



(12)

BREVET DE INVENȚIE

**Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării**

(21) Nr. cerere: **148950**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **16.12.1991**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate:

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.12.1998 BOPI nr. **12/1998**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
EP 0341473; 0264499

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: **INSTITUTUL DE CHIMIE MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI", IAȘI, RO;**

(73) Titular: **INSTITUTUL DE CHIMIE MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI", IAȘI, RO;**

(72) Inventatori: **BUTUC ELENA, IAȘI, RO; MELNIC EMILIA, IAȘI, RO;**

(74) Mandatar:

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A POLISULFONELOR AROMATICE ÎN SOLUȚIE**

(57) **Rezumat:** Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a polisulfonelor aromatice în soluție, procedeu care constă în două faze: în prima fază are loc anhidrizarea azeotropă a solventului, iar în a doua are loc

policondensarea propriu-zisă dintre bisfenol A și 4,4'-diclordinifenilsulfonă în 2 trepte de temperatură. Produsul obținut este folosit la fabricarea membranelor tehnologice.

Revendicări: 1
Figuri: 1

RO 113993 B1



Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a polisulfonelor aromatice, în soluție, utilizate la fabricarea membranelor tehnologice.

Polisulfonele aromatice, având proprietăți : fizice chimice, electrice, termice, de înaltă performanță, sunt utilizate în industria electronică, electrotehnică, aeronautică, cât și pentru obținerea membranelor tehnologice.

Procedeele cunoscute, de obținere a polisulfonelor aromatice, constau în policondensarea în mediul inert (azot, argon) a unui bisfenol cu o cantitate echimolară de dihalogenură aromatică, ce conține grupe $-SO_2-$, utilizând ca mediu de reacție un solvent aprotic dipolar, dimetilsulfoxid (DMSO), N-metil pirolidonă (NMP), dimetil acetamidă (DMAc), dimetilformamidă (DMF) și un agent azeotropic, clor benzen (PhCl), toluen, în prezența unui agent alcalin, NaOH (KOH), K_2CO_3 , toluen, în prezența unui agent alcalin, NaOH (KOH), K_2CO_3 anhidru etc.

Procedeul general de separare a polimerului solid din soluție constă din coagularea (precipitare) cu nesolvent, de exemplu : tratarea soluției cu un exces de un lichid care este nesolvent pentru polimer (apă, metanol, etanol) dar care este miscibil cu solventul în care s-a efectuat policondensarea.

Separarea polimerului din soluție (coagularea) și apoi uscarea lui la temperatură înaltă și la vid, mărește mult prețul de cost al produsului chimic și complică procedeul de lucru.

Astfel, în **EP 0341473**, este descris un procedeu de sulfonare a polieter sulfonelor aromatice cu ajutorul trioxidului de sulf, într-un solvent cum ar fi acidul sulfuric concentrat. Produsul obținut este folosit la fabricarea membranelor.

În **EP 0264499** este prezentat un procedeu de preparare a rășinilor polieter arilsulfonelor care sunt folosite la prepararea membranelor.

Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, este de a stabili condițiile optime de reacție pentru obținerea polisulfonei cu greutate moleculară înaltă, adecvată pentru membrane tehnologice.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că decurge în două faze : în prima are loc

anhidrizarea azeotropă a solventului la temperatura de 114 ... 145°C, cu eliminarea urmelor de apă din sulfoxid, a doua constând din policondensarea bisfenolului A cu 4,4'-diclordinfenilsulfonă în 2 trepte de temperatură la 140 ... 150°C pentru eliminarea treptată a PhCl, și în a doua treaptă la 160 ... 165°C, astfel încât în final reacția se desfășoară într-un amestec de dimetil sulfoxid și clorbenzen, obținându-se o soluție viscoasă de polisulfonă care se răcește la temperatura camerei, se diluează cu clorură de metilen și dimetilsulfoxid, se filtrează iar filtratul se încălzește sub agitare continuă la temperatura de 40 ... 135°C obținându-se soluția de polisulfonă de concentrație 10 ... 15 % în dimetilsulfoxid care este utilizată direct la fabricarea membranelor tehnologice.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje :

- permite utilizarea polisulfonei ca atare, sub formă de soluție așa cum rezultă din sinteză ;

- se simplifică procedeul de lucru prin suprimarea fazelor de coagulare (precipitare) și uscare a polimerului ;

- se recuperează integral cantitatea de PhCl și CH_2Cl_2 ;

- prin acest procedeu nu rezultă ape reziduale.

