

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 99719

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 15.10.76 (P. 193066)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 15.08.77

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1981

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Lublin

Int. Cl². C08G 75/23

Int. Cl³. C08G 75/23

Twórcy wynalazku: Wawrzyniec Podkościelny, Michael Dethloff, Jadwiga Dethloff
Uprawniony z patentu: Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
Lublin (Polska)

Sposób otrzymywania poliaryloalkiloeterosulfonów

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania poliaryloalkiloeterosulfonów przez polikondensację halogenometylopołączeń z wielofenolami zawierającymi grupę sulfonową, szczególnie przydatny do wytwarzania chemo- i termoodpornych produktów o rozmaicie w szerokich granicach modyfikowanych własnościach.

W literaturze (I. B. Rose, Polimer 15, 456, 1974 r.) opisane są sposoby otrzymywania czysto aromatycznych polieterosulfonów, polegające na reakcji polikondensacji dwuchlorodwufenylosulfonu z dwufenolami wobec akceptorów chlorowodoru lub w reakcji Friedla-Craftsa, aromatycznych dwusulfochloroków z eterem dwufenylo-
wym.

O otrzymywaniu poliaryloalkiloeterosulfonów wzmiankuje opis patentowy St. Zjedn. Ameryki nr 3219628, nie uwzględniający jednak konkretnego sposobu postępowania, stąd brak jest charakterystyki i własności tego typu połączeń. Według wymienionego opisu patentowego, polikondensuje się dwufenol z chlorometylowęgłowodorem w środowisku wodnym lub dioksanowym, przy użyciu wodorotlenku sodu jako akceptora chlorowodoru, w temperaturze wrzenia stosowanego rozpuszczalnika. Uzyskane tym sposobem polimery posiadają małe masy cząsteczkowe i są nierozpuszczalne.

Obecnie stwierdzono, że poliaryloalkiloeterosulfony o dobrych własnościach fizycznych i chemicznych wykazujących przy tym własności samogasnące i o wyższej elastyczności, można uzyskać sposobem według wynalazku, przy użyciu substratów dotychczas do tego celu nie stosowanych.

Istota wynalazku polega na zastosowaniu do procesu polikondensacji halogenometylowych połączeń aromatycznych o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym pierścienie połączone są mostkiem A, oznaczającym wiązanie pojedyncze, atomy lub grupy atomów takie jak -O-, -S-, -CH₂-, -C/CH₃/₂-, -CH₂-CH₂-, -CO-, -SO-, -SO₂-, -NH-, -CONH-, -CH₂-O-CH₂ i w którym X oznacza -Cl-, -Br lub -J, a n wynosi 1,5 do 3,5, najlepiej 2 oraz na użyciu do polikondensacji z wymienionymi halogenometylowymi pochodnymi 4,4'-dwydroksydwufenylosulfonu.

Sposób otrzymywania poliaryloalkiloeterosulfonów według wynalazku polega na reakcji halogenometylopołączeń lub ich mieszanin z 4,4'-dwydroksydwufenylosulfonem, korzystnie w postaci jego soli metali alkalicznych, zwłaszcza potasowej w środowisku wysokowrzących polarnych rozpuszczalników, w temperaturach

od 50°C do temperatury o 5°C niższej od temperatury wrzenia stosowanego rozpuszczalnika, najlepiej w temperaturze od 100°C do temperatury o 5°C niższej od temperatury wrzenia stosowanego rozpuszczalnika, korzystnie w obecności gazu obojętnego. Polikondensację w sposobie otrzymywania poliaryloalkiloeterosulfonów przeprowadza się przez rozpuszczenie 4,4'-dwydroksydwufenylosulfonu w rozpuszczalniku polarnym, dodanie akceptora chlorowodoru, najkorzystniej bezwodnego węgla potasu, ogrzanie korzystnie w obecności gazu obojętnego do temperatury reakcji w ciągu około 30 minut i wprowadzenie podczas mieszania halogenometylozwiązku. Przy utrzymywaniu temperatury reakcji, czas tworzenia poliaryloalkiloeterosulfonu wynosi 1–120 minut, najkorzystniej 15–60 minut. Uzyskaną mieszaninę poreakcyjną przelewa się podczas silnego mieszania do gorącej wody. Wydzielony w ten sposób produkt oddziela się przez odsączenie, przemycie 5–10% roztworem kwasu mineralnego, następnie starannie gorącą wodą oraz alkoholem i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze około 80°C.

