



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 48015

Kl. 39 ~~16~~

Kl. internat. C 08 g

Instytut Tworzyw Sztucznych*)

Warszawa, Polska

**Sposób otrzymywania polimeru nadającego się do przetwórstwa
przez wtryskiwanie i wytłaczanie oraz do lania folii z roztworu**

Patent trwa od dnia 28 lipca 1962 r.

Znany jest sposób otrzymywania poliestru kwasu węglowego i dwufenylopropanu przez dwustadiową polikondensację dwufenylopropanu z fosgenem w alkalicznym środowisku wodnym w obecności rozpuszczalnika polimeru, zwykle chlorku metylenu, chlorku etylenu lub ich mieszanin, przy współudziale chlorku trójetylobenzyloamoniowego jako katalizatora reakcji.

Do mieszaniny np. 137,5 części wagowych dwufenylopropanu, 700 części wagowych wody, 330 części wagowych chlorku metylenu i 68,5 części wagowych NaOH wprowadza się w pierwszym stadium reakcji przy mieszaniu w temperaturze 25°C w ciągu 120 minut 71,5 części wagowych fosgeny, a następnie dodaje 3 części wagowe chlorku trójetylobenzyloa-

moniowego i mieszając masę jeszcze przez 30 do 40 minut przeprowadza drugie stadium procesu.

W wyniku otrzymuje się mieszaninę składającą się z dwóch faz, z których jedną stanowi warstwa wodna, a drugą — gęsty roztwór polimeru poliestru kwasu węglowego i dwufenylopropanu w użytym do procesu chlorku metylenu. Z roztworu tego wyodrębnia się w zwykły sposób produkt — wyskokąsteczkowy poliestr.

Celem uzyskania znanym dotychczas sposobem produktu nie ulegającego termodestrukcji, nie ciemniejącego w temperaturze przetwarzania, dobrze rozpuszczalnego w niższych chlorowcopochodnych węglowodorów alifatycznych, pozbawionego galaretowatych nie rozpuszczających się w tych chlorowcopochodnych zanieczyszczeń utrudniających wytwarzanie folii lanej, stosowany do syntezy dwufenylopropan musi się odznaczać bardzo wyso-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są inż. Stanisław Mąceński, mgr inż. Bronisław Krajewski, mgr inż. Izabella Walewska i mgr inż. Zbigniew Wielgosz.

kim stopniem czystości. Nie może on zawierać związków trójhdroksylowych, jak np. $\text{HO.C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}).\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, pochodnych fenolu z grupami sulfonowymi w cząsteczce, substancji o charakterze smół, związków żelaza i chromu oraz innych zanieczyszczeń występujących w produkcie technicznym otrzymywanym przez kondensację acetonu z fenolem w środowisku kwasu siarkowego. Dwufenylopropan o takiej czystości jest surowcem droгим, co bardzo niekorzystnie wpływa na koszty produkcji.

Stwierdzono, że poliestr kwasu węglowego i dwufenylopropanu o wysokiej trwałości termicznej i czystości można uzyskać z technicznego dwufenylopropanu, jeżeli pierwsze stadium dwustadiowej reakcji polikondensacji prowadzić w obecności takiego nadmiaru wodorotlenku sodowego, aby po dodaniu do reaktora całej ilości fosgenu mieszanina poreakcyjna zawierała jeszcze co najmniej 0,1% wolnego NaOH , następnie otrzymany w postaci roztworu w chlorowcopochodnej węglowodoru alifatycznego polimer posiadający średni ciężar cząsteczkowy od 5000 do 15000, zwany dalej oligomerem, oddzielić od warstwy wodnej, przemyć rozcieńczonym roztworem ługu sodowego, dodać do niego w postaci alkalicznego roztworu dodatkową ilość dwufenylopropanu i przeprowadzić drugie stadium polikondensacji. W wyniku opisanego wyżej postępowania otrzymuje się polimer o średnim ciężarze cząsteczkowym od 25000 do 120000 tj. produkt nadający się do przetworstwa.

Okazało się bowiem, że większość zanieczyszczeń zawartych w technicznym dwufenylopropanie, głównie związki zawierające grupy sulfonowe i substancje smoliste o charakterze kwaśnym, są rozpuszczalne w wodnych roztworach alkaliów, dzięki czemu w warunkach prowadzenia procesu sposobem według wynalazku przechodzą one do alkalicznej warstwy wodnej i razem z nią są mechanicznie oddzielane od produktu.

Sposób według wynalazku polega na tym, że w pierwszym stadium reakcji do 5 — 10-procentowego roztworu technicznego dwufenylopropanu w 5-10-procentowym wodnym roztworze NaOH wprowadza się fosgen w postaci 5-15-procentowego roztworu w chlorku metylenu, chlorku etylenu, chloroformie lub ich mieszaninach, w temperaturze 15-30°C, w wyniku czego otrzymuje się oligomer, którego

cząsteczki kończą się głównie grupami chloromrówczanowymi.

W drugim stadium natomiast do roztworu oligomeru w chlorku metylenu na każde 1000 części wagowych użytego do reakcji dwufenylopropanu wprowadza się dodatkowo w postaci rozcieńczonego alkalicznego roztworu od 50 do 100 części wagowych dwufenylopropanu, który wchodzi w reakcję z końcowymi grupami chloromrówczanowymi oligomeru i tym samym powoduje wzrost jego ciężaru cząsteczkowego.

