

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 014 698**

51 Int. Cl.:

**C08G 75/24** (2006.01)

**C08G 75/26** (2006.01)

**C08G 65/40** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.04.2019** **PCT/CN2019/082941**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.10.2019** **WO19201254**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2019** **E 19789383 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2025** **EP 3783049**

54 Título: **Método de polimerización para polímero enlazador de éster sulfato (amina)**

30 Prioridad:

**16.04.2018 CN 201810339395**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**24.04.2025**

73 Titular/es:

**NEIMENGGU TUWEI NEW MATERIALS  
TECHNOLOGY CO., LTD. (100.00%)  
Office Building of Erdos, Junzheng  
Thermoelectric Branch, Mengxi Industrial Park,  
Etok Banner  
Erdos City, Inn.Mongolia Aut.Reg. 016100, CN**

72 Inventor/es:

**ZHOU, YUNBIN**

74 Agente/Representante:

**FERNÁNDEZ POU, Felipe**

ES 3 014 698 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método de polimerización para polímero enlazador de éster sulfato (amina)

5 Campo técnico

La presente invención pertenece al campo de la tecnología de materiales poliméricos, y específicamente, al polímero de tipo éster sulfato (amina) mediante la reacción de policondensación de fenoles o alcoholes o aminas y fluoruros de sulfonilo o fluoruros de sulfurilo en una condición básica.

10

Antecedentes

Con el avance continuo de la ciencia y la tecnología, como uno de los importantes materiales sintéticos químicos, la industria del poliéster ha hecho un rápido desarrollo en los últimos años. En la actualidad, los materiales de poliéster se han usado ampliamente en los campos de fabricación de fibras, empaque, plásticos de ingeniería, electrónica y electrodomésticos, materiales médicos, construcción, automotriz, etc. En comparación, los materiales de poliéster tienen las siguientes ventajas: su síntesis es relativamente simple y fácil de controlar, la tasa de utilización de los monómeros de materia prima es alta, su costo es más barato, y así sucesivamente. Por lo tanto, los materiales de poliéster se han usado ampliamente en la producción industrial y la vida diaria de las personas.

15

20

Sin embargo, aunque los materiales de poliéster se han usado ampliamente en la producción industrial y la vida diaria de las personas, y los expertos y académicos de varios países también están mejorando constantemente la tecnología, los materiales de poliéster mismos aún tienen algunas deficiencias. Por ejemplo, un material de poliéster común: tipo PC de poli(bisfenol A), tiene buena resistencia al impacto, rendimiento eléctrico, etc. (Zhi-gang ZHU, Fuming MEI, Shu WANG, etc., The Recent

25

Progress in the Preparation of BPA Polycarbonates (PC), Hubei Chemical Industry, 2002, 4, 7); pero aún tiene algunas deficiencias físicas o químicas inherentes, tales como mala tolerancia (UV, ácido y base, agua, etc.), mala resistencia a la abrasión (causada por un menor grado de polimerización), etc., lo que limita su aplicación más amplia. Mientras tanto, como los componentes del material pueden tener algunas reacciones químicas con otras sustancias en el proceso de uso, pueden generarse algunos productos nocivos en el cuerpo humano o en el entorno vivo, tales como el bisfenol A liberado por el PC de tipo bisfenol A en el proceso de uso causará una influencia grave en el sistema reproductivo de los cuerpos (Hunt, PA; Kara E. Koehler, Martha Susiarjo, Craig A. Hodges, Arlene Ilagan, Robert C. Voigt, Sally Thomas, Brian F. Thomas y Terry J. Hassold. Curr. Bio. 2003, 13, 546.; Howdeshell, KL; Peterman PH, Judy BM, Taylor JA, Orazio CE, Ruhlen RL, Vom Saal FS, Welshons WV. Environ. Health Perspect. 2003, 111, 1180).

30

35

Gao Bing y otros describieron una reacción de intercambio de fluoruro de azufre (VI) catalizada por bifluoruro para la síntesis de polisulfatos y polisulfonatos (Nat. Chem. 2017, 9, 1083-1088), la reacción logró un buen efecto de polimerización, sin embargo, la síntesis de sal de bifluoro usada como catalizador debe llevarse a cabo en condiciones severas de anhídrido y libre de oxígeno, el costo de producción es alto, y el proceso de polimerización también requiere un anhídrido y libre de oxígeno, y el uso de una gran cantidad de subproducto TBSF aún no está claro. El método de síntesis de éster polisulfato descrito por WO 2014/089078 A1 y WO 2016-209920 A1 tiene que proteger los bisfenoles mediante el uso de un grupo de silicio, el costo de producción aumenta sin duda, y los subproductos fluoruros de alquilo de silicio, el uso industrial actual de estos es desconocido. El documento US3895045 A1 describió la polimerización de bisclorosulfato y sal de sodio de bisfenol, el documento US 3733304 A1 describió la polimerización de bisfluorosulfato y sal de bisfenol de sodio, ambas polimerizaciones pueden obtener el éster polisulfato, pero es necesario preparar la sal de bisfenol de sodio con anticipación, y el proceso de reacción requiere estrictamente anhídrido, lo que también limita la aplicación industrial de este método de polimerización.

40

45

Además, los desarrollos de la reacción de polimerización y el proceso de polimerización novedosos tienen ciertas dificultades, por lo que no se realizan mejoras sustanciales en los métodos de polimerización y los procesos de producción de poliéster, lo que limita fundamentalmente el desarrollo y la aplicación de materiales de poliéster. Mientras tanto, con el desarrollo continuo de la sociedad y el progreso de la ciencia y la tecnología, las personas comienzan a necesitar materiales de poliéster con estándares más altos, tales como no tóxicos, mejores rendimientos mecánicos, etc. Y algunos campos especiales, tales como la aeronáutica y la astronáutica, las comunicaciones electrónicas, la microelectrónica, etc., tienen mayores requisitos para el material. Por lo tanto, la investigación y el descubrimiento de materiales de poliéster con rendimientos completos tales como grado de polimerización uniforme, alta pureza, buena tolerancia (ácido, base) y buena resistencia a la abrasión, etc. es uno de los objetivos que los científicos de materiales se esfuerzan por estudiar.

55

60

El desarrollo de nuevos materiales de tipo poliéster ha sido una dirección importante del esfuerzo industrial y académico, y Sharpless del Instituto de Investigación de Scripps ha desarrollado una serie de polímeros de éster sulfato (amina) mediante polimerización en masa en presencia de bases orgánicas mediante el uso de monómeros de monofluoruro de sulfonilo y monómeros sustituidos con metilsililo, (Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 9466 - 9470; Nat. Chem. 2017, 9, 1083-1088), en donde los subproductos son alquilfluoruros de metilsililo, el uso industrial actual de estos es desconocido, lo que contamina el medio ambiente. Además, aunque el método puede obtener una variedad

65

de polímeros de éster polisulfato (amina) altamente estables, sin embargo, el costo del material del proceso de reacción es alto, la viscosidad es mayor en las etapas posteriores de la polimerización en masa en el proceso de ingeniería, lo que requiere una temperatura alta para fundir y transportar el material, el consumo de energía es alto, lo que no es beneficioso para la industrialización del producto.

## Resumen de la invención

El propósito de la presente invención es proporcionar un método de síntesis económico y ecológico para materiales poliméricos de éster polisulfato de bisfenol de alto rendimiento (amina), que puede aplicarse no solo a la síntesis de materiales lineales unidimensionales, sino también para proporcionar una clase de métodos para construir materiales poliméricos funcionales bidimensionales o tridimensionales planos superreticulados de acuerdo con el diseño de la funcionalidad del monómero, que expande en gran medida el espacio de síntesis y aplicación de los materiales.

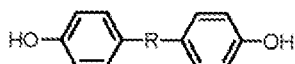
Otro propósito de la presente invención es proporcionar un material polimérico de éster polisulfato de bisfenol de alto rendimiento (amina) en respuesta a los problemas presentes en los materiales de poliéster existentes (por ejemplo, estabilidad, etc.).

La presente invención describe un método de síntesis para un polímero enlazador de tipo éster sulfato (amina), que comprende:

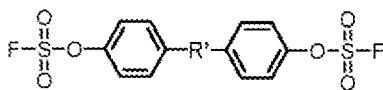
un monómero que contiene grupo hidroxilo o amino y un monómero de fluoruro de sulfurilo que proceden a una reacción de policondensación en una condición básica mediante un proceso en un solo recipiente, en donde, el monómero que contiene un grupo hidroxilo tiene una fórmula estructural de  $\text{HO-X}(\text{-OH})_a$ , en donde X es un compuesto aromático que contiene un heterociclo, un compuesto aromático que no contiene heterociclo, un hidrocarburo alifático, un aminoácido o un derivado de aminoácido, a es un número entero de 1 a 3, el monómero que contiene grupo amino tiene una fórmula estructural de  $\text{H}_2\text{N-Z}(\text{-NH}_2)_b$ , en donde Z es un compuesto aromático que contiene un heterociclo, un compuesto aromático que no contiene heterociclo, un hidrocarburo alifático, un aminoácido o un derivado de aminoácido, b es un número entero de 1 a 3, el monómero de fluoruro de sulfurilo tiene una fórmula estructural de  $\text{FO}_2\text{S-Y-SO}_2\text{F}$ , en donde Y es un compuesto aromático, un hidrocarburo alifático, un aminoácido o un derivado de aminoácido, en donde la condición básica se logra mediante la adición de base inorgánica, la base inorgánica es al menos una seleccionada del grupo que consiste en fosfato de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, fosfato de sodio y carbonato de cesio.

El método de síntesis de acuerdo con la presente invención, en donde en la fórmula estructural del monómero de fluoruro de sulfurilo  $\text{FO}_2\text{S-Y-SO}_2\text{F}$ , Y es preferentemente un compuesto aromático o hidrocarburo, que comprende al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en grupos sulfonilo, carbonilo, amida, éter y heteroarilo.

El método de síntesis de acuerdo con la presente invención, en donde el monómero que contiene grupo hidroxilo es preferentemente un monómero de bisfenol, que preferentemente tiene una fórmula estructural de



el monómero de fluoruro de sulfurilo tiene preferentemente una fórmula estructural de



en donde, R es igual o diferente de R', R y R' son preferentemente -S-, -O-,

-CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(O)-, -S(O)<sub>2</sub>-, -C(O)NH- o -C(O)O-.

El método de síntesis de acuerdo con la presente invención, en donde la base inorgánica y el monómero de fluoruro de sulfurilo tienen preferentemente una relación molar de 0,5:1~4:1.

El método de síntesis de acuerdo con la presente invención, en donde la reacción de policondensación ocurre preferentemente en presencia o ausencia de solvente.

El método de síntesis de acuerdo con la presente invención, en donde el solvente es preferentemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en sulfolano, N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dimetilacetamida (DEF), dimetilsulfóxido (DMSO), N-metilpirrolidona (NMP), clorobenceno, xileno, trimetilbenceno, tetrahidrofurano, n-hexano

y ciclopentano, el solvente comprende preferentemente al menos un agente portador de agua, el agente portador de agua es preferentemente clorobenceno, xileno, trimetilbenceno o n-hexano.