Stosowanymi w sposobie według wynalazku rozpuszczalnikami są dwumetylosulfotlenek, N,N'-dwumetyloformamid, N,N'-dwumetyloacetamid, N-metylopirolidon, czterowodorosulfon, trójamid kwasu sześciometylofosforowego, N-metylokaprolaktam i czterometylomocznik. Reakcję przeprowadza się w ten sposób, że na 1 mol dwyhydroksydwufenylosulfonu stosuje się 1–1,5 mola halogenometylozwiązku, najlepiej ilości równomolarne, 0,5–2 moli akceptora chlorowodoru, najlepiej 1,15 mola oraz 5–30 moli rozpuszczalnika polarnego.

Uzyskane sposobem według wynalazku poliaryloalkiloeterosulfony posiadają stosunkowo duże masy cząsteczkowe i dobrą rozpuszczalność w chlorowanych węglowodorach alifatycznych, dzięki czemu możliwe jest wylewanie przy użyciu folii.

Przykład I. W okrągłodennej kolbie trójszyjnej o pojemności 500 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, rurkę doprowadzającą gaz obojętny, mieszadło mechaniczne i termometr, umieszczono 37,5 g (0,15 mola) 4,4'-dwydroksydwufenylosulfonu, 22,804 g (0,165 mola) bezwodnego węgla potasu oraz 300 ml (280 g czyli 13,24 mola) N,N'-dwumetyloacetamidu. Całość ogrzewano na łaźni olejowej podczas przepuszczania azotu i energicznego mieszania, doprowadzając temperaturę mieszaniny reakcyjnej w ciągu 30 minut do 120°C. Następnie wprowadzono jednorazowo 39,735 g (0,15 mola) 4,4'-dwuchlorometylochwufenyloketanu i utrzymując temperaturę ściśle w granicach 120–122°C kontynuowano mieszanie przez 30 minut. Należy zaznaczyć, że po 5 minutach trwania reakcji obserwuje się znaczny wzrost lepkości. Po zakończeniu ogrzewania mieszaninę reakcyjną rozcieńczono 125 ml N,N'-dwumetyloacetamidu i przelano do 500 ml 10% gorącego wodnego roztworu kwasu solnego. Wydzielony produkt barwy białej odsączono, przemycło starannie gorącą wodą i etanolem, a następnie suszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 80°C. Otrzymano 65,5 g poliaryloalkiloeterosulfonu o średniej masie cząsteczkowej 29.000 i o temperaturze zeszklenia 135°C oznaczonej przy pomocy różnicowej analizy termicznej (DTA). Polikondensat posiada lepkość zredukowaną 0,6520 (zmierzono w chloroformie przy stężeniu 0,5 g w 100 ml rozpuszczalnika w temperaturze 25°C). Produkt rozpuszcza się bardzo dobrze w chlorku metylenu i chloroformie. Nadaje się do wytwarzania samogasnących termostabilnych folii. Wykonana przez wylewanie folia (z chloroformu) o grubości 0,03 mm jest całkowicie przezroczysta i charakteryzuje się następującymi własnościami:

