

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 101336

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

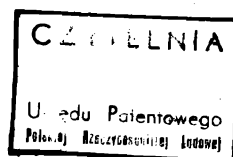
Zgłoszono: 30.12.75 (P. 186163)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.07.77

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1979

Int. Cl². C08G 63/68



Twórcy wynalazku: Zbigniew Brzozowski, Jędrzej Kiełkiewicz, Krystyna Bukat

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania elektretowych poliarylanów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania poliarylanów zdolnych do trwałego zatrzymywania ładunków elektrycznych. Poliarylany takie nadają się do stosowania w przemyśle elektronicznym, np. jako membrany, przekładki do mikrofonów itp.

Spośród wielu sposobów wytwarzania poliarylanów najszersze zastosowanie uzyskały sposoby wymiany estrowej oraz sposoby polegające na reakcji chlorobezwodników kwasów dwukarboksylowych z dwufenolami, zwłaszcza prowadzone na granicy faz. Sposoby te stosuje się do wytwarzania poliarylanów do wtrysku i do otrzymywania folii, w skali przemysłowej.

Polikondensacja międzyfazowa opiera się na reakcji benzoilowania Schotten-Baumana zachodzącej między aminami lub fenolami z chlorkiem benzoilu w środowisku wodnych roztworów alkaliów. Reakcja zachodzi w środowisku niejednorodnym, na granicy dwóch nie mieszających się ze sobą roztworów, zawierających rozpuszczone substraty. Podczas wytwarzania poliarylanów reakcja między chlorkiem kwasowym i bisfenolem przebiega na granicy rozdziału dwóch faz, która powstaje przy zmieszaniu roztworu chlorku kwasowego w rozpuszczalniku organicznym z zasadowym, wodnym roztworem bisfenolu. Reakcja przebiega pod ciśnieniem atmosferycznym, w niskiej, najczęściej pokojowej temperaturze, w bardzo krótkim czasie. Charakterystyczną cechą tej reakcji jest jej nierównowagowy charakter, a zatem nieodwracalność, w przeciwieństwie do wysokotemperaturowej polikondensacji w rozpuszczalniku.

Reakcja na granicy faz może być prowadzona przy mieszaniu obu faz lub tylko przez zlanie obu roztworów do jednego reaktora.

Powstający polimer może rozpuszczać się względnie ulegać spęczeniu w fazie organicznej lub też tworzyć nową fazę. Roztwór polimeru zakwasza się, przemywa, a następnie wyodrębnia się z niego poliarylan przez odparowanie rozpuszczalnika lub przez wytrącenie nierozpuszczalnikiem. Uzyskuje się produkt w postaci granulek lub proszku o małym ciężarze nasypowym.

Zalety metody prowadzenia reakcji na granicy faz w niskiej temperaturze, przy ciśnieniu atmosferycznym i w krótkim czasie są oczywiste w porównaniu z polikondensacją prowadzoną w rozpuszczalniku lub w stopie. Tylko tą metodą można otrzymać polimery z substratów nieodpornych termicznie, a także zawierających ugrupowania zdolne do reakcji (np. podwójne wiązania), reaktywne grupy funkcyjne, które mogłyby w innych, ostrzejszych warunkach wchodzić w reakcje chemiczne. Sposobem tym można otrzymać poliarylany o wysokiej średniej masie cząsteczkowej, dochodzącej w szczególnych przypadkach nawet do 275 000. Kolejną zaletą jest mniejsza wrażliwość na odchyłki ściśle równomolowych stosunków bisfenolowych i chlorobezwodnikowych. Wadą natomiast jest konieczność wyodrębniania polimeru z roztworu i regeneracji znacznych objętości rozpuszczalników.

W tych sposobach przedstawionych między innymi w opisie patentowym nr 82268, stosowano jako bisfenole związki o wzorze ogólnym 2.