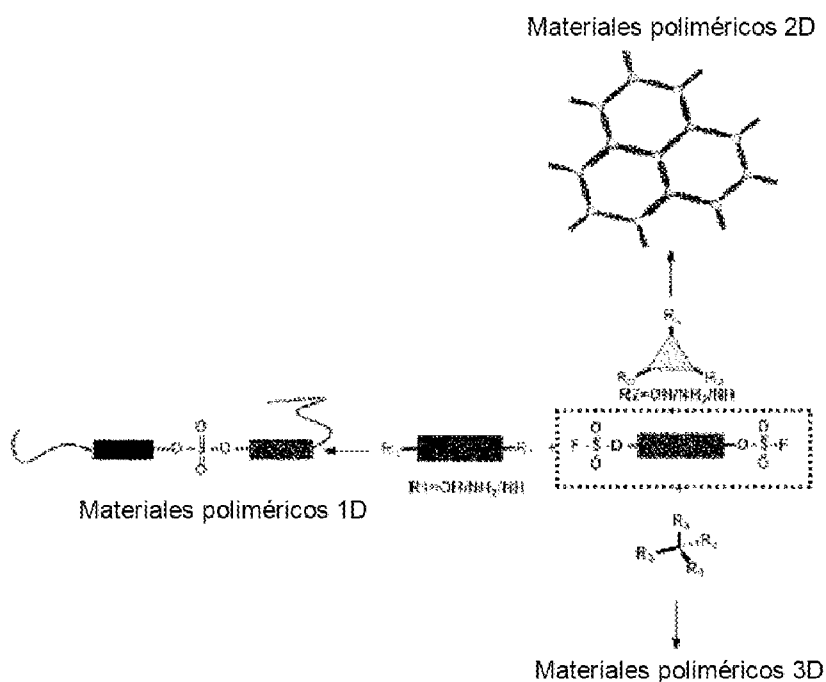
El método de síntesis de acuerdo con la presente invención, en donde cuando la reacción de policondensación ocurre en ausencia de solvente, la reacción de policondensación preferentemente continúa en el estado en el que el monómero que contiene grupo hidroxilo o amino y el monómero de fluoruro de sulfonilo se funden.

El método de síntesis de acuerdo con la presente invención, en donde el método de síntesis preferentemente procede a la reacción de protección de extremos o la reacción de modificación de extremos después de completada la reacción de policondensación.

El método de síntesis de acuerdo con la presente invención, en donde el reactivo de terminación en la reacción de protección de extremos es preferentemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en clorometano, fenol, derivados a base de fenol y compuesto monofuncional de clorobenzofenona.

Un polímero enlazador de tipo éster sulfato (amina) preparado mediante el método de síntesis de acuerdo con la presente invención.

A través del método de la presente invención, no solo se pueden construir polímeros lineales unidimensionales (tales como, pero sin limitarse a, aplicaciones de plásticos de ingeniería, electrolitos, polímeros de película delgada, etc.) mediante policondensación bifuncional en modo 2 + 2, sino que también se pueden construir combinatoriamente materiales de éster de amina de sulfato covalente planos y tridimensionales avanzados (tales como, materiales para almacenamiento de energía orgánica porosa covalente, catálisis y separación, o materiales de dispositivos avanzados, etc., pero las aplicaciones no se limitan a estos) mediante 2+3 o 2+4, etc. Esto se indica mediante la siguiente fórmula.



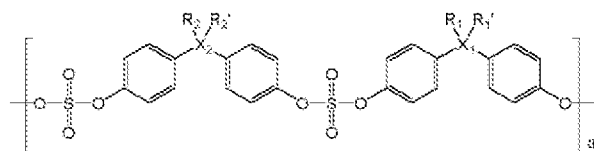
La policondensación de materiales lineales unidimensionales no puede limitarse a la policondensación de dos componentes, y una copolicondensación multicomponente también podría proceder de acuerdo con los requisitos de propiedades del material (pero que requiere al menos un monómero que contiene bisfenol o alcohol y un monómero de fluoruro de sulfonilo para la copolicondensación), también se incluye el mismo monómero que tiene al menos un grupo fenólico y un grupo fluoruro de sulfonilo para polimerizar mediante la reacción de autopolicondensación.

Los polímeros enlazadores de éster sulfato (amina) preparados mediante el método de síntesis descrito en la presente invención son preferentemente polímeros de éster polisulfato de tipo bisfenol (amina), cuya fórmula general puede expresarse brevemente como  $-A(-R-A)n-$ ; A es  $SO_2$ , anillo aromático aza, R es una estructura aromática o alifática,  $n \geq 1$ . Pueden clasificarse como las siguientes estructuras de acuerdo con la diferencia de las estructuras de monómeros.

Nota: los tipos A y B son segmentos de cadena polimérica rígida aromática, C y D son segmentos de cadena alifática flexible, E y F son segmentos de cadena de policondensación aromática y alifática alternos, G son segmentos de

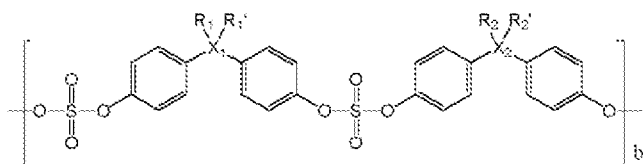
cadena polimérica de autopolicondensación, H e I son segmentos de cadena de policondensación monomérica y monoarílica de tipo bisfenol.

A-I son todos materiales de éster sulfato (amina) poliméricos unidimensionales, J, H son materiales de éster sulfato (amina) covalentes planos o tridimensionales contruidos mediante la reacción de grupos funcionales dobles y múltiples reactivos, que pueden ser materiales porosos o materiales poliméricos hiperramificados y tienen importantes aplicaciones en los campos de dispositivos electrónicos, materiales de separación y adsorción, etc.

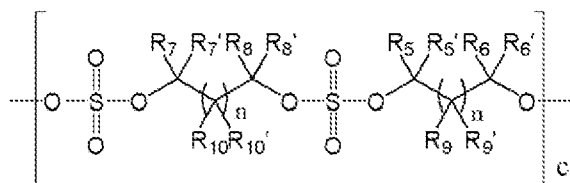


En donde  $X_2$ ,  $X_1$  pueden ser iguales o diferentes entre sí,  $X_1$ ,  $X_2$  puede ser heteroátomo tal como S, O, N, etc., y también puede ser C (cuando  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_1'$ ,  $R_2'$  son  $CH_3$ , como materiales poliméricos de tipo bisfenol A puro),  $X_1(R_1R_1')$ ,  $X_2(R_2R_2')$  también pueden ser estructuras tales como cetona, amida, etc., y comprenden derivados sustituidos en los anillos aromáticos, y no se limitan a los grupos funcionales mencionados en la patente.

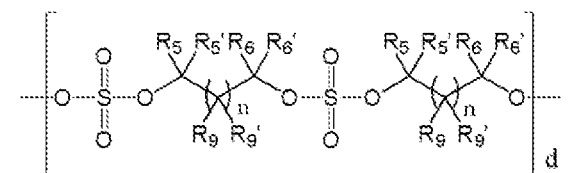
A



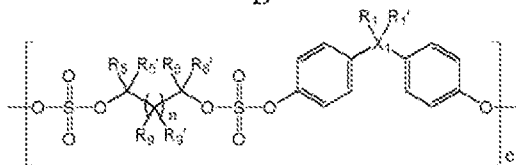
B



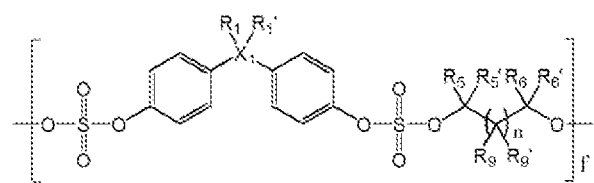
C



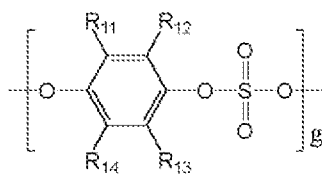
D



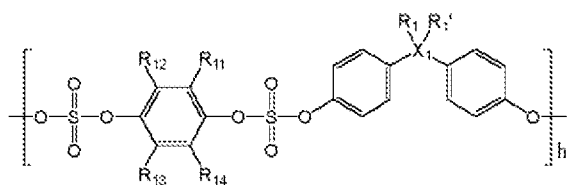
E



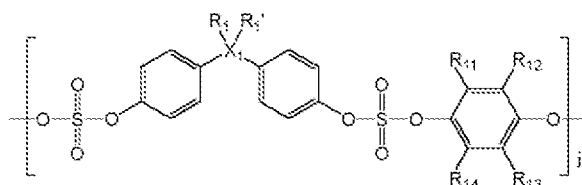
F



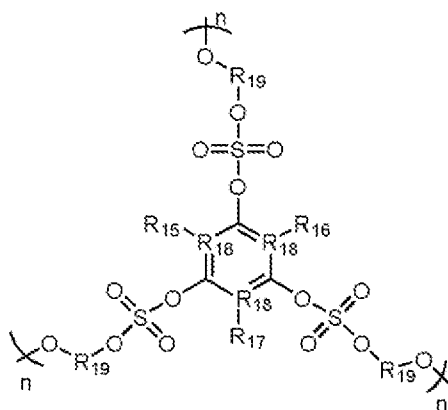
G



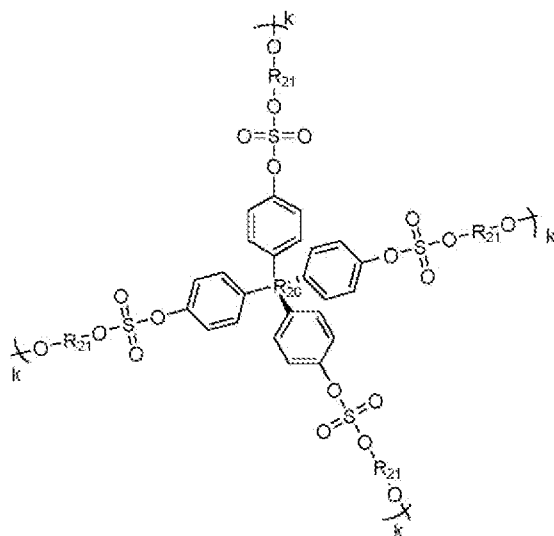
H



I

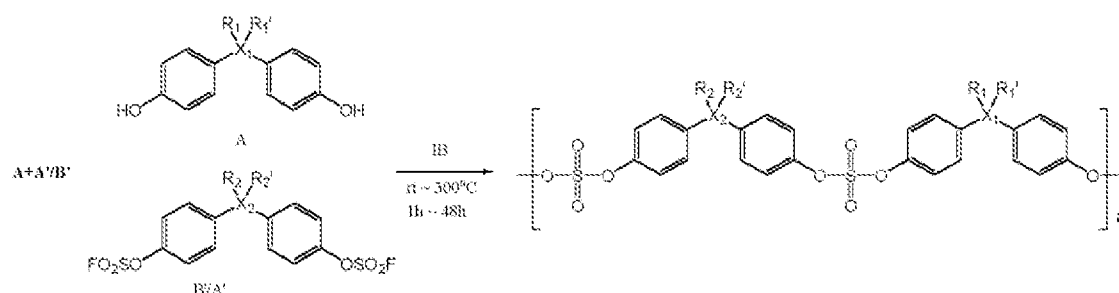


J

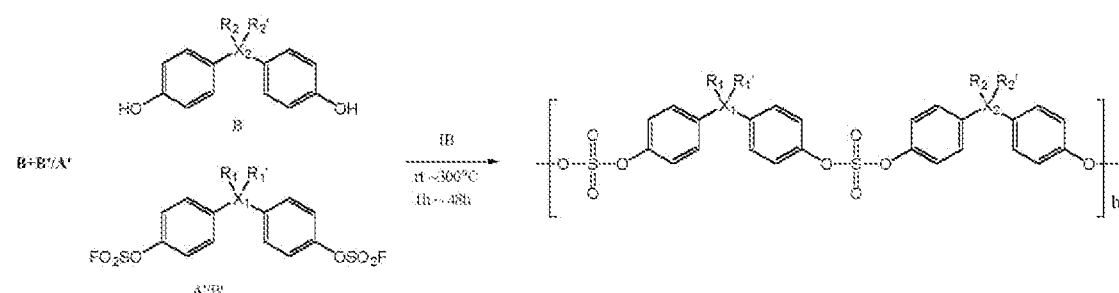


Los polímeros que contienen éster polisulfato (amina) se sintetizan mediante la reacción de bisfenoles protegidos por fluoruro de sulfonilo con bisfenoles que tienen los grupos de reacción correspondientes (ya sean alcoholes o aminas) en una condición básica a una temperatura de 25 a 300 °C durante 1 a 48 horas. Los productos poliméricos lineales unidimensionales obtenidos por este método se precipitan mediante un precipitante tal como agua (metanol o etanol, isopropanol, etc.) para dar polímeros de éster polisulfato (amina). En el caso de materiales bidimensionales o tridimensionales reaccionados por grupos polifuncionales, los materiales pueden obtenerse mediante filtración directa, lavado.

