

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

110 188

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.09.78 (P. 209975)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.08.79

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1981

Int. Cl.².

C08G 75/23

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Wawrzyniec Podkościelny, Michael Dethloff, Jadwiga Dethloff

Uprawniony z patentu tymczasowego: Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
Lublin (Polska)

Sposób otrzymywania nowych poliaryloalkiloeterosulfonów

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych poliaryloalkiloeterosulfonów o ogólnym wzorze 1 w którym symbole R i R' oznaczają wodór albo R oznacza wodór, R' oznacza alkil lub odwrotnie albo R i R' oznaczają alkil taki jak metyl, etyl, propyl, izopropyl itp. a n wynosi 3-12, natomiast m wynosi 2-150. Poliaryloeterosulfony powstające w reakcji polikondensacji dwu-/chlorometylo/-dwufenyloalkenu z dwufenolami znane są między innymi z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 219 628. W opisie tym zastrzeżono jedynie występowanie grupy sulfonowej w makrocząsteczce bez podania konkretnego sposobu otrzymywania poliaryloalkiloeterosulfonu i stąd brak jest charakterystyki i właściwości tego typu połączeń. Poliaryloalkiloeterosulfony znane są także z opisu patentowego PRL nr 99 719. Opisane w wymienionym opisie patentowym poliaryloalkiloeterosulfony są połączeniami uzyskanymi przez polikondensację 4,4'-dwydroksydwufenylosulfonu z dwu-/halogenometylo/-węglowodorami aromatycznymi, w których pierścienie benzenowe połączone są mostkiem stanowiącym heteroatom, na przykład, -O-, -S-, lub ugrupowanie atomów na przykład -CO-, -SO₂-, -NH- lub -CH₂-. Polikondensację według przytoczonego opisu prowadzi się w rozpuszczalniku polarnym, w obecności akceptora chlorowodoru w temperaturze 100-180°C w czasie około 30 minut.

Obecnie stwierdzono, że poliaryloalkiloeterosulfony odznaczające się bardzo dobrą odpornością termiczną i chemiczną oraz znacznie lepszą elastycznością w porównaniu ze znanymi poliaryloalkiloeterosulfonami można otrzymać przez polikondensację 4,4'-dwydroksydwufenylosulfonu z halogenometylodwufenyloalkanem o ogólnym wzorze 2, w którym symbole R i R' mają wyżej podane znaczenie, n wynosi 3-12 a X oznacza Cl, Br lub J.

Otrzymywanie nowych poliaryloalkiloeterosulfonów według wynalazku polega na reakcji halogenometyloaryloalkanów wyżej opisanych lub ich mieszanin z 4,4'-dwydroksydwufenylosulfonem, korzystnie w postaci jego soli metali alkalicznych zwłaszcza potasowej w środowisku wysokowrzących polarnych rozpuszczalników w temperaturze od 50°C do temperatury o 5°C niższej od temperatury wrzenia stosowanego rozpuszczalnika, najlepiej w zakresie temperatur od 100°C do temperatury o 5°C niższej od temperatury wrzenia stosowanego rozpuszczalnika korzystnie w obecności gazu obojętnego. Polikondensację w sposobie otrzymywania poliaryloal-

kiloeterosulfonów przeprowadza się przez rozpuszczenie 4,4'-dihydroksydwufenylosulfonu w rozpuszczalniku polarnym, dodanie akceptora chlorowodoru najkorzystniej bezwodnego węgla potasu, ogrzanie do temperatury reakcji w ciągu 30 minut i wprowadzenie podczas mieszania halogenometylo-dwufenyloalkanów. W temperaturze reakcji czas tworzenia poliaryloalkiloeterosulfonów wynosi 1–120 minut najkorzystniej 15–60 minut. Mieszaninę poreakcyjną przelewa się podczas silnego mieszania do gorącej wody. Wydzielony w ten sposób produkt oddziela się przez odsączenie, przemycie 5%-owym roztworem kwasu solnego następnie starannie gorącą wodą oraz alkoholem i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 60°C. Stosowanymi według wynalazku rozpuszczalnikami są: dwumetylosulfotlenek, N,N-dwumetyloacetamid, N-metylopirrolidon, czterowodorosulfon, trójamid kwasu sześciometylofosforowego, N-metylokaprolaktam i czterometylomocznik, szczególnie przydatny jest N-metylopirrolidon.