Dotychczas znane poliarylany, jakkolwiek wykazują pewne własności elektretowe, nie mają praktycznego znaczenia, ponieważ, aby nadać im efektywne i trwałe w czasie własności elektretowe, należy poddać je specjalnej obróbce, np. pobudzającemu działaniu strumienia elektronów.

Najczęściej jako tworzywa elektretowe stosuje się poliwęglany o strukturze policyklicznej lub polimery zawierające układ węgiel – chlorowec, np. polifluorek winylidenu.

Okazało się, że można otrzymać poliarylanowe tworzywa elektretowe, bez konieczności stosowania dodatkowych operacji nadających te własności, jeżeli w cząsteczce poliarylanów równocześnie występują ugrupowania zawierające nasycony, dwucykliczny pierścień węglowodorowy z jednym lub więcej mostkiem atomowym oraz ugrupowanie alifatyczne zawierające wiązanie węgiel – chlorowec, korzystnie ugrupowanie $C=CCl_2$, występujące między dwoma pierścieniami aromatycznymi.

Sposób wytwarzania elektretowych poliarylanów o wzorze ogólnym 1, w którym X oznacza atom wodoru, chlorowca lub grupę alkilową, R oznacza ugrupowanie $CH-CCl_3$ lub $C=CCl_2$, Z oznacza ugrupowanie norbornylowe, adamantylowe lub cyklopentadienowe, m i n mają wartość 100–1000, przez reakcję polikondensacji na granicy faz, polega na tym, że poddaje się reakcji mieszaninę policyklicznych związków bis-(hydroksyarylowych) i bis-(hydroksyarylo)-chlorowcoalkanów o wzorze ogólnym 2, w którym R i X mają wyżej podane znaczenie, pozostających w stosunku wagowym 20 : 100–100 : 1, z chlorkami tere- lub izoftaloilu lub ich mieszaniną i ewentualnie przetwarza się w folie lub powłoki.

Jako policykliczne związki bis-(hydroksyarylowe), stosuje się korzystnie pochodne norbornanowe, adamantanowe lub cyklopentadienowe. Jako bis-(hydroksyarylo)-chlorowcoalkany o wzorze ogólnym 2, w którym R i X mają wyżej podane znaczenie, stosuje się korzystnie 2,2-bis(4-hydroksyfenylo)-1,1-dwuchloroetylen, 2,2-bis(4-hydroksy-3,5-dwuchlorofenylo)-1,1-dwuchloroetylen, 2,2-bis(4-hydroksyfenylo)-1,1,1-trójkloroetylen lub 2,2-bis(4-hydroksynaftylo)-1,1-dwuchloroetylen. Jako chlorki kwasowe stosuje się chlorek tere- lub izoftaloilu lub ich mieszaninę. Stosunek policyklicznych bisfenoli do bis-(hydroksyarylo)-chloroalkanów wynosi 20 : 100–100 : 1.

W celu uzyskania wyższych ciężarów cząsteczkowych zarówno w reakcji na granicy faz jak i w rozpuszczalniku korzystne jest stosowanie jako katalizatorów IV-rzędowych soli amoniowych, np. chlorku trójetylobenzyloamoniowego, eterów koronowych itp.

W przypadku, gdy w łańcuchu polimeru występuje ugrupowanie dwuchloroetylenowe istnieje możliwość dodatkowego poprawienia trwałości ładunku elektrycznego w polimerze w czasie, jak również wytrzymałości mechanicznej i odporności chemicznej, przez termiczne kondycjonowanie wytworzonych z tych poliarylanów folii lub powłok, w temperaturze 120–300°C w czasie 1–10 godzin albo przez naświetlanie promieniami gamma, promieniami X lub promieniami ultrafioletowymi.