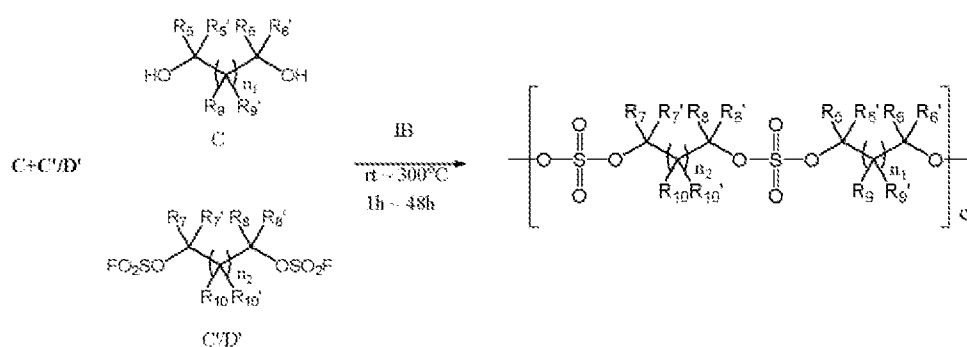
La fórmula química para el método de polimerización anterior se expresa como sigue (IB: base inorgánica):



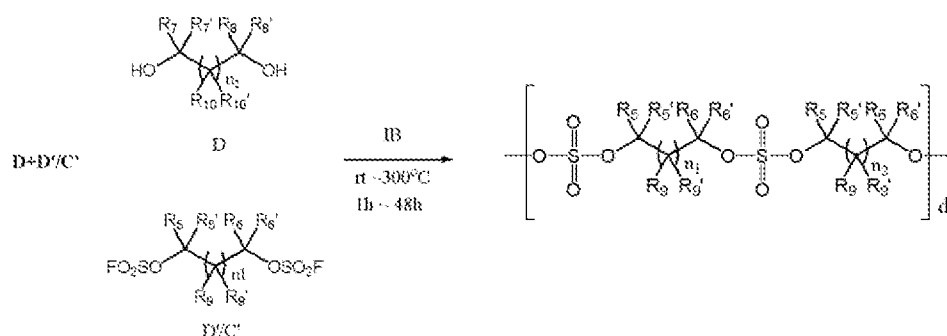
A'=B' cuando  $X_2=X_1$  y  $R_2=R_1$ ,  $R_2'=R_1'$ .



A'=B' cuando  $X_1=X_2$  y  $R_1=R_2$ ,  $R_1'=R_2'$ .



C'=D' cuando  $n_2=n_1$ , y  $R_7=R_5$ ,  $R_7'=R_5'$ ,  $R_8=R_6$ ,  $R_8'=R_6'$ ,  $R_{10}=R_9$ ,  $R_{10}'=R_9'$ .



D' = C' cuando  $n_1=n_2$  y  $R_5=R_7$ ,  $R_5'=R_7'$ ,  $R_6=R_8$ ,  $R_6'=R_8'$ ,  $R_9=R_{10}$ ,  $R_9'=R_{10}'$ .



15



25



35

40



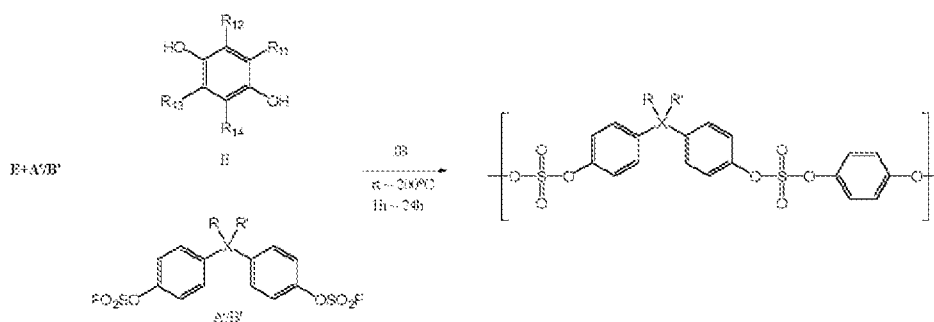
50

55

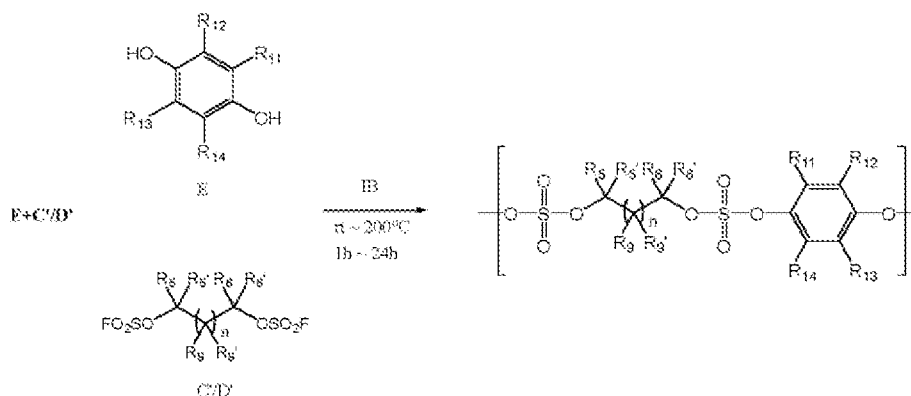
60

65

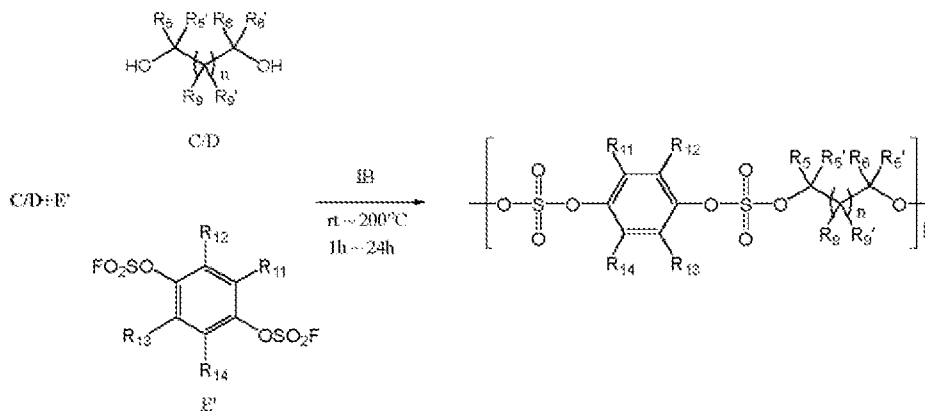




A' cuando  $X=X_1$ , y  $R=R_1$ ,  $R'=R_1'$ ; B' cuando  $X=X_2$ , y  $R=R_2$ ,  $R'=R_2'$ .



C cuando  $n=n_1$ ; D cuando  $n=n_2$  y  $R_5=R_7$ ,  $R_5'=R_7'$ ,  $R_6=R_8$ ,  $R_6'=R_8'$ ,  $R_9=R_{10}$ ,  $R_9'=R_{10}'$ .



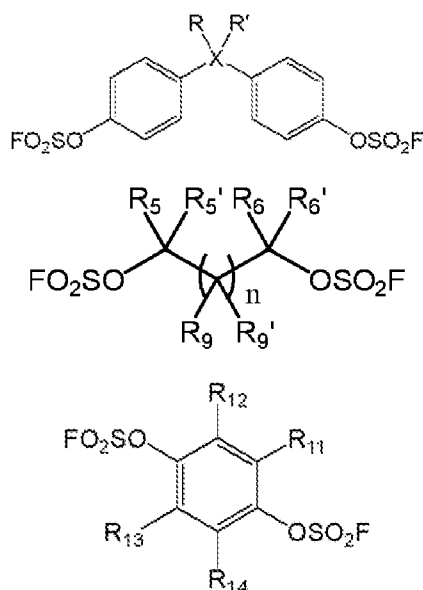
C cuando  $n=n_1$ ; D cuando  $n=n_2$  y  $R_5=R_7$ ,  $R_5'=R_7'$ ,  $R_6=R_8$ ,  $R_6'=R_8'$ ,  $R_9=R_{10}$ ,  $R_9'=R_{10}'$ .

En cada una de las fórmulas anteriores, a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k=1, 2, 3, 4... ..;  $n_1$ ,  $n_2=0, 1, 2, \dots, 8$ ;  $R_1$ ,  $R_1'$ ,  $R_2$ ,  $R_2'$ ,  $R_3$ ,  $R_3'$ ,  $R_4$ ,  $R_4'$ ,  $R_5$ ,  $R_5'$ ,  $R_6$ ,  $R_6'$ ,  $R_7$ ,  $R_7'$ ,  $R_8$ ,  $R_8'$ ,  $R_9$ ,  $R_9'$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{10}'$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$  es -Me (metilo), -Et (etilo), -Ph (fenilo), -iPr (i-propilo), -H (hidrógeno) o =O (doble enlace oxígeno);  $R_1$ ,  $R_1'$ ,  $R_2$ ,  $R_2'$ ,  $R_3$ ,  $R_3'$ ,  $R_4$ ,  $R_4'$ ,  $R_5$ ,  $R_5'$ ,  $R_6$ ,  $R_6'$ ,  $R_7$ ,  $R_7'$ ,  $R_8$ ,  $R_8'$ ,  $R_9$ ,  $R_9'$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{10}'$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$  pueden ser iguales o diferente entre sí;  $X_1$ ,  $X_2$  es -C (carbono), -Si (silicio), -S (azufre) u -O (oxígeno);  $X_1$ ,  $X_2$  pueden ser iguales o diferentes entre sí.  $R_{15}$ ,  $R_{16}$ ,  $R_{17}$  pueden ser iguales o diferentes entre sí, pueden ser grupos tales como hidrocarburos, aminoácidos, aldehídos, ácidos carboxílicos, ésteres e incluso compuestos aromáticos, etc., sin embargo, si se necesitan sintetizar materiales porosos, entonces  $R_{15}$ ,  $R_{16}$ ,  $R_{17}$  necesitan ser de estructura de cadena corta para evitar que grupos demasiado grandes bloqueen los poros;  $R_{18}$  puede ser C o N. En el caso del átomo N, generalmente se usa como materiales ricos en N novedosos tales como materiales retardadores de la llama, materiales fotovoltaicos, etc.

$R_{19}$ ,  $R_{21}$  pueden ser aromáticos, hidrocarburos, derivados de aminoácidos, compuestos azaciclos, etc.

$R_{20}$  es un elemento C (carbono) o Si (silicio), o un compuesto que contiene una estructura tetraédrica de adamantano.

