



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu nr ———

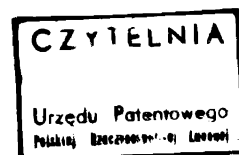
Zgłoszono: 85 08 16 (P. 255025)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 87 03 23

Opis patentowy opublikowano: 89 06 30

Int. Cl.⁴ C08G 75/24



Twórcy wynalazku: Zbigniew K. Brzozowski, Janusz Kaczorowski, Krystyna Wojnar

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania nowych ognioodpornych polisulfonianów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych ognioodpornych polisulfonianów o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 i R_2 oznacza grupę dichloroetylenową, etylenową, izopropylenową, karbonylową, sulfonową lub trichloroetylenową lub atom tlenu lub siarki, a X i Y oznacza atom wodoru, chlorowca, grupę alkilową lub alkoksylową.

Polisulfoniany te są związkami nowymi, nie opisanymi dotychczas w literaturze. Wykazują one wyjątkowo dużą odporność na działanie ognia, a poza tym charakteryzują się bardzo dobrą odpornością chemiczną i termiczną.

Z polskiego opisu patentowego nr 110 187 znana jest metoda otrzymywania polisulfonianów na drodze polikondensacji 1,1-dwu-/2,6-dwubromo-p-hydroksyfenylo/-cykloheksanu z dwusulfochlorkiem, a z polskiego opisu patentowego nr 135 639 sposób otrzymywania polisulfonianów przez polikondensację tej samej pochodnej cykloheksanu z benzeno-dwusulfochlorkiem.

Według polskiego opisu patentowego nr 110 190 wytwarzanie polisulfonianów polega na polikondensacji 1,1-dwu-/4-hydroksyfenylo/-cykloheksanu lub 4,4'-/2-norbornano/-dwufenylo z dwu-sulfochlorkami, a zgodnie z rozwiązaniem przedstawionym w polskim opisie patentowym nr 134 308 polisulfoniany otrzymuje się na drodze polikondensacji tych samych pochodnych cykloheksanu i dwufenylo z benzenodwusulfochlorkami.

Natomiast według opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 236 808 i nr 3 236 809 wytwarzanie polisulfonianów polega na reakcji polikondensacji dwusulfochlorków arylowych z bisfenolami, a zwłaszcza z 2,2-bis/p-hydroksyfenylo/-propanem.

Polisulfoniany otrzymywane znanymi metodami mimo szeregu korzystnych cech, jak wysoka odporność chemiczna i termiczna, wykazują jednak niedostateczną odporność na działanie ognia.

Sposób według wynalazku polega na tym, że bisfenylosulfochlorki o wzorze ogólnym 2, w którym R_2 i Y mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji polikondensacji z bisfenolami o wzorze ogólnym 3, w którym R_1 i X mają wyżej podane znaczenie z tym, że w bis-fenolu i/lub bisfenylosulfochlorku występuje zawsze grupa dichloroetylenowa. Reakcję polikondensacji prowadzi się na granicy faz w obecności katalizatora, przy czym bisfenole rozpuszcza się w alkaicznym roztworze wodnym, a bisfenylosulfochlorki rozpuszcza się w rozpuszczalniku orga-

nicznym lub polikondensację prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym wobec stechiometrycznych ilości trójalkiloaminy w stosunku do bisfenoli. Polisulfoniany o szczególnie korzystnych właściwościach uzyskuje się stosując 2,2-bis-/p-hydroksyfenol/-1,1-dichloroetylen jako bisfenol oraz 2,2-bis /p-sulfochlorofenylo/-1,1-dichloroetylen jako bisfenylosulfochlorok. Jako katalizatory w reakcji prowadzonej na granicy faz można stosować sole amoniowe i/lub sulfoniowe i/lub fosfoniowe i/lub etery koronowe i/lub środki powierzchniowo-czynne, a jako rozpuszczalnik organiczny korzystnie jest stosować chlorek metylenu, chloroform lub czterochloroetan.