Wytrzymałość na rozciąganie	830 0,980665 · 10 ⁵ Pa	wg PN-63/C-89092
Wydłużenie względne	8%	wg PN-63/C-89092
Rezystywność skrośna ρ_k	temp. 20°C 1,3 × 10 ¹⁵ temp. 50°C 15 × 10 ¹⁵	wg PN-61/E-04405
Rezystywność powierzchniowa ρ_s	temp. 20°C 0,27 × 10 ¹⁴ temp. 40°C 13,17 × 10 ¹⁴	wg PN-61/E-04405
Tangens kąta strat dielektrycznych tg δ	temp. 20°C 30 × 10 ⁻⁴ temp. 40°C 36 × 10 ⁻⁴	wg PN-69/E-04403
Przenikalność dielektryczna względna ϵ'	temp. 20°C 3,52 temp. 40°C 3,52	wg PN-69/E-04403
Wytrzymałość dielektryczna K	150 kV/mm	wg PN-69/E-04403
Temperatura rozkładu (oznaczona przy pomocy DTA)	340°C	

Przykład II. W okrągłodennej trójszyjnej kolbie o pojemności 250 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną z rurką doprowadzającą azot, mieszadło mechaniczne i termometr, umieszczono 2,5 g (0,01 mola) 4,4'-dwydroksydwufenylosulfonu, 1,589 g (0,0115 mola) bezwodnego węgla potasu oraz 25 ml jednego z wymienionych w tablicy rozpuszczalników. Mieszaninę reakcyjną ogrzano na łaźni olejowej doprowadzając w ciągu 30 minut do temperatury 120°C, następnie dodano 2,649 g (0,01 mola) 4,4'-dwydrochlorometylo-

dwufenylometanu. Po 30 minutach lepkie roztwory polikondensatów rozcieńczono każdorazowo 25 ml odpowiedniego rozpuszczalnika i przelano do 100 ml 10% wodnego gorącego roztworu kwasu solnego. Wydzielone osady przemywano kilkakrotnie gorącą wodą i na koniec gorącym etanolem. Produkty w postaci białych osadów suszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 80°C. W tablicy podano niektóre własności otrzymanych polikondensatów. Lepkość zredukowaną oznaczono w czterochloroetanie w temperaturze 25°C przy stężeniu 0,05 g/100 ml rozpuszczalnika.

Przykład III. W okrągłodennej trójszyjnej kolbie o pojemności 250 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i rurkę doprowadzającą azot, mieszadło mechaniczne i termometr umieszczono 2,5 g (0,01 mola) 4,4'-dwydroksydwufenylosulfonu, 1,589 g (0,0115 mola) bezwodnego węglanu potasu i 25 ml N-metylopirolidonu. Zawartość kolby ogrzewano podczas mieszania i przepuszczania azotu doprowadzając w ciągu 30 minut temperaturę reakcji do 120°C. Następnie dodano jednorazowo 2,784 g (0,01 mola) 4,4'-dwy/ chlorometylo/ benzofenonu i kontynuowano ogrzewanie w temperaturze 120°C przez dalsze 30 minut. Już na początku reakcji obserwuje się zmianę koloru cieczy z pomarańczowego na czerwony oraz wyraźny wzrost lepkości. Po zakończeniu ogrzewania masę reakcyjną rozcieńczono 25 ml N-metylopirolidonu i przelano podczas mieszania do 250 ml gorącego 5% wodnego roztworu kwasu solnego. Wydzielony biały ziarnisty produkt odsączono, przemyto kilkakrotnie gorącą wodą i na koniec etanolem. Po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 80°C otrzymano 4,35 g produktu o t_f 175–190°C i lepkości zredukowanej 0,502 oznaczonej w czterochloroetanie w temperaturze 25°C przy stężeniu 0,5 g związku w 100 ml rozpuszczalnika.