El bisfenol protegido por fluoruros de sulfonilo tiene una fórmula estructural como sigue:



En cada una de las fórmulas anteriores, R, R', R<sub>5</sub>, R<sub>5</sub>', R<sub>6</sub>, R<sub>6</sub>', R<sub>9</sub>, R<sub>9</sub>', R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub> es -Me (metilo), -Et (etilo), -Ph (fenilo), -iPr (i-propilo), -H (hidrógeno) o =O (doble enlace oxígeno); R, R', R<sub>5</sub>, R<sub>5</sub>', R<sub>6</sub>, R<sub>6</sub>', R<sub>9</sub>, R<sub>9</sub>', R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub> pueden ser iguales o diferentes entre sí;

X es -C (carbono), -Si (silicio), -S (azufre) o -O (oxígeno); n=0, 1, 2, ..., 8.

Las reacciones sintéticas de polímeros de éster polisulfato (amina) que contienen 4,4-dihidroxidifenilo pueden llevarse a cabo tanto en métodos con solvente como sin solvente. Si la reacción se lleva a cabo en solvente, el solvente puede ser sulfolano, N-metilpirrolidona (NMP), N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dimetilacetamida (DMAC) o dimetilsulfóxido (DMSO), etc.; si la reacción se lleva a cabo sin solvente, el bisoxisulfonilfluoruro que contiene 4,4-dihidroxi-difenilo y bisfenol o diamina que contiene 4,4-dihidroxi-difenilo se polimerizan después de fundirse lo suficiente a una cierta temperatura.

El tiempo de reacción de polimerización puede regularse en 0,5~48 horas de acuerdo con los diferentes requisitos de materia prima y la presencia o ausencia de solvente de reacción, y la reacción puede terminarse mediante la adición de un precipitante para ajustar el grado de polimerización del producto.

Además de que el peso molecular se regula a través del tiempo de reacción, se pueden añadir reguladores del peso molecular, tales como compuestos monofenólicos, compuestos de monoxasulfonilfluoruro, etc., o añadir reactivo de protección de extremos, que puede seleccionarse de compuestos que contienen halógenos de grupo de reacción no restrictivos tales como clorometano, clorosilano, hidrocarburos aromáticos sustituidos con F, etc., o compuestos monofenólicos, compuestos de alcohol, para tapar los extremos en el momento de terminar la reacción, y también se pueden añadir agentes de acoplamiento, grupos funcionales con funcionalidad, etc. de acuerdo con la dirección de aplicación del material y los requisitos de rendimiento para construir materiales estructurales y funcionales.

Los productos sintetizados se identifican mediante NMR, espectroscopia infrarroja, espectrometría de masas de alta resolución, etc., y se analizan mediante cromatografía en gel, lo que demuestra que el producto objetivo, polímero de éster polisulfato (amina) que contiene 4,4-dihidroxi-difenilo, se sintetiza con éxito.

## II. Rendimiento de éster polisulfato de tipo bisfenol

### 1. indicadores de rendimiento físico

Los compuestos de éster polisulfato de bisfenol de la presente invención son materiales sólidos termoplásticos de color blanco o marrón oscuro, transparentes o translúcidos.

Los compuestos de éster polisulfato de tipo hidrocarburo de la presente invención son materiales sólidos termoplásticos de color blanco, transparentes o translúcidos (gel o líquido en el caso de oligómeros o estructuras estelares con peso molecular pequeño).

Los materiales tridimensionales o bidimensionales de la presente invención son materiales sólidos insolubles, que pueden obtenerse directamente a través de filtración, lavado. Tales materiales pueden usarse como rellenos de película compuesta, u otras aplicaciones. Si son materiales con un área superficial específica alta, entonces pueden usarse como materiales de separación, adsorción, etc.

## 2. indicadores de rendimiento químico

Los compuestos de éster polisulfato de bisfenol de la presente invención tienen un grado de polimerización de 10~1000 y tienen buena resistencia a la base y la hidrólisis.

La presente invención tiene los siguientes efectos ventajosos:

En comparación con el método de síntesis de poliéster tradicional, la presente invención es económica, y los subproductos son sales inorgánicas de fluoruro, que pueden venderse como productos industriales; las condiciones de reacción son suaves y fáciles de controlar, el proceso de reacción es simple y fácil de operar; el proceso de postratamiento es simple con poca contaminación ambiental, lo que es beneficioso para la producción industrial. Además, los compuestos de éster polisulfato de tipo bisfenol sintetizados por la presente invención tienen excelentes rendimientos mecánicos, rendimientos dieléctricos, rendimientos de tolerancia y rendimientos de resistencia a la abrasión, en comparación con el policarbonato PC de bisfenol A más usado, son mucho mayores que el policarbonato PC de bisfenol A en términos de grado de polimerización, rendimientos mecánicos, rendimientos de tolerancia y rendimientos de resistencia a la abrasión, lo que les confiere de esta manera una amplia perspectiva de aplicación en los campos de la aviación, las comunicaciones, la electrónica y la industria de la microelectrónica.

## Breve descripción de las Figuras

La Figura 1 es el espectro de  $^1\text{H}$ -NMR de monómero de fluoruro de sulfonilo de tipo bisfenol A.

La Figura 2 es el espectro de  $^{13}\text{C}$ -NMR del monómero de fluoruro de sulfonilo de tipo bisfenol A.

La Figura 3 es el diagrama esquemático del resultado del análisis de pureza de bisfenol A mediante HPLC.

La Figura 4 es el diagrama esquemático del resultado del análisis de HPLC del monómero de fluoruro de sulfonilo de tipo bisfenol A.

La Figura 5 es el diagrama esquemático del resultado del análisis de HPLC del monómero de fluoruro de sulfonilo de tipo éter de difenilo.

La Figura 6 es el espectro de  $^1\text{H}$ -NMR de PSE-1.

La Figura 7 es el espectro de  $^{13}\text{C}$ -NMR de PSE-1.

La Figura 8 es el diagrama esquemático del resultado del análisis TGA de PSE.

La Figura 9 es el diagrama esquemático de los resultados del análisis TGA y DSC de PSE.

La Figura 10 es el espectro del análisis FTIR de PSE-1.

La Figura 11 es los espectros del análisis FTIR de BPA-B.

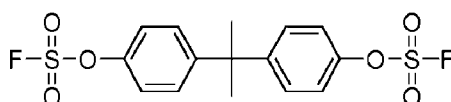
## Modo de llevar a cabo la invención

Las síntesis y el rendimiento de los compuestos de éster polisulfato (amina) que contienen 4,4-dihidroxi-difenilo involucrados en la presente invención se describen además mediante ejemplos específicos como sigue.

Ejemplo 1. Síntesis de éster polisulfato-1 que contiene 4,4-dihidroxi-difenilo con grado de polimerización de 5-1000

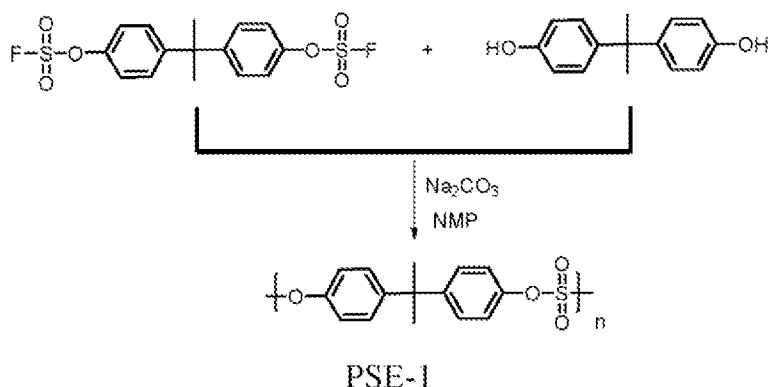
(1) Síntesis de bisfenol protegido por fluoruro de sulfonilo: se disolvieron 228 g (1 mol) de bisfenol A en 100 ml de diclorometano o cloroformo, se añadió 24,2 g (2,40 mol) de trietilamina y se introdujo cuidadosamente y continuamente gas fluoruro de sulfonilo. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente durante 12 horas, y después de que la reacción terminó, se pudieron obtener 388 g de bisfenol A protegido por fluoruro de sulfonilo (1,4-fenileno bis(sulfuroidato)), un sólido de color marrón oscuro, simplemente a través de concentración, filtración y lavado, rendimiento: 99 %. Datos del análisis de NMR del producto sintetizado:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,36 - 7,15 (m, 8H), 1,69 (s, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  150,44, 148,20, 128,74, 120,61, 42,95, 30,75

El producto sintetizado tiene una fórmula estructural como sigue:



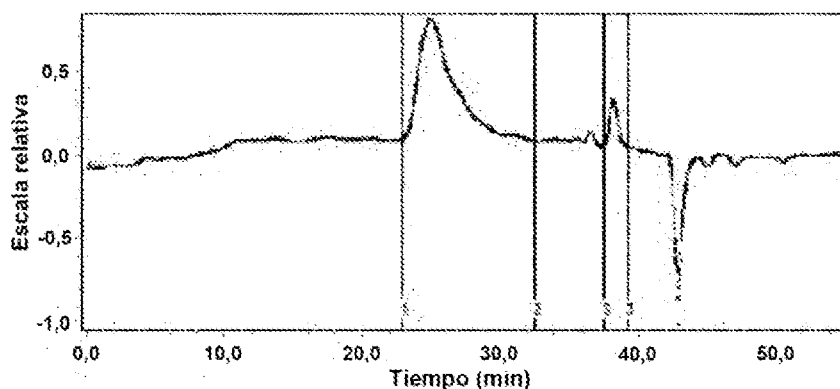
Los experimentos han demostrado que, en el proceso de reacción anterior, cuando se usan dicloroetano, acetato de etilo, acetonitrilo, tolueno o dioxano como solventes; la amina orgánica usa trimetilamina (TMA), tripropilamina, tributilamina (TBA), dietilamina (DEA), diisopropilamina, diisopropilamina (DIPA); también puede usarse amoníaco, gas de amoníaco; piridina, piperidina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), 4-dimetilaminopiridina (DMAP), dimetilciclohexilamina (DMCHA), todos pueden suministrar bisfenol A protegido por fluoruro de sulfonilo en diferentes rendimientos (58 % a 99 %).

(1) Síntesis de éster polisulfato de tipo bisfenol-1 (PSE-1) con grado de polimerización de 5~500



15 392 g (1 mol) del bisfenol A preparado anteriormente protegido por fluoruro de sulfonilo y 228 g (1 mol) de bisfenol A con una cantidad molar igual, 760 g de solvente de NMP y 100 g de tolueno se disolvieron completamente mediante calentamiento, después se añadió una cantidad molar de 1,2 mol (1,2 mol) de carbonato de sodio inorgánico, y la mezcla se hizo reaccionar a 150 °C con agitación mecánica durante 1 hora, y se vertió en agua para terminar la reacción. El producto de polimerización precipitado se separa, se extrae con etanol y se seca para obtener un sólido blanco PSE-1 que contiene 4,4-dihidroxi-difenilo: 556 g, rendimiento: 99 %. Si los extremos necesitan ser bloqueados, después de que el peso molecular de la policondensación alcance un cierto valor, se añade la solución de clorometano del reactivo de protección de extremos (0,05 mol) y se hace reaccionar durante 15 min, después se vierte en agua para terminar y precipitar el producto. Después de separar el producto, el producto PSE-1 con extremo protegido se obtiene mediante el lavado y secado. PSE-1 tiene un peso molecular promedio en número de 42880 Da, y buena resistencia al ácido y la base, que no se descompone después de dejarlo en ácido sulfúrico concentrado y ácido nítrico concentrado durante meses.