P r z y k ł a d I. W kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w mieszało, wkraplacz i termometr umieszcza się 9,7693 g (0,033 mola) 4,4'-(2-norbornano)-dwufenolu i 2,5180 g (0,009 mola) 2,2-bis(4-hydroksyfenylo)-1,1-dwuchloroetyleny, po czym wkrapla się 200 g wodnego, 2,5% roztworu wodorotlenku sodowego oraz dodaje 0,8736 g katalizatora, którym jest chlorek trójetylobenzyloamoniowy rozpuszczonego w 100 ml wody destylowanej. Do kolby, której zawartość miesza się intensywnie w temperaturze pokojowej wkrapla się w ciągu 30 minut roztwór 5,6684 g (0,028 mola) chlorku tereftaloilu i 2,8184 g (0,014 mola) chlorku izoftaloilu w 100 ml chlorku metylenu. Mieszaninę reakcyjną chłodzi się w łaźni wodnej, tak, aby temperatura układu nie przekraczała 20°C. Następnie roztwór w reaktorze miesza się jeszcze intensywnie przez dwie godziny. Po tym czasie dodaje się 400 ml chlorku metylenu, zakwasza roztwór 5% kwasem solnym do pH = 1 i miesza jeszcze przez pół godziny. Otrzymaną mieszaninę reakcyjną przenosi się do rozdzielacza i po rozdzieleniu faz oddziela warstwę dolną zawierającą polimer rozpuszczony w chlorku metylenu. Po kilkakrotnym przemyciu warstwy organicznej wodą destylowaną aż do uzyskania pH = 7, roztwór polimeru wlewa się wolno do 2000 ml energicznie mieszanego metanolu. Wytrącony biały, włóknisty osad odsąca się na lejku Schotta G-1 i przemywa

małymi porcjami metanolu do uzyskania obojętnego przesączu. Otrzymany z wydajnością 90% polimer suszy się przez 6 godzin w suszarce próżniowej w temperaturze 60°C, po czym rozpuszcza w chloroformie, a otrzymany roztwór wylewa na starannie wypoziomowaną płytę szklaną.

W celu uformowania folii odparowuje się rozpuszczalnik najpierw przez 2 godziny w temperaturze 60°C, a następnie przez 4 godziny w temperaturze 120°C. Otrzymuje się idealnie przezroczystą folię o grubości 25 μm . Folia posiada wytrzymałość na rozrywanie 700–800 kG/cm przy wydłużeniu względnym 10–15%. Jest ona bardzo dobrym dielektrykiem charakteryzującym się następującymi własnościami: wytrzymałość dielektryczna oznaczona wg PN-69/E-04405 200 kV/mm, oporność powierzchniowa oznaczona wg PN-61/E-04405 w temp. 20°C – $1,6 \cdot 10^{16}$ om, w temp. 100°C – $2,0 \cdot 10^{16}$ om, w temp. 150°C – $3,2 \cdot 10^{16}$ om, oporność właściwa skrośna oznaczona wg PN-61/E-04405 w temp. 20°C – $1,7 \cdot 10^{16}$ om cm, w temp. 100°C – $2,9 \cdot 10^{14}$ om cm, w temp. 150°C – $2,3 \cdot 10^{13}$ om cm, w temp. 200°C – $4,4 \cdot 10^{12}$ om cm, stała dielektryczna oznaczona wg PN-69/E-04405 dla częstotliwości 1 kHz w temp. 20°C – 3,34 w temp. 100°C – 3,23, w temp. 180°C – 2,79, w temp. 200°C – 2,61, współczynnik stratności dielektrycznej oznaczonej wg PN-69/E-004403 dla częstotliwości 1 kHz w temp. 20°C – 3,0, w temp. 100°C – 2,0, w temp. 150°C – 3,0, w temp. 180°C – 3,3.

P r z y k ł a d II. Postępuje się identycznie jak w przykładzie I, z tą jednak różnicą, że zamiast 2,5180 g 2,2-bis(4-hydroksyfenylo)-1,1-dwuchloroetyleny stosuje się 2,8584 g (0,09 mola) 2,2-bis(4-hydroksyfenylo)-1,1,1-trójkloroetanu. Otrzymuje się polimer z wydajnością 92%. Folia uformowana z roztworu polimeru w chloroformie posiada w zakresie temperatur 20–150°C własności mechaniczne i dielektryczne identyczne do folii, której sposób otrzymywania podano w przykładzie I.