Sposób według wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania. Podane lepkości zredukowane odnoszą się do roztworu zawierającego 0,85 g polisulfonianu w 100 cm³ tetrachloroetanu, t. 25°C.

Przykład I. W naczyniu reakcyjnym umieszcza się roztwór zawierający 2 części wagowe wodorotlenku sodowego w 100 częściach wagowych wody, 5,632 części wagowych 2,2-bis-/4-hydroksyfenylo/-1,1-dichloroetyleny oraz roztwór 0,726 części wagowych chlorku trietylobenzylamonowego w 70 częściach wagowych wody. Całość miesza się intensywnie w temperaturze pokojowej i do mieszaniny wkrapla się przez 15 minut 8,923 części wagowych 2,2-bis-/4-sulfochlorofenylo/-1,1-dichloroetyleny jako roztwór w 50 częściach wagowych chlorku metylenu. Po zakończeniu wkraplania reakcję prowadzi się przez 3 godziny w temperaturze pokojowej. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 200 części wagowych chlorku metylenu i miesza się dodatkowo przez 0,5 godziny, po czym wkrapla się roztwór 5% kwasu solnego do uzyskania pH = 1. Całość miesza się dodatkowo przez 0,5 godziny, a oddzieloną fazę organiczną przemywa się kilkakrotnie wodą. Przemytą porcję wlewa się cienkim strumieniem do 600 części wagowych schłodzonego metanolu w czasie mieszania. Wytrącony biały kłaczkowaty osad odsąca się i przemywa czystym metanolem. Produkt suszy się na powietrzu. Stanowi on polisulfonian o wzorze 1, w którym R¹ i R² oznaczają grupę dichloroetylenową, a X i Y atomy wodoru, o lepkości zredukowanej 0,82 cm³/g.

Przykład II. Postępuje się identycznie jak w przykładzie I z tą różnicą, że zamiast 2,2-bis-/3-sulfochloro/-1,1-dichloroetyleny stosuje się 2,2-bis-/3-sulfochloro-4-metoksyfenylo/-1,1-dichloroetylen w ilości 10,126 części wagowych. Otrzymuje się polisulfonian o wzorze 1, w którym R¹ i R² oznaczają grupę dichloroetylenową, X atom wodoru, a Y grupę metoksyłową, o lepkości zredukowanej 0,75 cm³/g.

Przykład III. Postępuje się identycznie jak w przykładzie I z tą różnicą, że zamiast 2,2-bis-/4-hydroksyfenylo/-1,1-dichloroetyleny stosuje się 2,2-bis-/4-hydroksyfenylo/propan w ilości 5,76 części wagowych. Otrzymuje się polisulfonian o wzorze 1, w którym R₁ oznacza grupę izopropylenową, R₂ grupę dichloroetylenową, a X i Y atom wodoru, o lepkości zredukowanej 0,96 cm³/g.

Przykład IV. Postępuje się identycznie jak w przykładzie II z tą różnicą, że zamiast 2,2-bis-/4-hydroksyfenylo/-1,1-dichloroetyleny stosuje się 2,2-bis-/4-hydroksyfenylo/propan w ilości 5,76 części wagowych. Otrzymuje się polisulfonian o wzorze 1, w którym R₁ oznacza grupę izopropylenową, R₂ grupę dichloroetylenową, X atom wodoru, a Y grupę metoksyłową, o lepkości zredukowanej 0,65 cm³/g.

Przykład V. Postępuje się identycznie jak w przykładzie II z tą różnicą, że zamiast 2,2-bis-/4-hydroksyfenylo/-1,1-dichloroetyleny stosuje się 2,2-bis-/3,3',5,5'-tetrabromo-4-hydroksyfenylo/-propan w ilości 10000 części wagowych. Otrzymuje się polisulfonian o wzorze 1, w którym R₁ oznacza grupę izopropylenową, R₂ grupę dichloroetylenową, X atom bromu, a Y grupę metoksyłową, o lepkości zredukowanej 0,62 cm³/g.