Los indicadores de rendimiento de los productos de polimerización son los siguientes: Análisis de cromatografía en gel:



Peso molecular promedio en peso (Mw) = 8,625e+4 Da



Peso molecular promedio en número (Mn) = 4,288e+4 Da

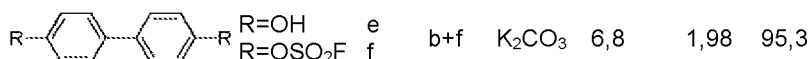
Índice de polidispersión (PDI [Mw/ Mn]) = 3,01

Grado de polimerización: 10~50

Resistencia a la base (NaOH acuoso al 10 % a temperatura ambiente): buena

Los experimentos han demostrado que, en los procesos de reacción de polimerización anteriores, cuando se usan fosfato de potasio, carbonato de sodio, carbonato de sodio, carbonato de cesio, etc., también pueden obtenerse éster polisulfato-1 (PSE-1) que contiene bisfenol A con grados de polimerización y rendimientos similares.

reactivo	R		base	Mn 10 <sup>*4</sup>	Dpi	rendimiento %	
	R=OH	a	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11,4	1,50	94,5	
	R=OSO <sub>2</sub> F	b	a+b	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5,3	1,44	95,2
				K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	4,8	1,50	92,4
	R=OH	C					
	R=OSO <sub>2</sub> F	d	a+d	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4,6	2,01	97,2

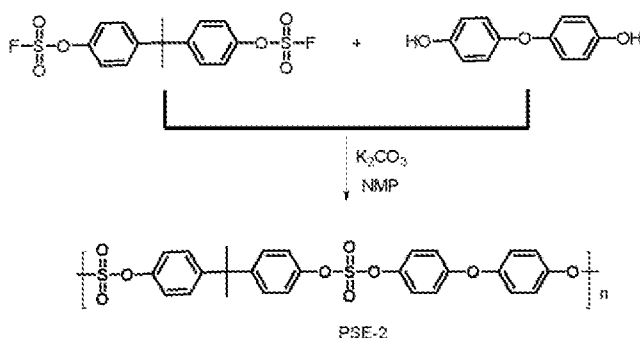


Condiciones de reacción: 1: 1 de monómero de bisfenol y monómero de bisulfurilfluoruro; se añaden 1,2 equivalentes de base; se añaden solvente y agente deshidratante; la temperatura se eleva a 90-150 °C para convertirse en agua salina y se continúa hasta elevarse entre 130-190 °C para la reacción de policondensación; si es necesario proteger los extremos después de que se complete la polimerización, entonces se añaden aproximadamente 1-5 % de equivalentes de reactivo de protección de extremos, se hace reaccionar adicionalmente durante 10-20 h, se vierte en agua para la precipitación, y el producto se obtiene al continuar con lavado y secado.

Ejemplo 2. Síntesis de éster polisulfato-1 que contiene 4,4-dihidroxi-difenilo con grado de polimerización de 5~500 (PSE-2)

(1) Síntesis de bisfenol A protegido por fluoruro de sulfonilo: igual que en el Ejemplo 1.

(2) Síntesis de éster polisulfato de tipo bisfenol-2 (PSE-2) con grado de polimerización de 10~500



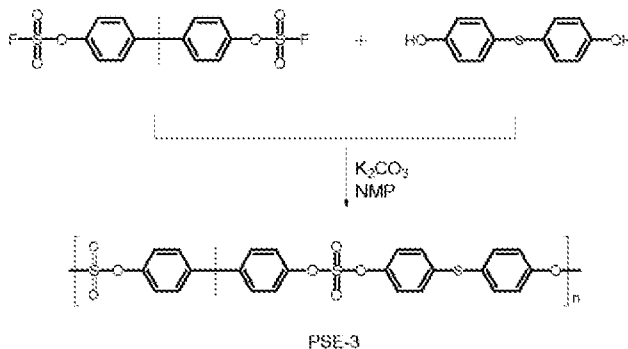
Bajo la atmósfera de nitrógeno, 392 g (10 mol) del bisfenol A preparado anteriormente protegido por fluoruro de sulfonilo y 202 g (10 mol) de éter 4,4-dihidroxi-difenilo con una cantidad molar igual, 300 g de solvente de NMP y 50 g de xileno se disolvieron completamente mediante calentamiento, después se añadió una cantidad molar de 120 % (1,2 mol) de carbonato de potasio catalizador, y la mezcla se hizo reaccionar a 130 °C con agitación mecánica durante 2 horas, se elevó a 170 °C y se hizo reaccionar durante 12 horas, y se vertió en agua para terminar la reacción. El producto de polimerización precipitado se separa, se extrae con etanol y se seca para obtener un éster polisulfato sólido blanco PSE-2 que contiene 4,4-dihidroxi-difenilo: rendimiento: 97 %. PSE-2 tiene un peso molecular promedio en número Mn de 40,1 kDa y PDI = 1,41.

Como puede verse, en comparación con el método de síntesis de poliéster tradicional, la presente invención es económica, y los subproductos son sales inorgánicas de fluoruro, que pueden venderse como productos industriales; las condiciones de reacción son suaves y fáciles de controlar, el proceso de reacción es simple y fácil de operar; el proceso de postratamiento es simple con poca contaminación ambiental, lo que es beneficioso para la producción industrial. Además, los compuestos de éster polisulfato de tipo bisfenol sintetizados por la presente invención tienen excelentes rendimientos mecánicos, rendimientos dieléctricos, rendimientos de tolerancia y rendimientos de resistencia a la abrasión.

Ejemplo 3. Síntesis de éster polisulfato-3 que contiene 4,4-dihidroxi-difenil tioéter con grado de polimerización de 5~500 (PSE-3)

(1) Síntesis de bisfenol A protegido por fluoruro de sulfonilo: igual que en el Ejemplo 1.

(2) Síntesis de éster polisulfato de tipo bisfenol-3 (PSE-3) con grado de polimerización de 10~500



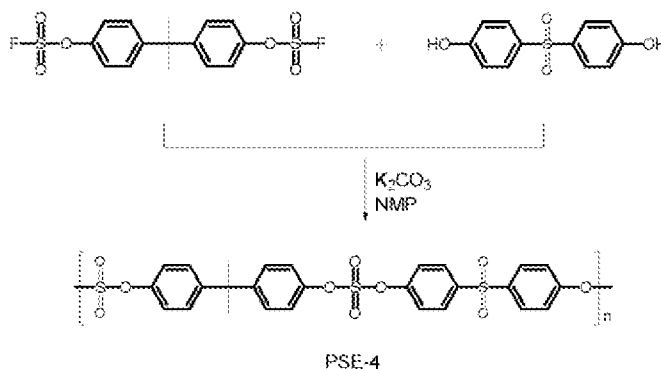
Bajo la atmósfera de nitrógeno, 392 g (10 mol) del bisfenol A preparado anteriormente protegido por fluoruro de sulfonilo y 218 g (10 mol) de 4,4-dihidroxi-difenil tioéter con una cantidad molar igual, 300 g de solvente de NMP y 50 g de xileno se disolvieron completamente mediante calentamiento, después se añadió 120 % de cantidad molar (1,2 mol) de carbonato de potasio catalizador, y la mezcla se hizo reaccionar a 130 °C con agitación mecánica durante 2 horas, se elevó a 170 °C y se hizo reaccionar durante 12 horas, y se vertió en agua para terminar la reacción. El producto de polimerización precipitado se separa, se extrae con etanol y se seca para obtener un éster polisulfato sólido blanco PSE-3 que contiene 4,4-dihidroxi-difenilo: rendimiento: 98 %. PSE-3 tiene un peso molecular promedio en número Mn de 90,2 kDa y PDI = 1,65.

Como puede verse, en comparación con el método de síntesis de poliéster tradicional, la presente invención es económica, y los subproductos son sales inorgánicas de fluoruro, que pueden venderse como productos industriales; las condiciones de reacción son suaves y fáciles de controlar, el proceso de reacción es simple y fácil de operar; el proceso de postratamiento es simple con poca contaminación ambiental, lo que es beneficioso para la producción industrial. Además, los compuestos de éster polisulfato de tipo bisfenol sintetizados por la presente invención tienen excelentes rendimientos mecánicos, rendimientos dieléctricos, rendimientos de tolerancia y rendimientos de resistencia a la abrasión.

Ejemplo 4. Síntesis de éster polisulfato-4 que contiene 4,4-dihidroxi-difenil sulfona con grado de polimerización de 10~500 (PSE-4)

(1) Síntesis de bisfenol A protegido por fluoruro de sulfonilo: igual que en el Ejemplo 1.

(2) Síntesis de éster polisulfato de tipo bisfenol-4 (PSE-4) con grado de polimerización de 10~500



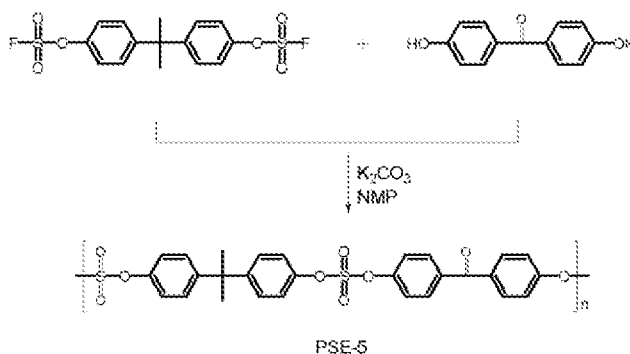
Bajo la atmósfera de nitrógeno, 392 g (10 mol) del bisfenol A preparado anteriormente protegido por fluoruro de sulfonilo y 250 g (10 mol) de 4,4-dihidroxi-difenil sulfona con una cantidad molar igual, 300 g de solvente NMP y 50 g de xileno se disolvieron completamente por calentamiento, luego se agregó una cantidad molar del 120 % (1,2 mol) del carbonato de potasio del catalizador, y la mezcla se hizo reaccionar a 130 °C con agitación mecánica durante 2 horas, se elevó a 170 °C y se reaccionó durante 12 h, y se vertió en agua para terminar la reacción. El producto de polimerización precipitado se separa, se extrae con etanol y se seca para obtener un éster polisulfato sólido blanco PSE-4 que contiene 4,4-dihidroxi-difenilo: rendimiento: 97 %. PSE-4 tiene un peso molecular promedio en número Mn de 41,2 kDa y PDI = 1,45.

Como puede verse, en comparación con el método de síntesis de poliéster tradicional, la presente invención es económica, y los subproductos son sales inorgánicas de fluoruro, que pueden venderse como productos industriales; las condiciones de reacción son suaves y fáciles de controlar, el proceso de reacción es simple y fácil de operar; el proceso de postratamiento es simple con poca contaminación ambiental, lo que es beneficioso para la producción industrial. Además, los compuestos de éster polisulfato de tipo bisfenol sintetizados por la presente invención tienen excelentes rendimientos mecánicos, rendimientos dieléctricos, rendimientos de tolerancia y rendimientos de resistencia a la abrasión.

Ejemplo 5. Síntesis de éster polisulfato-5 que contiene 4,4-dihidroxi-difenil cetona con grado de polimerización de 5~500 (PSE-5)

(1) Síntesis de bisfenol A protegido por fluoruro de sulfonilo: igual que en el Ejemplo 1.

