katalizatorów takich jak aromatyczne kwasy karboksylowe jak kwas benzoowy, salicylowy, kwas polifosforowy, P_2O_5 , fosforany mono- lub difenolanów, jak fosforan di-m-krezolu.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako dibezwodniki kwasów dinaftalenotetrakarboksylowych stosuje się związki o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym Ar' oznacza grupę oksy, fenyleno-1,4-dioksy, fenyleno 1,3-dioksy, fenyleno-1,3-ditio, difenyleno-4,4'-dioksy, difenylono- 2,2' dioksy, oksydifenyleno-4,4'-dioksy, metylenodifenyleno-4,4'-dioksy, karbonylodifenyleno-4,4'-dioksy, tioldifenyleno-4,4'-dioksy, sulfonylodifenyleno-4,4'-dioksy, izopropylidenodifenyleno-4,4'-dioksy, grupę tetrataloilową, izoftalową.