Otrzymany sposobem według wynalazku roztwór produktu w chlorowcopochodnej węglowodoru alifatycznego zawiera jeszcze związki żelaza, chromu itp. oraz smoły o charakterze zasadowym. Zanieczyszczenia te usuwa się przez przemycie roztworu polimeru rozcieńczonym kwasem solnym, octowym, mrówkowym lub innym lotnym w temperaturze suszenia produktem kwasem, a następnie wodą.

W roztworze polimeru pozostaje wreszcie pewna ilość substancji smolistych nierozpuszczalnych ani w rozcieńczonych alkaliach, ani w kwasach. Zanieczyszczenia te oddziela się od produktu przez ekstrakcję roztworu polimeru mieszaninami benzyny z acetonem, acetonu z etanolem lub metanolem, ewentualnie benzyną, acetonem, tróchloroetylenem, cetanem etylu i ich mieszaninami. Z oczyszczonego roztworu polimeru oddestylowuje się rozpuszczalnik, zwykle chlorek metylenu i produkt suszy.

Otrzymany sposobem według wynalazku polimer nadaje się do przetworstwa przez wtryskiwanie, wytłaczanie, prasowanie itp. a także do lania folii z roztworu.

Przykład. Mieszaninę poreakcyjną otrzymaną w wyniku fosgenowania roztworu 1,14 kg technicznego dwufenylopropanu w 9,2 kg 8,5%-go wodnego roztworu NaOH przez wprowadzanie do niego roztworu 0,63 kg fosgenu w 5,7 kg dwuchlorometanu, poddaje się rozwarstwieniu. Warstwę wodną zawierającą NaCl , NaOH , Na_2CO_3 oraz zanieczyszczenia rozpuszczalne w alkalicznych roztworach wodnych odrzuca się, a warstwę organiczną przemywa się 1%-wym roztworem NaOH , a następnie dodaje do niej roztwór 85 g dwufenylopropanu w 9 kg 1%-go wodnego roztworu NaOH i energicznie mieszając prowadzi dalszą polikondensację aż do uzyskania polimeru o średnim ciężarze cząsteczkowym 25000 —

120000. Mieszaninę poreakcyjną pozostawia się do rozwarstwienia, poczym odrzuca się warstwę wodną, a warstwę organiczną przemywa wodą. Następnie warstwę organiczną miesza się energicznie z 5 kg 5%-ego wodnego roztworu HCl , po czym mieszaninę rozwarstwia się, odrzuca warstwę wodną, a warstwę organiczną przemywa wodą. Przemyty roztwór polimeru miesza się z 2 kg benzyny ekstrakcyjnej i 8 kg acetonu. Mieszaninę pozostawia się następnie do rozwarstwienia. Warstwę dolną, zawierającą poza polimerem od 10 — 20% mieszaniny chlorku metylenu, benzyny i acetonu, oddziela się od warstwy górnej, będącej mieszaniną chlorku metylenu, benzyny i acetonu zawierającą ponadto te zanieczyszczenia polimeru, które rozpuszczają się w wymienionej mieszaninie rozpuszczalników, następnie odpędza się z warstwy dolnej lotne składniki z parą wodną, a wytrącony polimer odwirowuje od nadmiaru wody i suszy w zwykły sposób. Otrzymany produkt wykazuje po 60 minutach ogrzewania w powietrzu w temperaturze $270^{\circ}C$ spadek średniego ciężaru cząsteczkowego nie większy niż 10%, a zabarwienie najwyżej żółtawe.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania polimeru nadającego się do przetwórstwa przez wtryskiwanie i wytłaczanie oraz do lania folii z roztworu, za po-

mocą fosgenowania wodnego alkalicznego roztworu dwufenylolopropanu w obecności rozpuszczalnika, zwłaszcza chlorowcopochodnej węglowodoru alifatycznego, przy czym reakcję polikondensacji prowadzi się dwustadiowo, tak że w pierwszym stadium na wodny roztwór technicznego dwufenylolopropanu działa się fosgenem w obecności $NaOH$, następnie otrzymany w postaci roztworu w chlorowcopochodnej węglowodoru alifatycznego polimer oddziela się od warstwy wodnej, przeprowadza drugie stadium procesu, a otrzymany wysokocząsteczkowy poliester przemywa rozcieńczonym kwasem, wodą oraz rozpuszczalnikiem nie mieszającym się z użytym do reakcji chlorowcowęglowodorem alifatycznym, znamieny tym, że pierwsze stadium procesu prowadzi się w obecności takiego nadmiaru $NaOH$, aby po wprowadzeniu całej ilości fosgenu mieszanina poreakcyjna zawierała jeszcze co najmniej 0,1% wolnego $NaOH$ w celu utrzymania w stanie rozpuszczonym zanieczyszczeń towarzyszących użytemu dwufenylolopropanowi, a po oddzieleniu alkalicznej warstwy wodnej polimer przemywa się rozcieńczonym ługiem sodowym przed drugim stadium polikondensacji i wprowadza się do polimeru w postaci alkalicznego roztworu dodatkową ilość dwufenylolopropanu wynoszącą 5 — 10% ilości dwufenylolopropanu użytego w pierwszym stadium.

Instytut Tworzyw Sztucznych