(2) Síntesis de éster polisulfato de tipo bisfenol-5 (PSE-5) con grado de polimerización de 10~500

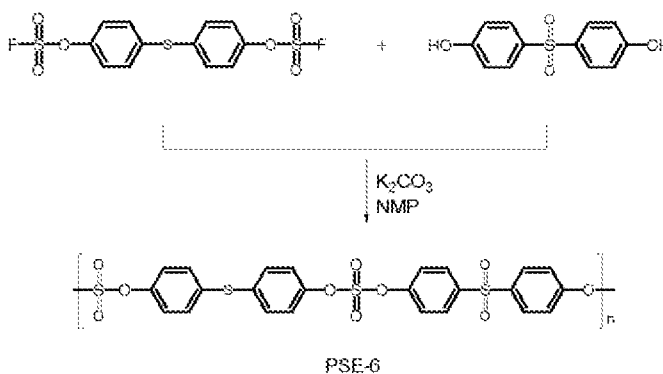


Bajo la atmósfera de nitrógeno, 392 g (10 mol) del bisfenol A preparado anteriormente protegido por fluoruro de sulfonilo y 202 g (10 mol) de 4,4-dihidroxi-difenil cetona con una cantidad molar igual, 300 g de solvente de NMP y 50 g de xileno se disolvieron completamente mediante calentamiento, después se añadió una cantidad molar de carbonato de potasio del 120 % (1,2 mol), y la mezcla se hizo reaccionar a 130 °C con agitación mecánica durante 2 horas, se elevó a 170 °C y se hizo reaccionar durante 12 horas, y se vertió en agua para terminar la reacción. El producto de polimerización precipitado se separa, se extrae con etanol y se seca para obtener un éster polisulfato sólido blanco PSE-5 que contiene 4,4-dihidroxi-difenilo: rendimiento: 98 %. PSE-5 tiene un peso molecular promedio en número Mn de 69,2 kDa y PDI = 1,52.

Como puede verse, en comparación con el método de síntesis de poliéster tradicional, la presente invención es económica, y los subproductos son sales inorgánicas de fluoruro, que pueden venderse como productos industriales; las condiciones de reacción son suaves y fáciles de controlar, el proceso de reacción es simple y fácil de operar; el proceso de postratamiento es simple con poca contaminación ambiental, lo que es beneficioso para la producción industrial. Además, los compuestos de éster polisulfato de tipo bisfenol sintetizados por la presente invención tienen excelentes rendimientos mecánicos, rendimientos dieléctricos, rendimientos de tolerancia y rendimientos de resistencia a la abrasión.

Ejemplo 6. Síntesis de éster polisulfato-6 que contiene 4,4-dihidroxi-difenil tioéter con grado de polimerización de 5~500 (PSE-6)

- (1) Síntesis de 4,4-dihidroxi-difenil tioéter de bisfenol protegido por fluoruro de sulfonilo: igual que en el Ejemplo 1.
- (2) Síntesis de éster polisulfato de tipo bisfenol-6 (PSE-6) con grado de polimerización de 10~500



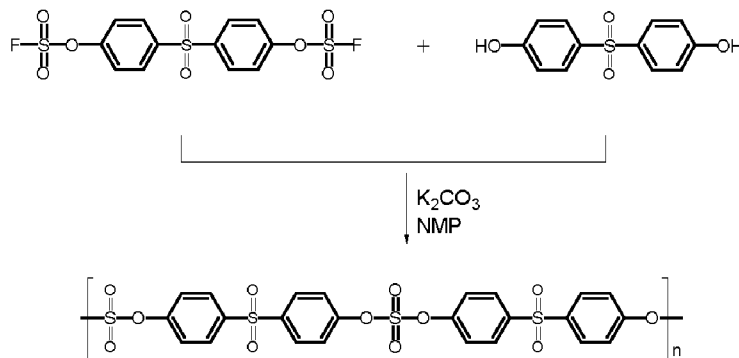
Bajo la atmósfera de nitrógeno, 382 g (10 mol) del bisfenol 4,4-dihidroxi-difenil tioéter preparado anteriormente protegido por fluoruro de sulfonilo y 250 g (10 mol) de 4,4-dihidroxi-difenil tioéter con una cantidad molar igual, 300 g de solvente de NMP y 50 g de xileno se disolvieron completamente mediante calentamiento, después se añadió una cantidad molar de 120 % (1,2 mol) de carbonato de potasio catalizador, y la mezcla se hizo reaccionar a 130 °C con agitación mecánica durante 2 horas, se elevó a 170 °C y se hizo reaccionar durante 12 horas, y se vertió en agua para terminar la reacción. El producto de polimerización precipitado se separa, se extrae con etanol y se seca para obtener un éster polisulfato sólido blanco PSE-6 que contiene 4,4-dihidroxi-difenil tioéter: rendimiento: 95 %. PSE-6 tiene un peso molecular promedio en número Mn de 77,9 kDa y PDI = 1,57.

Como puede verse, en comparación con el método de síntesis de poliéster tradicional, la presente invención es económica, y los subproductos son sales inorgánicas de fluoruro, que pueden venderse como productos industriales; las condiciones de reacción son suaves y fáciles de controlar, el proceso de reacción es simple y fácil de operar; el proceso de postratamiento es simple con poca contaminación ambiental, lo que es beneficioso para la producción industrial. Además, los compuestos de éster polisulfato de tipo bisfenol sintetizados por la presente invención tienen

excelentes rendimientos mecánicos, rendimientos dieléctricos, rendimientos de tolerancia y rendimientos de resistencia a la abrasión.

Ejemplo 7. Síntesis de éster polisulfato-7 que contiene 4,4-dihidroxi-difenil sulfona con grado de polimerización de 5~500 (PSE-7)

- (1) Síntesis de 4,4-dihidroxi-difenil sulfona protegida por fluoruro de sulfonilo: igual que en el Ejemplo 1.
- (2) Síntesis de éster polisulfato de tipo bisfenol-7 (PSE-7) con grado de polimerización de 10~500



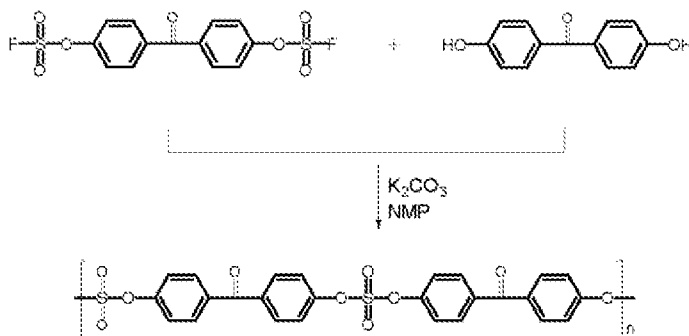
PSE-7

Bajo la atmósfera de nitrógeno, 414 g (10 mol) del 4,4-dihidroxi-difenil sulfona preparado anteriormente protegido por fluoruro de sulfonilo y 250 g (10 mol) de éter 4,4-dihidroxi-difenilo con una cantidad molar igual, 300 g de solvente de NMP y 50 g de xileno se disolvieron completamente mediante calentamiento, después se añadió una cantidad molar de 120 % (1,2 mol) de carbonato de potasio catalizador, y la mezcla se hizo reaccionar a 130 °C con agitación mecánica durante 2 horas, se elevó a 170 °C y se hizo reaccionar durante 12 horas, y se vertió en agua para terminar la reacción. El producto de polimerización precipitado se separa, se extrae con etanol y se seca para obtener un éster polisulfato sólido blanco PSE-7 que contiene 4,4-dihidroxi-difenilo: rendimiento: 95 %. PSE-7 tiene un peso molecular promedio en número  $M_n$  de 40,6 kDa y PDI = 1,44.

Como puede verse, en comparación con el método de síntesis de poliéster tradicional, la presente invención es económica, y los subproductos son sales inorgánicas de fluoruro, que pueden venderse como productos industriales; las condiciones de reacción son suaves y fáciles de controlar, el proceso de reacción es simple y fácil de operar; el proceso de postratamiento es simple con poca contaminación ambiental, lo que es beneficioso para la producción industrial. Además, los compuestos de éster polisulfato de tipo bisfenol sintetizados por la presente invención tienen excelentes rendimientos mecánicos, rendimientos dieléctricos, rendimientos de tolerancia y rendimientos de resistencia a la abrasión.

Ejemplo 8. Síntesis de éster polisulfato-8 que contiene 4,4-dihidroxi-difenil cetona con grado de polimerización de 5~500 (PSE-8)

- (1) Síntesis de 4,4-dihidroxi-difenil cetona protegida por fluoruro de sulfonilo: igual que en el Ejemplo 1.
- (2) Síntesis de éster polisulfato de tipo bisfenol-8 (PSE-8) con grado de polimerización de 10~500



PSE-8

Bajo la atmósfera de nitrógeno, 387 g (10 mol) de la 4,4-dihidroxi-difenil cetona preparada anteriormente protegida por fluoruro de sulfonilo y 214 g (10 mol) de 4,4-dihidroxi-difenil cetona con una cantidad molar igual, 300 g de solvente de NMP y 50 g de xileno se disolvieron completamente mediante calentamiento, después se añadió una cantidad



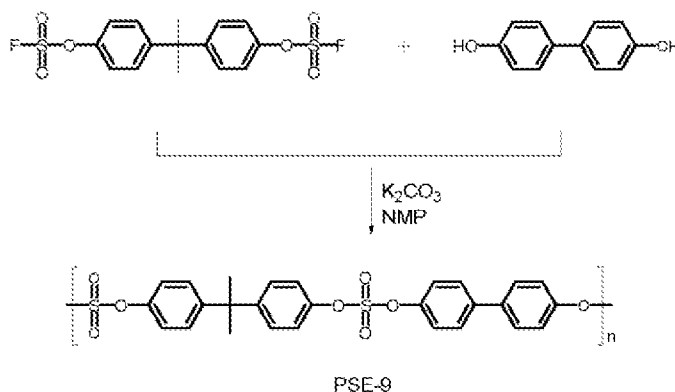
molar de 120 % (1,2 mol) de carbonato de potasio catalizador, y la mezcla se hizo reaccionar a 130 °C con agitación mecánica durante 2 horas, se elevó a 170 °C y se hizo reaccionar durante 12 horas, y se vertió en agua para terminar la reacción. El producto de polimerización precipitado se separa, se extrae con etanol y se seca para obtener un éster polisulfato sólido blanco PSE-8 que contiene 4,4-dihidroxi-difenilo: rendimiento: 97 %. PSE-8 tiene un peso molecular promedio en número Mn de 132,2 kDa y PDI = 2,62.

Como puede verse, en comparación con el método de síntesis de poliéster tradicional, la presente invención es económica, y los subproductos son sales inorgánicas de fluoruro, que pueden venderse como productos industriales; las condiciones de reacción son suaves y fáciles de controlar, el proceso de reacción es simple y fácil de operar; el proceso de postratamiento es simple con poca contaminación ambiental, lo que es beneficioso para la producción industrial. Además, los compuestos de éster polisulfato de tipo bisfenol sintetizados por la presente invención tienen excelentes rendimientos mecánicos, rendimientos dieléctricos, rendimientos de tolerancia y rendimientos de resistencia a la abrasión.

Ejemplo 9. Síntesis de éster polisulfato-9 que contiene 4,4-dihidroxi-bifenilo con grado de polimerización de 5~500 (PSE-9)

(1) Síntesis de bisfenol A protegido por fluoruro de sulfonilo: igual que en el Ejemplo 1.

(2) Síntesis de éster polisulfato de tipo bisfenol-9 (PSE-9) con grado de polimerización de 10~500



Bajo la atmósfera de nitrógeno, 392 g (10 mol) del bisfenol A preparado anteriormente protegido por fluoruro de sulfonilo y 186 g (10 mol) de 4,4-dihidroxi-bifenilo con una cantidad molar igual, 300 g de solvente de NMP y 50 g de xileno se disolvieron completamente mediante calentamiento, después se añadió una cantidad molar de 120 % (1,2 mol) de carbonato de potasio catalizador, y la mezcla se hizo reaccionar a 130 °C con agitación mecánica durante 2 horas, se elevó a 170 °C y se hizo reaccionar durante 12 horas, y se vertió en agua para terminar la reacción.