În continuare, se prezintă un exemplu de realizare a procedeuului conform invenției

Într-un balon de reacție de 2 l, cu 5 găuri, prevăzut cu agitator, termometru, tub pentru introducerea azotului, o coloană de fracționare Vigreux (lungimea = 35 cm) în legătură cu un separator de apă Dean-Stark și condensator vertical (lungimea = 55 cm), vas de colectare a distilatului (PhCl + apă) (Fig.1), baie de ulei, se introduc 136,98 g bisfenol A (0,60 moli), 600 ml DMSO și 400 ml PhCl.

Amestecul de reacție se agită și se încălzește sub atmosferă de azot, la temperatura de 114 ... 145°C, distilându-se PhCl (100 ml) și urmele de apă existente în solventul aprotic dipolar (DMSO) (timp de 1 h). În acest timp, are loc și purjarea reactorului cu azot (eliminarea oxigenului din sistem).

Apoi, amestecul de reacție se răcește la 110°C (în timp de 30 min), adăugându-se 104,52 g carbonat de potasiu

anhidru (0,60 moli + 26 % exces).

Se ridică temperatura la 140 ... 150°C pentru a distila apa ce rezultă din reacție ca azeotrop cu PhCl (PhCl + apă = 212 ml) (timp de 2 h). Astfel, se formează *in situ* bisfenolatul alcalin. Apoi, se răcește amestecul de reacție la 130°C (timp de 30 min) și se adaugă un amestec nesolvit format din 172,32 g 4,4'-diclorfenilsulfonă (0,60 moli) și 200 ml PhCl.

Apoi, policondensarea se conduce în 2 stadii de temperatură :

a) 140 ... 150°C (timp de 4 h) pentru a elimina treptat PhCl (200 ml)

b) 160 ... 165°C (timp de 12 h) pentru ca în final reacția să aibă loc într-un amestec de DMSO (600 ml) + PhCl (100 ml).

Total timp reacție = 20 h.

Soluția vâscoasă de polimer se răcește la temperatura camerei. Se obțin 964 g soluție de polimer (aproximativ 1 l), ce conține 264 g polisulfonă (randament = 100 %); viscozitatea redusă (BV) = 0,55 dl/g (0,2 g/100 ml, CHCl₃, 25°C); (M_n = 42.000; Greutate moleculară medie).

Apoi, urmează prelucrarea soluției vâscoase de polimer în vederea eliminării sărurilor (KCl + K₂CO₃ exces) și ajustarea la concentrația optimă pentru obținerea membranelor.

În acest scop, se adaugă 896 ml DMSO și 516 ml clorură de metilen.

Amestecul se filtrează , iar filtratul se încălzește sub agitare continuă la temperatura de 40 ... 135°C pentru a distila PhCl + CH₂Cl₂, obținându-se în final 1760

ml soluție de polimer cu concentrația de 15 % în DMSO și care este utilizată pentru prepararea membranelor tehnologice.

Se recuperează : 100 ml PhCl și 516 ml CH₂Cl₂ (cantitatea integrală)

Revendicare

Procedeu de obținere a polisulfonelor aromatice, în soluție, prin policondensarea bisfenolului A cu 4,4'-diclorfenilsulfona, la temperatură, în mediu de solvent aprotic dipolar, cum ar fi dimetilsulfoxid, cu un agent azeotropic cum ar fi clorbenzen, **caracterizat prin aceea că** decurge în două faze : în prima, are loc anhidrizarea azeotropă a solventului la temperatura de 114 ... 145°C, cu eliminarea urmelor de apă din sulfoxid, a doua constând din policondensarea bisfenolului A cu 4,4'-diclorfenilsulfonă în 2 trepte de temperatură la 140 ... 150°C pentru eliminarea treptată a PhCl, și a doua treaptă la 160 ... 165°C, astfel încât în final, reacția se desfășoară într-un amestec de dimetil sulfoxid și clorbenzen, obținându-se o soluție vâscoasă de polisulfonă care se răcește la temperatura camerei, se diluează cu clorură de metilen și dimetilsulfoxid, se filtrează iar filtratul se încălzește sub agitare continuă, la temperatura de 40 ... 135°C, obținându-se soluția de polisulfonă de concentrație 10 ... 15 % în dimetilsulfoxid, care este utilizată direct la fabricarea membranelor tehnologice.

Presedintele comisiei de examinare : **ing. Marin Elena**

Examinator : **ing. Corina Pușcaș**

