



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

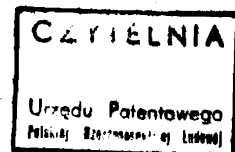
Zgłoszono: 10.12.81 (P. 234172)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 25.10.82

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1984

Int. Cl.³ C07C 69/96
C07C 68/04
//C08G 63/62



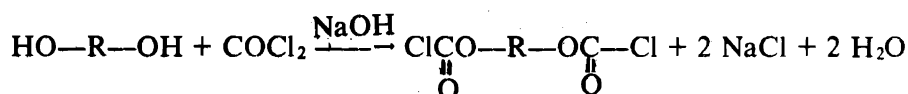
Twórcy wynalazku: Gabriel Rokicki, Barbara Pogorzelska-Marciniak,
Witold Kuran

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Warszawska,
Warszawa (Polska)

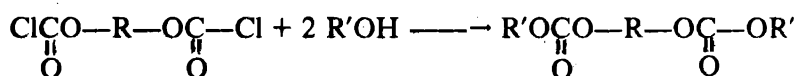
Sposób wytwarzania monomerów węglanowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania monomerów węglanowych stosowanych do reakcji transestryfikacji lub wymiany estrowej, prowadzących do otrzymywania poliwęglanów alifatyczno-aromatycznych. Poliwęglany tego typu zakończone grupami hydroksylowymi znajdują zastosowanie jako składniki poliole w produkcji poliuretanów lub też jako składniki kopoli-
merów węglanów aromatycznych otrzymywanych z bisfenolu A.

Znane są dwa podstawowe sposoby wytwarzania monomerów węglanowych, stosowanych w reakcjach wymiany estrowej. Według pierwszego sposobu najpierw otrzymuje się chloromrówczan glikolu, np. glikolu p-ksylilenowego,



który następnie poddaje się reakcji z alkoholem lub fenolem



Drugi sposób polega na otrzymaniu najpierw chloromrówczanu alkoholu, który następnie poddaje się reakcji z glikolem lub difenolem. W obu tych metodach stosuje się proces fosgenowania, szczególnie uciążliwy, ze względu na zagrożenie bezpieczeństwa pracy.

Okazało się, że niedogodności tej można uniknąć prowadząc proces otrzymywania monomerów węglanowych sposobem według wynalazku.

Sposobem według wynalazku wytwarza się monomery węglanowe o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza grupę alkilową zawierającą 1-4 atomów węgla lub grupę cykloheksylową, W oznacza grupę 1,4-fenylową, 4,4'-difenylometanową, 4,4'-benzofenonową i 4,4'-bifenyłową.

Sposób według wynalazku polega na reakcji soli metalu alkalicznego alkoholu o wzorze ogólnym $R-OH$, w którym R ma wyżej podane znaczenie z dwutlenkiem węgla, a następnie reakcji z dibromopochodną w obecności dwutlenku węgla i czynników kompleksujących kationy metali alkalicznych takich, jak etery koronowe. Sól alkoholu otrzymuje się w reakcji alkoholu z metalem alkalicznym prowadzonej w tetrahydrofuranie lub w reakcji alkoholu z wodorotlenkiem metalu alkalicznego, stosując benzen jako czynnik areotropujący wodę z układu.

Właściwą reakcję prowadzi się w reaktorze ze stali kwasoodpornej, do którego obok alkoholu metalu alkalicznego, czynnika kompleksującego kationy metali i rozpuszczalnika doprowadza się z butli gazowy dwutlenek węgla, a następnie dodaje się pożądaną ilość bromopochodnej i powtórnie doprowadza się CO_2 . Reakcję prowadzi się w temperaturze $80^\circ C$ przez 48 h. Z mieszaniny poreakcyjnej wyodrębnia się monomer przez krystalizację z benzenu lub na drodze wytrącania wodą z roztworu dioksanowego.

Sposób według wynalazku eliminuje proces fosgenowania przy otrzymywaniu chloromrówczanów i zastępuje fosgen szeroko dostępnym dwutlenkiem węgla. Monomer węglanowy wyodrębniony i oczyszczony na drodze krystalizacji stosuje się w reakcji wymiany estrowej do otrzymywania poliwęglanów alifatyczno-aromatycznych, stosując jako katalizatory związki tytanu lub cyny.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania, które nie ograniczają jego zakresu.

Przykład I. W reaktorze ze stali kwasoodpornej o pojemności 60 cm^3 umieszczono w atmosferze gazu obojętnego $1,38\text{ g}$ ($0,01$ mola) soli potasowej cykloheksanolu, $0,3\text{ g}$ eteru koronowego 18-crown-6 i 10 cm^3 dioksanu. Do układu doprowadzono gazowy CO_2 pod ciśnieniem $9,8 \cdot 10^5\text{ Pa}$ w ciągu 20 minut, a następnie dodano $0,67\text{ g}$ ($0,0025$ mola) bromku (4-bromometylo)benzylu i ponownie doprowadzono pod ciśnieniem $9,8 \cdot 10^5\text{ Pa}$ dwutlenek węgla. Następnie reaktor ogrzewano w temperaturze $80-90^\circ C$ w ciągu 48 godzin. Po zakończeniu reakcji wypuszczano nadmiar CO_2 , sączono od powstałej soli KBr i do przesączu dodawano 20 cm^3 wody. Wytrącony w ten sposób biały, krystaliczny osad przemywano dodatkowo dużą ilością wody. Otrzymano $0,9\text{ g}$ produktu o temperaturze topnienia $110-112^\circ C$.

Przykład II. Proces prowadzono analogicznie, jak w przykładzie I, z tym, że jako bromopochodną stosowano 4,4'-dibromometylobifenyl w ilości $0,85\text{ g}$ ($0,0025$ mola). Otrzymano $0,7\text{ g}$ 4,4'-di(cykloheksyloksykarbonyloksymetylo)bifenyli, o temperaturze topnienia $104-108^\circ C$.

Przykład III. Proces prowadzono analogicznie, jak w przykładzie I, z tym, że zamiast soli potasowej cykloheksanolu stosowano sól potasową n-propanolu w ilości $0,98\text{ g}$ ($0,01$ mola). Otrzymano $0,5\text{ g}$ 1,4-di(propanoloksykarbonyloksymetylo)benzenu.

Przykład IV. Proces prowadzono analogicznie, jak w przykładzie I, z tym, że zamiast soli potasowej cykloheksanolu stosowano sól sodową cykloheksanolu w ilości $1,22\text{ g}$ ($0,01$ mola), a jako czynnik kompleksujący kationy sodowe używano eteru koronowego 15-crown-5 w ilości $0,3\text{ g}$. Otrzymano $0,7\text{ g}$ monomeru węglanowego o temperaturze topnienia $109-112^\circ C$.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania monomerów węglanowych o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza grupę alkilową zawierającą 1-4 atomów węgla lub grupę cykloheksylową, W oznacza grupę 1,4-fenylową, 4,4'-difenyloetanową, 4,4'-benzofenonową i 4,4'-bifenylową, **znamienny tym**, że sól metalu alkalicznego alkoholu o wzorze ogólnym $R-OH$, w którym R ma wyżej podane znaczenie poddaje się reakcji z dwutlenkiem węgla, a następnie reakcji z dibromopochodną w obecności dwutlenku węgla i czynników kompleksujących kationy metali alkalicznych takich, jak etery koronowe.