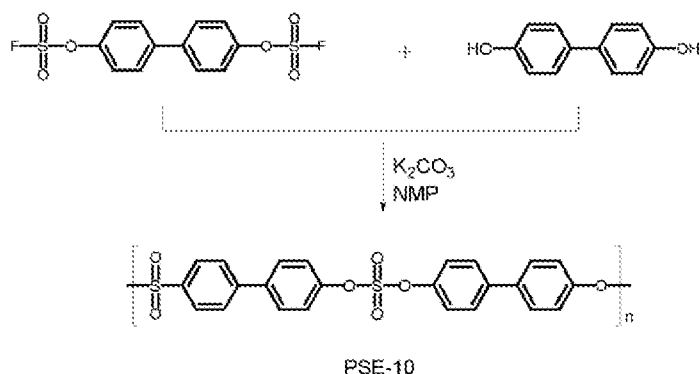
El producto de polimerización precipitado se separa, se extrae con etanol y se seca para obtener un éster polisulfato sólido blanco PSE-9 que contiene 4,4-dihidroxi-difenilo: rendimiento: 95 %. PSE-9 tiene un peso molecular promedio en número Mn de 79,2 kDa y PDI = 1,60.

Como puede verse, en comparación con el método de síntesis de poliéster tradicional, la presente invención es económica, y los subproductos son sales inorgánicas de fluoruro, que pueden venderse como productos industriales; las condiciones de reacción son suaves y fáciles de controlar, el proceso de reacción es simple y fácil de operar; el proceso de postratamiento es simple con poca contaminación ambiental, lo que es beneficioso para la producción industrial. Además, los compuestos de éster polisulfato de tipo bisfenol sintetizados por la presente invención tienen excelentes rendimientos mecánicos, rendimientos dieléctricos, rendimientos de tolerancia y rendimientos de resistencia a la abrasión.

Ejemplo 10. Síntesis de éster polisulfato-10 que contiene 4,4-dihidroxi-bifenilo con grado de polimerización de 10~500 (PSE-10)

(1) Síntesis de 4,4-dihidroxi-bifenilo protegido por fluoruro de sulfonilo: igual que en el Ejemplo 1.

(2) Síntesis de éster polisulfato de tipo bisfenol-10 (PSE-10) con grado de polimerización de 10~500



Bajo la atmósfera de nitrógeno, 350 g (10 mol) del bisfenol A preparado anteriormente protegido por fluoruro de sulfonilo y 186 g (10 mol) de éter 4,4-dihidroxi-difenilo con una cantidad molar igual, 300 g de solvente de NMP y 50 g de xileno se disolvieron completamente mediante calentamiento, después se añadió una cantidad molar de 120 % (1,2 mol) de carbonato de potasio catalizador, y la mezcla se hizo reaccionar a 130 °C con agitación mecánica durante 2 horas, se elevó a 170 °C y se hizo reaccionar durante 12 horas, y se vertió en agua para terminar la reacción.

El producto de polimerización precipitado se separa, se extrae con etanol y se seca para obtener un éster polisulfato sólido blanco PSE-10 que contiene 4,4-dihidroxi-difenilo: rendimiento: 95 %. PSE-10 tiene un peso molecular promedio en número Mn de 126,2 kDa y PDI = 1,72.

Como puede verse, en comparación con el método de síntesis de poliéster tradicional, la presente invención es económica, y los subproductos son sales inorgánicas de fluoruro, que pueden venderse como productos industriales; las condiciones de reacción son suaves y fáciles de controlar, el proceso de reacción es simple y fácil de operar; el proceso de postratamiento es simple con poca contaminación ambiental, lo que es beneficioso para la producción industrial. Además, los compuestos de éster polisulfato de tipo bisfenol sintetizados por la presente invención tienen excelentes rendimientos mecánicos, rendimientos dieléctricos, rendimientos de tolerancia y rendimientos de resistencia a la abrasión.

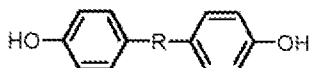
## REIVINDICACIONES

1. Un método de síntesis para un polímero enlazador de tipo éster sulfato (amina), que comprende:

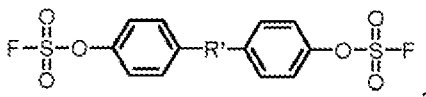
un monómero que contiene grupo hidroxilo o amino y un monómero de fluoruro de sulfurilo que proceden a una reacción de policondensación en una condición básica mediante un proceso en un solo recipiente, en donde,  
 el monómero que contiene un grupo hidroxilo tiene una fórmula estructural de  $\text{HO-X(-OH)}_a$ , en donde X es un compuesto aromático que contiene un heterociclo, un compuesto aromático que no contiene heterociclo, un hidrocarburo alifático, un aminoácido o un derivado de aminoácido, a es un número entero de 1 a 3,  
 el monómero que contiene grupo amino tiene una fórmula estructural de  $\text{H}_2\text{N-Z(-NH}_2)_b$ , en donde Z es un compuesto aromático que contiene un heterociclo, un compuesto aromático que no contiene heterociclo, un hidrocarburo alifático, un aminoácido o un derivado de aminoácido, b es un número entero de 1 a 3,  
 el monómero de fluoruro de sulfurilo tiene una fórmula estructural de  $\text{FO}_2\text{S-Y-SO}_2\text{F}$ , en donde Y es un compuesto aromático, un hidrocarburo alifático, un aminoácido o un derivado de aminoácido, en donde la condición básica se logra mediante la adición de base inorgánica, la base inorgánica es al menos una seleccionada del grupo que consiste en fosfato de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, fosfato de sodio y carbonato de cesio.

2. El método de síntesis de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en la fórmula estructural del monómero de fluoruro de sulfurilo  $\text{FO}_2\text{S-Y-SO}_2\text{F}$ , Y es un compuesto aromático o hidrocarburo, que comprende al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en grupos sulfonilo, carbonilo, amida, éter y heteroarilo.

3. El método de síntesis de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el monómero que contiene grupo hidroxilo es un monómero de bisfenol que tiene una fórmula estructural de



el monómero de fluoruro de sulfurilo tiene una fórmula estructural de



en donde, R es igual o diferente de R', R y R' son -S-, -O-, -CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(O)-, -S(O)<sub>2</sub>-, -C(O)NH- o -C(O)O-.

4. El método de síntesis de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la base inorgánica y el monómero de fluoruro de sulfurilo tienen una relación molar de 0,5:1~4:1.

5. El método de síntesis de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la reacción de policondensación ocurre en presencia o ausencia de solvente.

6. El método de síntesis de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el solvente es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en sulfolano, N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dimetilacetamida (DEF), dimetilsulfóxido (DMSO), N-metilpirrolidona (NMP), clorobenceno, xileno, trimetilbenceno, tetrahidrofurano, n-hexano y ciclopentano, el solvente comprende al menos un agente portador de agua, el agente portador de agua es clorobenceno, xileno, trimetilbenceno o n-hexano.

7. El método de síntesis de acuerdo con la reivindicación 5, en donde cuando la reacción de policondensación ocurre en ausencia de solvente, la reacción de policondensación procede en el estado en que el monómero que contiene grupo hidroxilo o amino y el monómero de fluoruro de sulfurilo están fundidos.

8. El método de síntesis de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el método de síntesis procede a la reacción de protección de extremos o a la reacción de modificación de extremos después de completada la reacción de policondensación.

9. El método de síntesis de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el reactivo de protección de extremos en la reacción de protección de extremos es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en clorometano, fenol, derivados a base de fenol y compuesto monofuncional de clorobenzofenona.

10. Un polímero enlazador de tipo éster sulfato (amina) preparado mediante el método de síntesis de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9.