Przykład IV. W układzie reakcyjnym opisanym w przykładzie II i III umieszczono 2,5 g (0,01 mola) 4,4'-dwydroksydwufenylosulfonu, 1,589 g (0,0115 mola) bezwodnego węglanu potasu i 25 ml N,N-dwumetyloformamidu. Zawartość kolby mieszano i ogrzewano w ciągu 30 minut do 120°C a następnie dodano 2,669 g (0,01 mola) 4,4'-dwy/ chlorometylo/dwufenylootlenku. W miarę postępu reakcji obserwuje się zmianę zabarwienia cieczy z początkowo żółtego na bezbarwny. Po 60 minutach ogrzewania w temperaturze 120°C mieszaninę przelano do 300 ml 5% gorącego wodnego roztworu kwasu solnego. Wydzielony produkt odsączono, przemyto kilkakrotnie gorącą wodą, etanolem i wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 80°C. Otrzymano 4,25 g produktu o t_f 172–173°C i lepkości zredukowanej 1,225 oznaczonej w czterochloroetanie przy stężeniu 0,5 g polikondensatu w 100 ml rozpuszczalnika w temperaturze 25°C. Z roztworu czterochloroetanu otrzymuje się przezroczyste folie o dużej wytrzymałości mechanicznej.

Przykład V. Reakcję polikondensacji z wydzieleniem produktu prowadzono w tych samych warunkach i przy użyciu identycznych substratów jak w przykładzie IV z wyjątkiem użycia N-metylopirolidonu jako środowiska reakcji zamiast N,N-dwumetyloformamidu. Skrócono również czas reakcji z 60 do 15 minut. Otrzymano 4,36 g produktu o t_f 195–220°C i lepkości zredukowanej 1,364 oznaczonej w czterochloroetanie o stężeniu 0,5 g produktu w 100 ml rozpuszczalnika w temperaturze 25°C. Należy zaznaczyć, że z otrzymanej cieczy poreakcyjnej można po oziębieniu odsączyć chlorek potasu oraz nadmiar węglanu potasu. Uzyskany bezbarwny roztwór nadaje się bezpośrednio do wylewania folii, powlekania oraz impregnowania papieru i materiałów tekstylnych.

Przykład VI. Proces polikondensacji przeprowadzono używając aparatury opisanej w przykładzie II i III. W kolbie umieszczono 2,5 g (0,01 mola) 4,4'-dwydroksydwufenylosulfonu, 1,589 g (0,0115 mola) bezwodnego węglanu potasu i 25 ml N,N-dwumetyloacetamidu. Mieszaninę podczas mieszania ogrzewano w atmosferze azotu doprowadzając w ciągu 30 minut do temperatury 120°C. Następnie dodano jednorazowo 2,829 g (0,01 mola) 4,4'-dwuchlorometylo/dwufenylosiarczku i kontynuowano mieszanie i ogrzewanie w zakresie temperatur 120–122°C przez 15 minut. Mieszaninę poreakcyjną rozcieńczono 50 ml N,N-dwumetyloacetamidu i postępowano dalej jak w przykładzie II. Otrzymano 4,52 g białego ziarnistego produktu o temperaturze topnienia 158–180°C i lepkości zredukowanej 1,145 mierzonej w temperaturze 25°C w czterochloroetanie przy stężeniu 0,5 g produktu w 100 ml rozpuszczalnika, w temperaturze 25°C. Z roztworu czterochloroetanowego można wylewać folie ale o mniej interesujących własnościach niż opisane w przykładach I, IV, V.

Przykład VII. Do procesu polikondensacji użyto aparatury opisanej w przykładzie II. W kolbie umieszczono 2,5 g (0,01 mola) 4,4'-dwydroksydwufenylosulfonu, 1,589 g (0,0115 mola) bezwodnego węglanu potasu i 25 ml czterohydrosulfonu. Przepuszczając azot, zawartość kolby ogrzano w ciągu 30 minut do 120°C. Następnie dodano 3,149 g (0,01 mola) 4,4'-dwy/chlorometylo/dwufenylosulfonu i zawartość kolby ogrzewano przez 30 minut. Początkowo żółto-brązowy roztwór zwiększając swoją lepkość ciemnieje, przechodząc na koniec w ciemno-brązowy. Po zakończeniu ogrzewania lepki roztwór, z którego przy ochładzaniu częściowo wydzielił się polikondensat, wlewo do gorącej wody i dalej postępowano jak w przykładzie II. Po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 80°C otrzymano 4,66 g lekko brązowego produktu o t_f 187–217°C i lepkości zredukowanej 0,3, oznaczonej w czterochloroetanie przy stężeniu 0,5 g w 100 ml rozpuszczalnika w 25°C.