P r z y k ł a d III. Postępuje się identycznie jak w przykładzie I, z tym, że zamiast 2,5180 g 2,2-bis(4-hydroksyfenylo)-1,1-dwuchloroetyleny stosuje się 3,7701 g 2,2-bis(4-hydroksy-3,5-dwuchlorofenylo)-1,1-dwuchloroetyleny. Otrzymuje się polimer poliarylanowy z wysoką wydajnością rzędu 96%. Folia poliarylanowa otrzymana w oparciu o ten polimer posiada b.dobre własności mechaniczne i dielektryczne w całym zakresie temperatur 20–200°C.

P r z y k ł a d IV. Postępuje się identycznie jak w przykładzie I, z tym, że zamiast 9,7693 g 4,4'-(2-norbornano)-dwufenolu stosuje się 13,8173 g 4,4'-(2-adamantano)-dwufenolu.

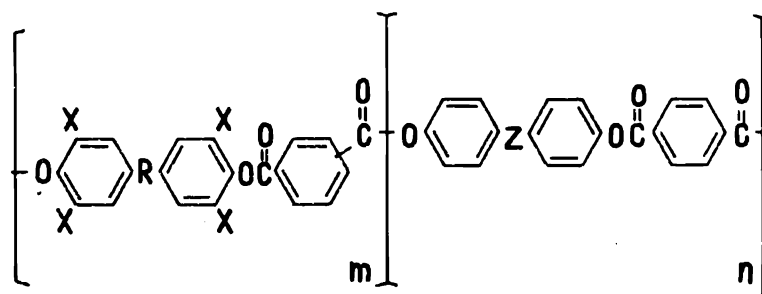
P r z y k ł a d V. Postępuje się identycznie jak w przykładzie I, z tym, że otrzymaną i uformowaną folię poddaje się dodatkowo termicznemu kondycjonowaniu w temperaturze 200°C przez 5 godzin. Folia taka posiada identyczne własności mechaniczne i dielektryczne jak folia otrzymana wg sposobu podanego w przykładzie I, z tym, że ulega zdecydowanej poprawie jej odporność chemiczna, a zwłaszcza odporność na działanie chlorowanych węglowodorów aromatycznych.

Zastrzeżenia patentowe

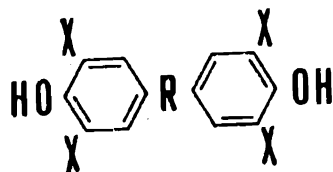
1. Sposób wytwarzania elektretowych poliarylanów o wzorze ogólnym 1, w którym X oznacza atom wodoru, chlorowca lub grupę alkilową, R oznacza ugrupowanie $\text{CH}-\text{CCl}_3$ lub $\text{C}=\text{CCl}_2$, Z oznacza ugrupowanie norbornylowe, adamantylowe lub cyklopentadienowe, m i n mają wartość 100–1000, przez reakcję polikondensacji na granicy faz, z n a m i e n n y t y m, że poddaje się reakcji mieszaninę policyklicznych związków bis-(hydroksyarylowych) i bis-(hydroksyarylo)chlorowcoalkanów o wzorze ogólnym 2, w którym R i X mają wyżej podane znaczenie, pozostających w stosunku wagowym 20 : 100–100 : 1, z chlorkami tere- lub izoftaloilu lub ich mieszaniną i ewentualnie przetwarza się w folie lub powłoki.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako policykliczne związki bis-(hydroksylowe) stosuje się pochodne norbornanowe, adamantanowe lub cyklopentadienowe.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że w przypadku stosowania bis-(hydroksyarylo)chlorowcoalkanów zawierających ugrupowanie $\text{C}=\text{CCl}_2$ po wytworzeniu z nich folii lub powłoki kondycjonuje się je termicznie w temperaturze 120–300°C przez 1–10 godzin albo naświetla promieniami gamma, promieniami X lub promieniami ultrafioletowymi.



WZÓR 1



WZÓR 2