Reakcję przeprowadza się w ten sposób, że na 1 mol dihydroksydwufenylosulfonu bierze się 1-1,5 mola halogenometylozwiązku, 0,5–2 mola akceptora chlorowodoru najlepiej 1,15 mola węgla potasu oraz 5–30 moli rozpuszczalnika polarnego.

Uzyskane sposobem według wynalazku poliaryloalkiloeterosulfony posiadają w stosunku do znanych tego typu związków znacznie wyższą chemoodporność, termoodporność i elastyczność, dzięki czemu nadają się szczególnie do wytwarzania produktów o zwiększonej chemo- i termoodporności, elastyczności oraz do modyfikacji handlowych żywic poliestrowych. Ponadto otrzymane sposobem według wynalazku polikondensaty są termoplastyczne oraz dają folie z roztworów chlorowanych węglowodorów alifatycznych, wykazując właściwości samogasnące.

Sposób otrzymywania poliaryloalkiloeterosulfonów jest dalej szczegółowo wyjaśniony na przykładach.

Przykład I. W okrągłodennej kolbie trój szyjnej o pojemności 500 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, rurkę doprowadzającą gaz obojętny, mieszadło mechaniczne i termometr umieszczono 25,027 g (0,1 mola) 4,4'-dihydroksydwufenylosulfonu, 15,894 g (0,115 mola) bezwodnego węgla potasu oraz 250 ml (257,50 g czyli 2,6 mola) N-metylopirrolidonu. Całość ogrzewano na łożni elektrycznej podczas przepuszczania azotu i energicznego mieszania doprowadzając temperaturę mieszaniny reakcyjnej w ciągu 30 minut do 120°C. Następnie wprowadzono jednorazowo 29,322 g (0,1 mola) 4,4'-dwo-/chlorometylo-/dwufenylopropanu-1,3 i utrzymując temperaturę ściśle w granicach 120–122°C kontynuowano mieszanie przez 30 minut. Po zakończeniu ogrzewania mieszaninę reakcyjną rozcieńczono 100 ml N-metylopirrolidonu i przelano do 500 ml 10% gorącego wodnego roztworu kwasu solnego. Wydzielony produkt barwy białej odsączono, przemyto starannie gorącą wodą i etanolem a następnie suszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 60°C. Otrzymano 51 g poliaryloalkiloeterosulfonu co odpowiada 95% wydajności obliczonej teoretycznie. Graniczna liczba lepkościowa polikondensatu oznaczona w chloroformie w temperaturze 25°C wynosi 0,59 dl/g. Produkt rozpuszcza się bardzo dobrze w chlorowanych alifatycznych węglowodorach z których przez wylewanie otrzymuje się samogasnące termostabilne folie. Temperatura początku rozkładu oznaczona przy pomocy DTA wynosi 340°C a 50%-owy ubytek masy następuje w temperaturze 680°C.

Przykład II. Proces polikondensacji i wyodrębniania produktu prowadzono w tych samych warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie I, z wyjątkiem użycia zamiast N-metylopirrolidonu dwumetyloacetamidu. Otrzymano 50 g poliaryloalkiloeterosulfonu co odpowiada około 94% wydajności obliczonej teoretycznie. Graniczna liczba lepkościowa oznaczona w chloroformie w temperaturze 25°C wynosi 0,41 dl/g.

