

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

110190

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Int. Cl².

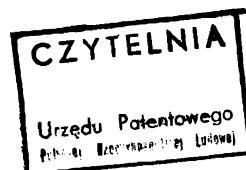
C08G 75/24.

Zgłoszono: 28.09.78 (P. 209976)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.08.79

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1981



Twórcy wynalazku: Mieczysław Podgórski, Wawrzyniec Podkościelny,
Henryka Maziarczyk, Ewa Smulkowska, Władysław Charmas

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

Sposób otrzymywania nowych polisulfonianów

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych polisulfonianów o wzorze ogólnym 1, w którym symbol A oznacza wiązanie pojedyncze, atomy lub grupy atomów takie jak: $-O-$, $-S-$, $-CH_2-$, $-SO_2-$, $-CO-$ i $-CH_2-CH_2-$, symbol B oznacza rodnik dwufenylový o wzorze ogólnym 2 lub rodnik dwufenylový o wzorze ogólnym 3. Z literatury na przykład z opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nry 3236809 i 33622914 oraz Wielkiej Brytanii nr 1011202 znane są polisulfoniany będące produktem polikondensacji 2,2'-dwo-/4-hydroksyfenylo/-propanu lub 4,4'-dwohydroksydwufenylo/-tlenku z dość licznymi dwusulfochlorokami.

W dotychczasowych sposobach, proces polikondensacji prowadzi się w układzie dwufazowym, składającym się z fazy wodnej i fazy organicznej w obecności chloroku trójmetylobenzyloamoniowego jako katalizatora. Proces przebiega w temperaturze pokojowej po zmieszaniu soli sodowej lub potasowej dwufenoli z odpowiednimi dwusulfochlorokami rozpuszczonymi w obojętnym rozpuszczalniku organicznym. Jako rozpuszczalniki obojętne, stosuje się, najczęściej chlorek metylenu, chlorek etylenu, chloroform, czterochlorek węgla, czterochloroetan, o-dwuchlorobenzen.

Będące przedmiotem wynalazku polisulfoniany o wzorze ogólnym 1, w którym symbole A i B mają wyżej podane znaczenie: odznaczające się bardzo dobrą odpornością termiczną i chemiczną oraz dobrymi własnościami elektrycznymi i adhezją, otrzymuje się przez polikondensację 1,1-dwo-/4-hydroksyfenylo/-cykloheksanu lub 4,4'-/2-norbornano/-dwufenolu, których rodniki dwufenolowe przedstawione są wzorami ogólnymi 2 i 3 z dwusulfochlorokami o wzorze ogólnym 4.

Otrzymywanie polisulfonianów według wynalazku polega na polikondensacji wyżej wymienionych produktów wyjściowych na granicy rozdziału faz w układzie dwufazowym, złożonym z fazy organicznej i fazy wodnej w temperaturze 5–50°C, najlepiej 15–30°C w obecności wodorotlenków lub węglanów metali alkalicznych stosowanych w stechiometrycznie niezbędnych ilościach lub przy niewielkim ich nadmiarze jako akceptorów chlorowodoru, przy dodatku emulgatora i katalizatora lub bez ich użycia oraz przy energicznym mieszaniu, korzystnie również przy niewielkim nadmiarze dwusulfochloroku. Polikondensację w sposobie otrzymywania polisulfonianów

według wynalazku przeprowadza się przez zawieszenie dwufenolu w wodzie, dodanie teoretycznie niezbędnego lub niewielkiego nadmiaru wodorotlenku sodu, wprowadzenie katalizatora i ewentualnie emulgatora, a następnie po dokładnym wymieszaniu przez wkraplanie roztworu dwusulfochlorku w czasie 10–50 minut, najlepiej 30–45 minut podczas energicznego mieszania.

Następnie mieszaninę poreakcyjną celem wydzielenia polisulfonianów przelewa się do alkoholu, najkorzystniej izopropanolu, wydzielony produkt oddziela od cieczy przez dekantację, przemywa niższym alkoholem najlepiej metanolem, wodą i jeszcze raz metanolem, a następnie suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze około 80°C. Jako rozpuszczalniki organiczne mogą być używane halogenki alkilowe takie jak czterochlorek węgla, chloroform, chlorek metylenu, chlorek etylenu, czterochloroetan, chlorobenzen, i dwuchlorobenzeny. W metodzie według wynalazku substraty należy użyć w takich ilościach aby na 1 mol dwufenolu przypadły 1,8–3 mole wodorotlenku lub węglanu alkalicznego najlepiej 2 i 1–1,5 mola dwusulfochlorku w przypadku stosowania emulgatora używa się alkilosulfonian w ilości najlepiej 2% wagowych w stosunku do dwufenolu, zaś jako katalizator sól amoniową, korzystnie chlorek trójetylobenzyloamoniowy w ilości 1–3% wagowych w stosunku do dwufenolu.