Przykład VI. Postępuje się identycznie jak w przykładzie I z tą różnicą, że zamiast 2,2-bis-/4-sulfochlorofenylo/-1,1-dichloroetyleny stosuje się 2,2-bis-/4-sulfochlorofenylo/ eter w ilości 6,042 części wagowych. Otrzymuje się polisulfonian o wzorze 1, w którym R₁ oznacza grupę dichloroetylenową, R₂ atom tlenu, X i Y atom wodoru, o lepkości zredukowanej 0,54 cm³/g.

Zastrzeżenia patentowe

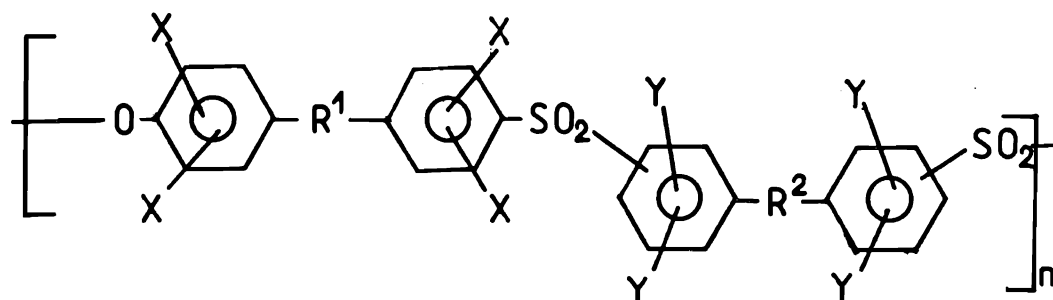
1. Sposób wytwarzania nowych ognioodpornych polisulfonianów o wzorze ogólnym 1, w którym R₁ i R₂ oznaczają grupę dichloroetylenową, etylenową, izopropylenową, karbonyłową, sulfo-

nową lub trichloroetylenową lub atom tlenu lub siarki, a X i Y oznaczają atom wodoru, chlorowca, grupę alkilową lub alkoksylową, **znamienny tym**, że bisfenylosulfochlorki o wzorze ogólnym 2, w którym R_2 i Y mają wyżej podane znaczenie, poddaje się polikondensacji z bisfenolami o wzorze ogólnym 3, w którym R_1 i X mają wyżej podane znaczenie z tym, że w bisfenolu i/lub bisfenylosulfochlorku występuje zawsze grupa dichloroetylenowa, a reakcję prowadzi się na granicy faz wobec katalizatora, przy czym bisfenole rozpuszcza się w alkalicznym roztworze wodnym, a bisfenylosulfochlorki rozpuszcza się w rozpuszczalniku organicznym lub reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym wobec stechiometrycznych ilości trójalkiloaminy w stosunku do bisfenoli.

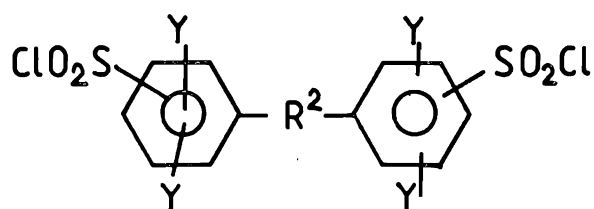
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako bisfenol stosuje się 2,2-bis/p-hydroksyfenol/-1,1-dichloroetylen, a jako bisfenylosulfochlorek stosuje się 2,2-bis/p-sulfochlorofenylo/-1,1-dichloroetylen.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizatory stosuje się sole amoniowe i/lub sulfoniowe i/lub etery koronowe i/lub środki powierzchniowo-czynne.

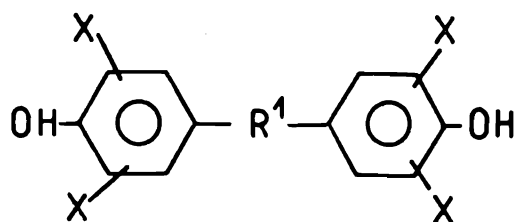
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się chlorek metylenu, chloroform lub czterochloroetan.



WZÓR 1



WZÓR 2



WZÓR 3