Przykład III. Proces polikondensacji i wyodrębniania produktu przeprowadzono w tych samych warunkach i przy użyciu tej samej ilości substratów jak w przykładzie I, z wyjątkiem użycia zamiast 4,4'-dwo-/chlorometylo-/dwufenylopropanu-1,3 4,4'-dwo-/chlorometylo-/dwufenylobutanu-1,4. Otrzymano 52,5 g poliaryloalkiloeterosulfonu co stanowi 95% wydajności obliczonej teoretycznie. Graniczna liczba lepkościowa oznaczona w chloroformie w temperaturze 25°C wynosi 0,4 dl/g. Produkt daje folie przez wylewanie z chlorowanych alifatycznych węglowodorów. Początek rozkładu następuje w temperaturze 340°C a 50% ubytek masy w temperaturze 580°C.

Przykład IV. Proces polikondensacji i wyodrębniania produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie I z wyjątkiem użycia zamiast 4,4'-dwo-/chlorometylo-/dwufenylopropanu-1,3 4,4'-dwo-/chlorometylo-/dwufenylopentanu-1,5. Otrzymano 54 g produktu co odpowiada 96,5% wydajności obliczonej teoretycznie. Graniczna liczba lepkościowa polikondensatu oznaczona w chloroformie w temperaturze 25°C wynosi 0,63 dl/g. Produkt daje samogasnące folie przez wylewanie z chlorowanych węglowodorów alifatycznych. Początek rozkładu następuje w temperaturze 340°C a 50%-owy ubytek masy przy 360°C.

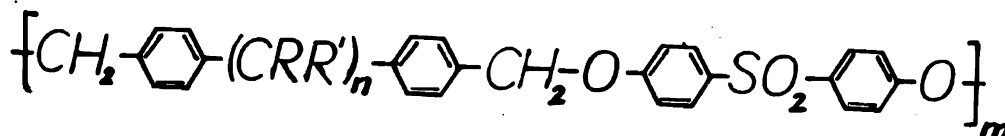
Przykład V. Proces polikondensacji i wyodrębniania produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie I, z wyjątkiem użycia zamiast 4,4'-dwo-/chlorometylo-/dwufenylo-

lopropanu-1,3 4,4'-dwi-/chlorometylo/-dwufenyloheksanu-1,6. Otrzymano 57 g produktu co odpowiada 98% wydajności obliczonej teoretycznie. Graniczna liczba lepkościowa polikondensatu oznaczona w chloroformie w temperaturze 25°C wynosi 0,73 dl/g. Produkt daje samogasnące folie przez wylewanie z chlorowanych węglowodorów alifatycznych. Temperatura początku rozkładu wynosi 340°C a 50%-owy ubytek masy następuje w temperaturze 540°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nowych poliaryloalkiloeterosulfonów o ogólnym wzorze 1, w którym symbole R i R' oznaczają wodór albo R oznacza wodór, R' oznacza alkil lub odwrotnie albo R i R' oznaczają alkil, a n wynosi 3–12, natomiast m wynosi 2–150, z n a m i e n n y t y m, że związek o wzorze ogólnym 2, w którym symbole R i R' mają wyżej podane znaczenie, n wynosi 3–12 X oznacza Cl Br lub J polikondensuje się z 4,4'-dwi-hydroksydwufenylosulfonem przy czym kondensację prowadzi się w wysokowrzących rozpuszczalnikach polarnych, w obecności akceptora chlorowodoru, korzystnie bezwodnego węgla potasu, w temperaturze najkorzystniej od 100°C do temperatury o 5°C niższej od temperatury wrzenia rozpuszczalnika i korzystnie w obecności gazu obojętnego, stosując na 1 mol dwuhydroksydwufenylosulfonu 1–1,5 mola halogenometylozwiązku o wzorze ogólnym 2, 0,5–2 moli akceptora chlorowodoru oraz 5–30 moli rozpuszczalnika polarnego.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako wysokowrzące rozpuszczalniki polarne stosuje się dwumetylosulfotlenek, N,N-dwumetyloformamid, N,N-dwumetyloacetamid, N-metylopirrolidon, czterowodorosulfon, trójmied kwasu sześciometylofosforowego, N-metylokaprolaktam i czterometylomocznik.



WZÓR 1



WZÓR 2