Uzyskane sposobem według wynalazku związki odznaczają się dużą termoodpornością, bardzo dobrą stabilnością chemiczną i dobrymi właściwościami elektrycznymi. Związki te są odporne na działanie kwasów, zasad i olejów, a jednocześnie rozpuszczają się w chlorowanych węglowodorach alifatycznych, co pozwala na formowanie włókien lub wylewanie folii. Ponadto nadają się do formowania konwencjonalnymi technikami obróbki plastycznej, takimi jak prasowanie, wytłaczanie itp. Ze względu na dobre właściwości adhezyjne mogą być stosowane jako spoiwa powłok ochronnych.

Sposób otrzymywania polisulfonianów jest dalej szczegółowo wyjaśniony na przykładach.

Przykład I. Do 5,36 g (0,02 mola) 1,1-dwu-/p-hydroksyfenylo-/cykloheksanu o temperaturze topnienia 186–187°C dodano 1,6 g (0,04 mola) wodorotlenku sodu w 75 ml wody i 0,05 g chlorku trójetylobenzyloamoniowego. Następnie przy energicznym mieszanii wkroplono w temperaturze pokojowej w ciągu 40 minut roztwór 7,34 g (0,02 mola) 4,4'-dwufenyloeterodwusulfochlorku w 75 ml chlorku metylenu. W miarę dodawania dwusulfochlorku temperatura masy reakcyjnej nieznacznie wzrastała od początkowej 22°C do 26°C. Po wprowadzeniu całej ilości 4,4'-dwufenyloeterodwusulfochlorku mieszaninę reakcyjną utrzymywano w temperaturze pokojowej przy ciągłym mieszanii 1 godzinę. Następnie zawartość kolby wiano do 150 ml izopropanolu. Wydzielony stały produkt reakcji przemyto metanolem (3x100 ml) następnie wodą (3x100 ml) i jeszcze raz metanolem, i wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 80°C do stałej wagi. Otrzymano 8,5 g polisulfonianu, co stanowi 71% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 187–240°C. Lepkość zredukowana (η zredu.) 0,5% roztworu polisulfonianu w 1,1,2,2-czterochloroetanie oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 0,2. Z przeprowadzonych badań derywograficznych wynika, że początek rozkładu następuje w temperaturze 290°C.

Przykład II. Reakcję polikondensacji i wyodrębnienie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie I, z wyjątkiem wydłużenia czasu trwania reakcji po wprowadzeniu dwusulfochlorku do 1,5 godziny. Otrzymano 8,5 g polisulfonianu co stanowi 71% wydajności teoretycznej, o temperaturze topnienia 245–295°C. Lepkość zredukowana (η zredu.) 0,5% roztworu polisulfonianu w 1,1,2,2-czterochloroetanie oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 0,22. Z przeprowadzonych badań derywograficznych wynika, że początek rozkładu następuje w temperaturze 320°C.

Przykład III. Reakcję polikondensacji i wyodrębnienie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie I, z wyjątkiem wydłużenia czasu trwania reakcji po wprowadzeniu dwusulfochlorku do 2 godzin. Otrzymano 10 g polisulfonianu co stanowi 83,5% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia 260–300°C. Lepkość zredukowana (η zredu.) 0,5% roztworu polisulfonianu w 1,1,2,2-czterochloroetanie oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 0,23. Z przeprowadzonych badań derywograficznych wynika, że początek rozkładu następuje w temperaturze 320°C.

Przykład IV. Reakcję polikondensacji i wyodrębnienie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie I, z wyjątkiem wydłużenia czasu trwania reakcji po wprowadzeniu dwusulfochlorku do 2,5 godziny. Otrzymano 9 g polisulfonianu co stanowi 75,1% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia 270–290°C. Lepkość zredukowana (η zredu.) 0,5% roztworu polisulfonianu w 1,1,2,2-czterochloroetanie oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 0,22. Z przeprowadzonych badań derywograficznych wynika, że początek rozkładu następuje w temperaturze 300°C.

