

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

110187

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.09.78 (P. 209978)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.08.79

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1981

Int. Cl².

C08G 75/24

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Mieczysław Podgórski, Wawrzyniec Podkościelny

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 symbole A oznaczają 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 rodnik dwufenolowy o wzorze ogólnym 2, w którym symbol X oznacza Br, Cl.

Polisulfoniany znane są między innymi z opisu patentowego Wielkiej Brytanii 1.011.202 i z opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3236809 i 3362914. Są to związki otrzymywane przez polikondensację 2,2'-dwu/4-hydroksyfenylo/-propanu lub 4,4'-dwydroksydwufenylootlenku z dość licznymi dwusolfochlorkami.

Polikondensację wymienionych związków prowadzi się na drodze w układzie dwufazowym, złożonym z fazy organicznej i fazy wodnej w obecności chlorku trójmetylobenzyloamonowego jako katalizatora. Jako rozpuszczalniki organiczne, w znanych sposobach stosowano najczęściej chlorek metylenu, chlorek etylenu, chloroform, czterochlorek węgla, czterochloroetan i o-dwuchlorobenzen.

Polisulfoniany o wzorze ogólnym 1, w którym symbole A i B mają wyżej podane znaczenie odznaczające się bardzo dobrą odpornością termiczną i chemiczną otrzymuje się według wynalazku, przez polikondensację 1,1-dwu-/2,6-dwubromo-p-hydroksyfenylo/-cykloheksanu, w którym dwurodnik fenolowy określony jest wzorem 2 z dwusulfochlorkami o wzorze ogólnym 3, w którym symbole A ma wyżej podane znaczenie.

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 stechiometrycznych 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 dwusulfochlorku. 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 emulgato-

ra, a następnie po dokładnym wymieszaniu 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 się od cieczy przez dekantację, przemywa alkoholem, najlepiej metanolem, wodą i jeszcze raz alkoholem, 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 przypadały 1,8–3 moli 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 trójetylobenzylamoniiowy w ilości 1–3% wagowych w stosunku do dwufenolu.

Sposób otrzymywania polisulfonianów jest dalej szczegółowo wyjaśniony na przykładach.

Przykład I. Do 11,8 g (0,02 mola) 1,1'-dwu/2,6-dwubromo-p-hydroksyfenylo/-cykloheksanu o temperaturze topnienia 152–157°C dodano 1,6 g (0,04 mola) wodorotlenku sodu w 50 ml wody i 0,1 g chlorku trójetylobenzylamoniiowego. Następnie przy energicznym mieszaniu wdroplono w temperaturze pokojowej w ciągu 40 minut roztwór 7,34 g (0,02 mola) 4,4'-dwufenyloeterodwusulfochlorku w 40 ml chlorku metylenu. W miarę dodawania dwusulfochlorku temperatura masy reakcyjnej nieznacznie wzrastała od początkowej 22°C do 25°C. Po wprowadzeniu całej ilości 4,4'-dwufenyloeterodwusulfochlorku 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 14,5 g polisulfonianu, co stanowi 78,7% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 205–220°C. Lepkość zredukowana (η zredu.) 1%-owego roztworu polisulfonianu w 1,1,2,2-czterochloroetanie oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 0,1.

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 18 g polisulfonianu co stanowi 97,7% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 285–295°C. Lepkość zredukowana (η zredu.) 1%-owego roztworu polisulfonianu w 1,1,2,2-czterochloroetanie oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 0,34.

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 14,5 g polisulfonianu co stanowi 78,7% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia 270–295°C. Lepkość zredukowana (η zredu.) 1%-owego roztworu polisulfonianu w 1,1,2,2-czterochloroetanie oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 0,27.

Przykład IV. Reakcję polikondensacji i wyodrębnienie produktu reakcji 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 17 g polisulfonianu co stanowi 92,3% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 280–295°C. Lepkość zredukowana (η zredu.) 1%-owego roztworu polisulfonianu w 1,1,2,2-czterochloroetanie oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 0,96. Z przeprowadzonych badań derywatograficznych wynika, że początek rozkładu następuje w temperaturze 290°C.

Przykład V. 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 3 godzin. Otrzymano 16 g polisulfonianu co stanowi 86,9% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia w zakresie 265–280°C. Lepkość zredukowana (η zredu.) 1%-owego roztworu polisulfonianu w 1,1,2,2-czterochloroetanie oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 0,23.

Przykład VI. 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 3,5 godziny. Otrzymano 16 g polisulfonianu co stanowi 86,9% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia 265–280°C. Lepkość zredukowana (η zredu.) 1%-owego roztworu polisulfonianu w 1,1,2,2-czterochloroetanie oznaczona w temperaturze 25°C wynosi 0,2.

Zastrzeżenia patentowe

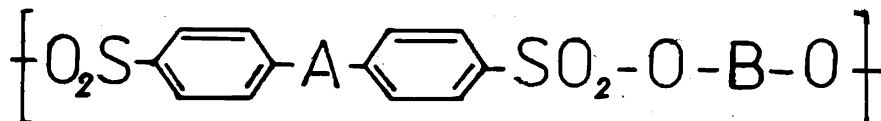
1. Sposób otrzymywania nowych polisulfonianów o wzorze ogólnym 1, w którym symbol A oznacza wiązanie pojedyncze, atomy lub grupy atomów takie jak –O–, –S–, –CH₂–, –SO₂–, –CO– i –CH₂–CH₂–; symbol

B oznacza rodnik dwufenolowy o wzorze ogólnym 2, w którym symbol X oznacza Br, Cl, z n a m i e n n y t y m, że 1,1-dwu-/2,6-dwubromo-p-hydroksyfenylo/-cykloheksan, którego dwurodnik fenolowy określa wzór ogólny 2, polikondensuje się z dwusulfochlorkami o wzorze ogólnym 3, w którym symbol A ma wyżej podane znaczenie, przy czym proces polikondensacji prowadzi się 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 jako akceptorów chlorowodoru, przy dodatku emulgatora i katalizatora lub bez ich użycia oraz przy energicznym mieszaniu, stosując na 1 mol dwufenolu 1,8–3 moli wodorotlenku lub węglanu alkalicznego, 1–1,5 mola dwusulfochlorku.

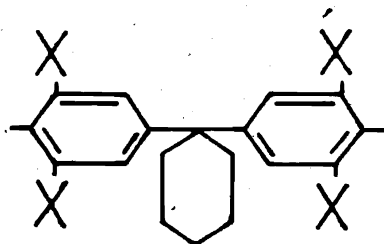
2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako rozpuszczalniki organiczne stosuje się halo-genki alkilowe jak czterochlorek węgla, chloroform, chlorek metylenu, chlorek etylenu, czterochloroetan, chloro-benzen i dwuchlorobenzeny.

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

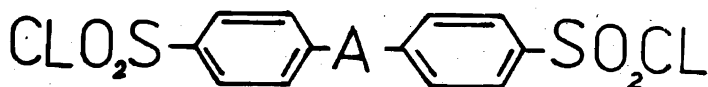
4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako emulgatora używa się alkilosulfonian w ilości korzystnie 2% wagowych w stosunku do dwufenolu.



WZÓR 4



WZÓR 2



WZÓR 3