Przykład VIII. Do przeprowadzenia polikondensacji użyto aparatury opisanej w przykładzie II. W kolbie umieszczono 2,5 g (0,01 mola) 4,4'-dwydroksydwufenylosulfonu, 1,589 g (0,0115 mola) bezwodnego węglanu potasu i 25 ml N-metylopirolidonu. Przepuszczając przez mieszaninę azot, ogrzano ją w ciągu 30 minut do temperatury 120°C, a następnie dodano 2,509 (0,01 mola) 4,4'-dwydrochlorometylo/dwufenyłu. Po 30 minutach ogrzewania uzyskany lepki roztwór rozcieńczono 25 ml N-metylopirolidonu, a następnie proces oczyszczania i wyodrębniania produktu przeprowadzono jak w przykładzie II. Otrzymano 3,96 g białego proszku o t_f 175–198°C i lepkości zredukowanej 0,357 oznaczonej w czterochloroetanie przy stężeniu 0,5 g w 100 ml rozpuszczalnika w temperaturze 25°C.

Tablica

Rozpuszczalnik	Wydajność (%)	Lepkość	Średni ciężar cząsteczkowy
Dwumetylosulfotlenek	90,3	0,49	9080
N,N'-dwumetyloformamid	95,8	0,62	12980
N,N'-dwumetyloacetamid	98,5	2,10	39500
N-metylopirolidon	>99,9	2,24	39590
Trójamid			
kwasu sześciometylofosforowego	99,8	3,85	33100
Czterowodorosulfon	99,8	1,32	28430

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania poliaryloalkilooeterosulfonów przez polikondensację halogenometylopołączeń z wielofenolami zawierającymi grupę sulfonową, z n a m i e n n y t y m, że do roztworu zawierającego rozpuszczony w wysokowrzącym rozpuszczalniku polarnym 4,4'-dwydroksydwufenylosulfon korzystnie w postaci soli metali alkalicznych, wprowadza się akceptor chlorowodoru, najlepiej bezwodny węglan potasu, po czym całość ogrzewa się, korzystnie w atmosferze gazu obojętnego w temperaturze od 50°C do temperatury o 5°C niższej od temperatury wrzenia rozpuszczalnika, przez okres około 30 minut, następnie podczas silnego mieszania wprowadza się halogenometylozwiązek o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym A oznacza wiązanie pojedyncze, atomy lub grupy takie jak -O-, -S-, -CH₂-, -C/CH₃/₂-, -CH₂-CH₂-, -CO-, -SO-, -SO₂-, -NH-, -CONH-, X oznacza -Cl-, -Br lub -J, a n wynosi 1,5 do 3,5 najlepiej 2, w postaci czystych związków chemicznych lub ich mieszanin, przy czym na jeden mol dwyhydroksydwufenylosulfonu stosuje się 1–1,5 mola, najlepiej ilości równomiarne halogenometylozwiązku, 0,5–2,0, najlepiej 1,15 mola węglanu potasu-akceptora chlorowodoru oraz 5–30 moli rozpuszczalnika polarnego, następnie uzyskaną podczas reakcji mieszaninę przelewa się podczas silnego mieszania do gorącej wody, a wydzielony w ten sposób produkt odsącza się, przemywa słabym roztworem kwasu mineralnego, gorącą wodą, alkoholem i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze około 80°C.

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'-dwumetyloacetamid, N,N'-dwumetyloformamid, N-metylopirolidon, czterowodorosulfon, trójamid kwasu sześciometylofosforowego, N-metylokaprolaktam i czterometylomocznik.