Przykład V. Reakcję polikondensacji i wyodrębnienie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie I, z wyjątkiem użycia w miejsce wodorotlenku sodu jako akceptora chlorowodoru wodorotlenku potasu. Otrzymano 7,2 g polisulfonianu, co stanowi 62,7% wydajności

teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 165–195°C. Lepkość zredukowana (η zred.) 0,5% roztworu polisulfonianu w 1,1,2,2-czterochloroetanie oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 0,1.

Przykład VI. Reakcję polikondensacji i wyodrębnienie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie I, z wyjątkiem użycia do rozpuszczenia dwusulfochloru chlorku etylenu w miejsce chlorku metylenu. Otrzymano 8,5 g polisulfonianu co stanowi 71% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 190–220°C. Lepkość zredukowana (η zred.) 0,5% roztworu polisulfonianu w 1,1,2,2-czterochloroetanie oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 0,17.

Przykład VII. Do 5,36 g (0,02 mola) 1,1-dwu-/p-hydroksyfenylo-/cykloheksanu o temperaturze topnienia 186–187°C dodano 1,6 g (0,04 mola) wodorotlenku sodu w 75 ml wody i 0,05 g chlorku trójetylobenzyloamoniowego. Następnie przy energicznym mieszaniu wkropiono w temperaturze pokojowej roztwór 7,3 g (0,02 mola) 4,4'-dwufenylometanodwusulfochloru w 75 ml chlorku metylenu. W miarę dodawania dwusulfochloru temperatura masy reakcyjnej nieznacznie wzrastała od początkowej 23°C do 26°C. Po wprowadzeniu całej ilości 4,4'-dwufenylometanodwusulfochloru mieszaninę reakcyjną utrzymywano w temperaturze pokojowej przy ciągłym mieszaniu 1 godzinę. Następnie zawartość kolby wiano do 150 ml izopropanolu. Wydzielony stały produkt reakcji przemyto metanolem (3x100 ml) następnie wodą (3x100 ml) i jeszcze raz metanolem (100 ml) i wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 80°C do stałej wagi. Otrzymano 8,5 g polisulfonianu, co stanowi 71,2% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 135–170°C. Lepkość zredukowana (η zred.) 0,5% roztworu polisulfonianu w 1,1,2,2-czterochloroetanie oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 0,12.

Przykład VIII. Reakcję polikondensacji i wydzielenie produktu prowadzono w warunkach i przy użyciu tej samej ilości reagentów jak w przykładzie VII, z wyjątkiem wydłużenia czasu reakcji po wprowadzeniu dwusulfochloru do 1,5 godziny. Otrzymano 8,5 g polisulfonianu, co stanowi 71,2% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 252–305°C. Lepkość zredukowana (η zred.) 0,5% roztworu polisulfonianu w 1,1,2,2-czterochloroetanie oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 0,3.

Przykład IX. Do 5,6 g (0,02 mola) 4,4'-/2-norbornano-/dwufenolu dodano 3,2 g (0,08 mola) wodorotlenku sodu w 75 ml wody i 0,05 g chlorku trójetylobenzyloamoniowego. Następnie przy energicznym mieszaniu wkropiono w temperaturze pokojowej w ciągu 40 minut roztwór 7,34 g (0,02 mola) 4,4'-dwufenyloeterodwusulfochloru w 30 ml chlorku etylenu. W miarę dodawania dwusulfochloru temperatura masy reakcyjnej nieznacznie wzrastała od początkowej 24°C do 29°C. Po wprowadzeniu całej ilości 4,4'-dwufenyloeterodwusulfochloru mieszaninę reakcyjną utrzymywano w temperaturze pokojowej przy ciągłym mieszaniu 1 godzinę. Następnie zawartość kolby wiano do 150 ml izopropanolu. Wydzielony stały produkt reakcji przemyto metanolem (3x100 ml) następnie wodą (3x100 ml) i jeszcze raz metanolem (100 ml) i wysuszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 80°C do stałej wagi. Otrzymano 9 g polisulfonianu, co stanowi 73,7% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 283–287°C. Lepkość zredukowana (η zred.) 0,5% roztworu polisulfonianu w 1,1,2,2-czterochloroetanie oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 0,73.

Przykład X. Do 5,6 g (0,02 mola) 4,4'-/2-norbornano-/dwufenolu dodano 1,6 g (0,04 mola) wodorotlenku sodu w 35 ml wody i 0,05 g chlorku trójetylobenzyloamoniowego. Następnie przy energicznym mieszaniu wkropiono w temperaturze pokojowej w ciągu 40 minut roztwór 7,3 g (0,02 mola) 4,4'-dwufenylometanodwusulfochloru w 30 ml chlorku metylenu. W miarę dodawania dwusulfochloru temperatura masy reakcyjnej nieznacznie wzrastała od początkowej 24°C do 29°C. Po wprowadzeniu całej ilości 4,4'-dwufenylometanodwusulfochloru mieszaninę reakcyjną utrzymywano w temperaturze pokojowej przy ciągłym mieszaniu 1 godzinę. Następnie produkt reakcji wydzielono w warunkach podanych w przykładzie IX. Otrzymano 9,5 g polisulfonianu co stanowi 77,7% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia 245–280°C. Lepkość zredukowana (η zred.) 0,5% roztworu polisulfonianu w 1,1,2,2-czterochloroetanie oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 0,94.

Zastrzeżenia patentowe

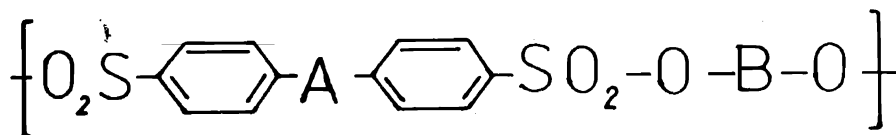
1. Sposób otrzymywania nowych polisulfonianów o wzorze ogólnym 1, w którym symbol A oznacza wiązanie pojedyncze, atomy lub grupy atomów takie jak $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$ i $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, symbol B oznacza dwurodnik dwufenylowy o wzorze ogólnym 2 lub dwurodnik dwufenylowy o wzorze ogólnym 3, z n a m i e n n y t y m, że 1,1-dwu-/4-hydroksyfenylo-/cykloheksan lub 4,4'-/2-norbornano-/dwufenol, których rodniki dwufenylowe przedstawione są wzorami ogólnymi 2 i 3 polikondensuje się z dwusulfochlorami o wzorze ogólnym 4, w którym symbol A ma wyżej podane znaczenie, przy czym proces polikondensacji prowadzi się w układzie dwufazowym, złożonym z fazy organicznej i fazy wodnej w temperaturze 5–50°C, w obecności wo-

dorotlenków lub węglanów metali alkalicznych jako akceptorów chlorowodoru przy dodatku emulgatora i katalizatora lub bez ich użycia stosując na 1 mola dwufenolu 1,8–3 mole wodorotlenku lub węglanu alkalicznego, 1–1,5-dwusulfochlorku po czym uzyskaną mieszaninę poreakcyjną przenosi się do alkoholu, korzystnie izopropanolu, wyodrębnia się wydzielony polisulfonian i oczyszcza najlepiej przez kilkakrotne przemycie metanolem, wodą i wysuszenie.

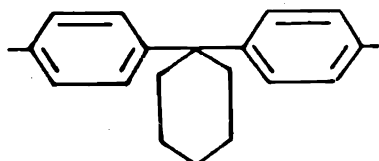
2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako rozpuszczalniki organiczne stosuje się halogenki alkilowe takie jak czterochlorek węgla, chloroform, chlorek metylenu, chlorek etylenu, czterochloroetan, chlorobenzen i dwuchlorobenzeny.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako emulgatora stosuje się alkilosulfonian w ilości około 2% wagowych w stosunku do dwufenolu.

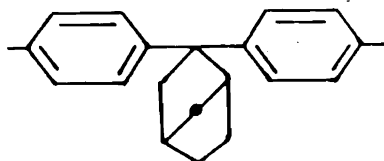
4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako katalizator stosuje się sól amoniową, korzystnie chlorek trójetylobenzyloamoniowy w ilości 1–3% wagowych w stosunku do dwufenolu.



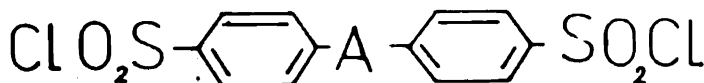
WZÓR 1



WZÓR 2



WZÓR 3



WZÓR 4