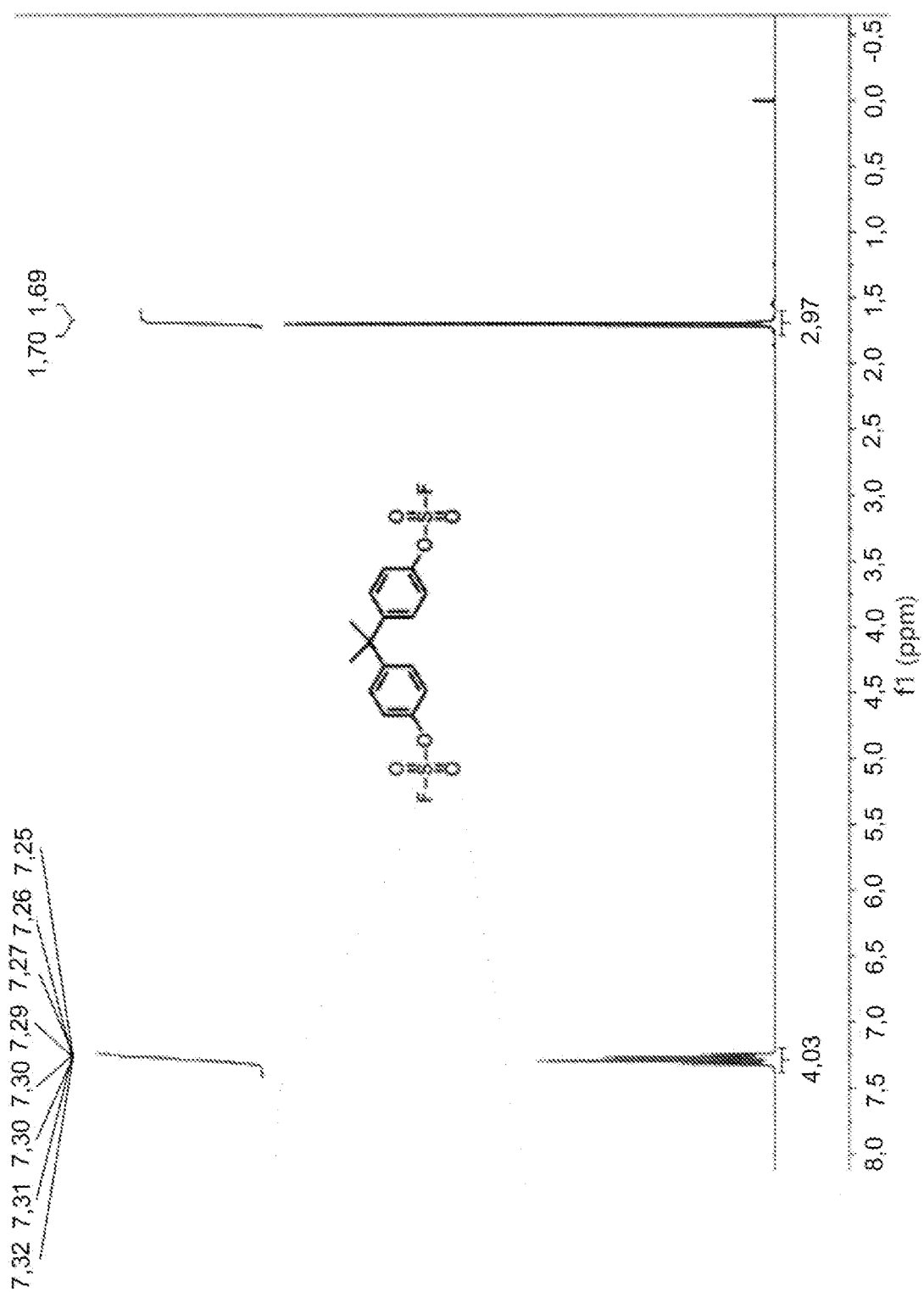


Figura 1

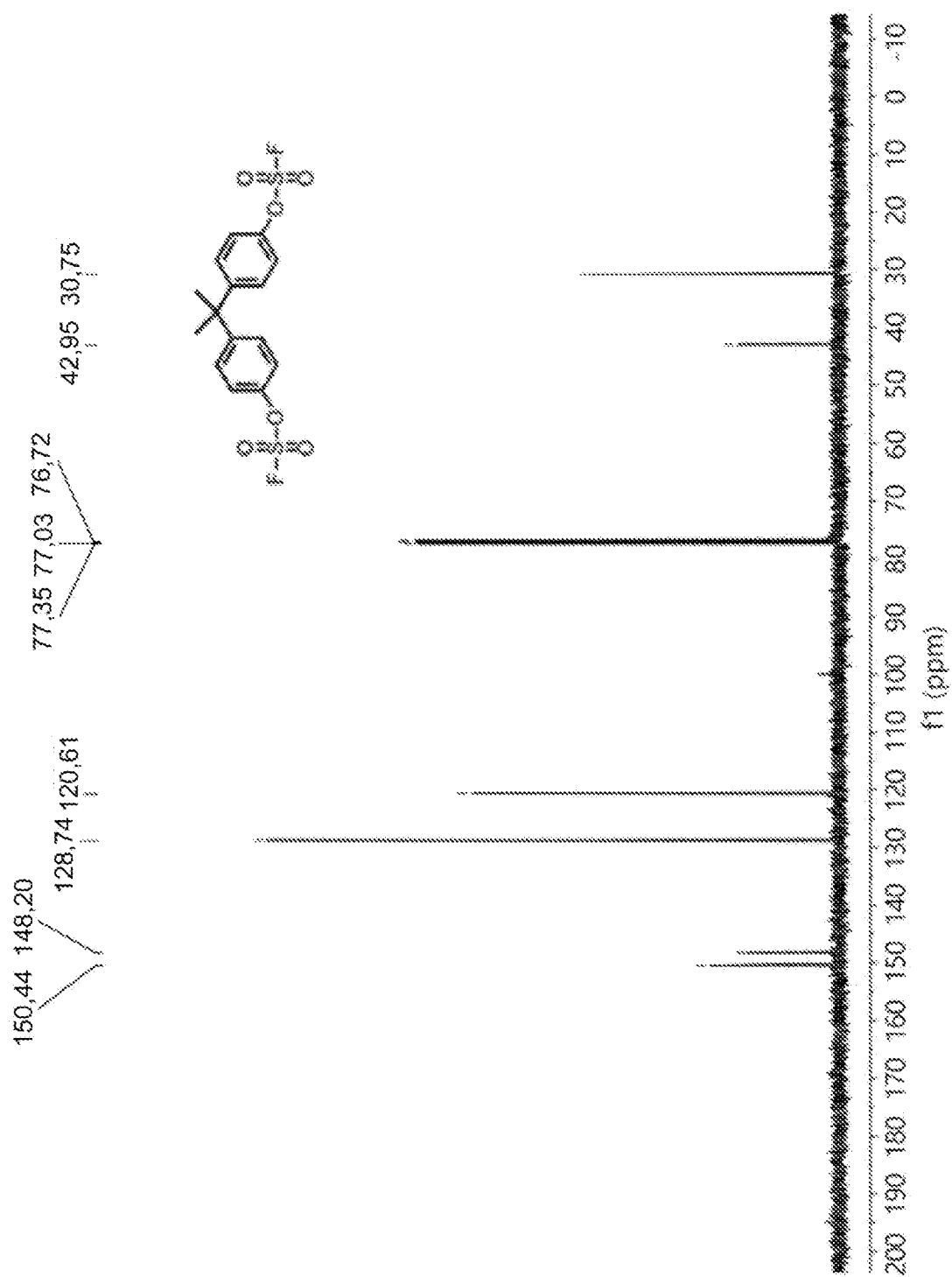


Figura 2

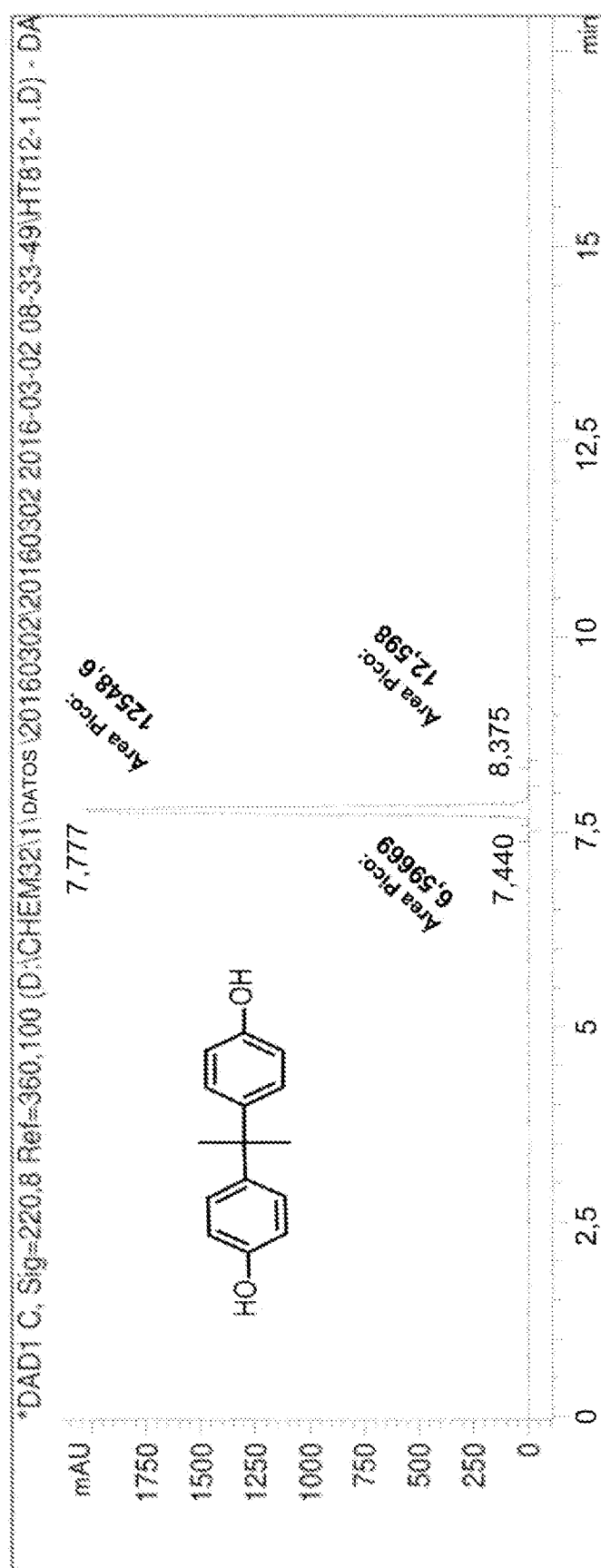


Figura 3

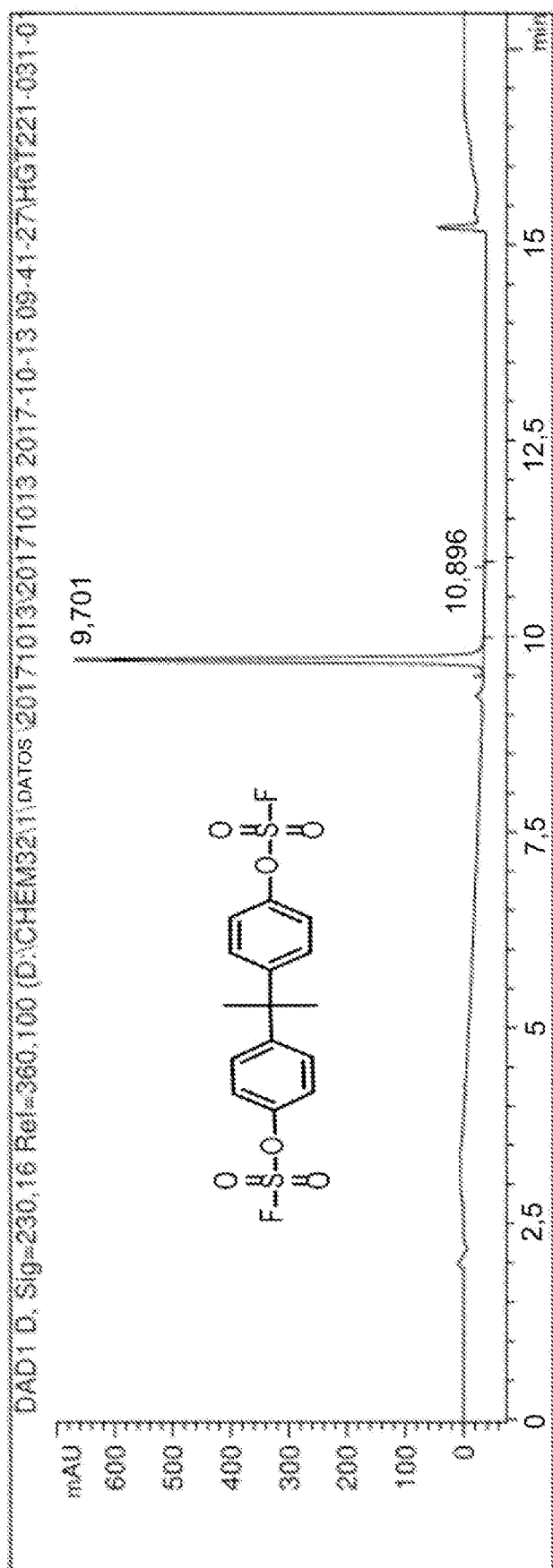


Figura 4

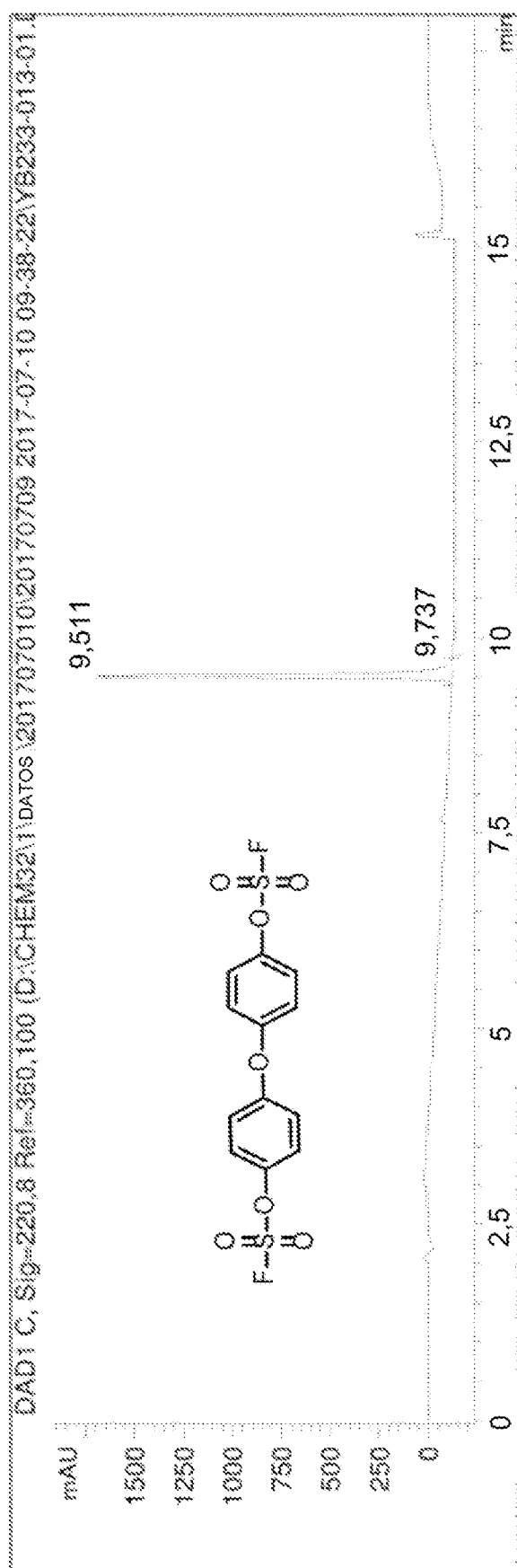


Figura 5



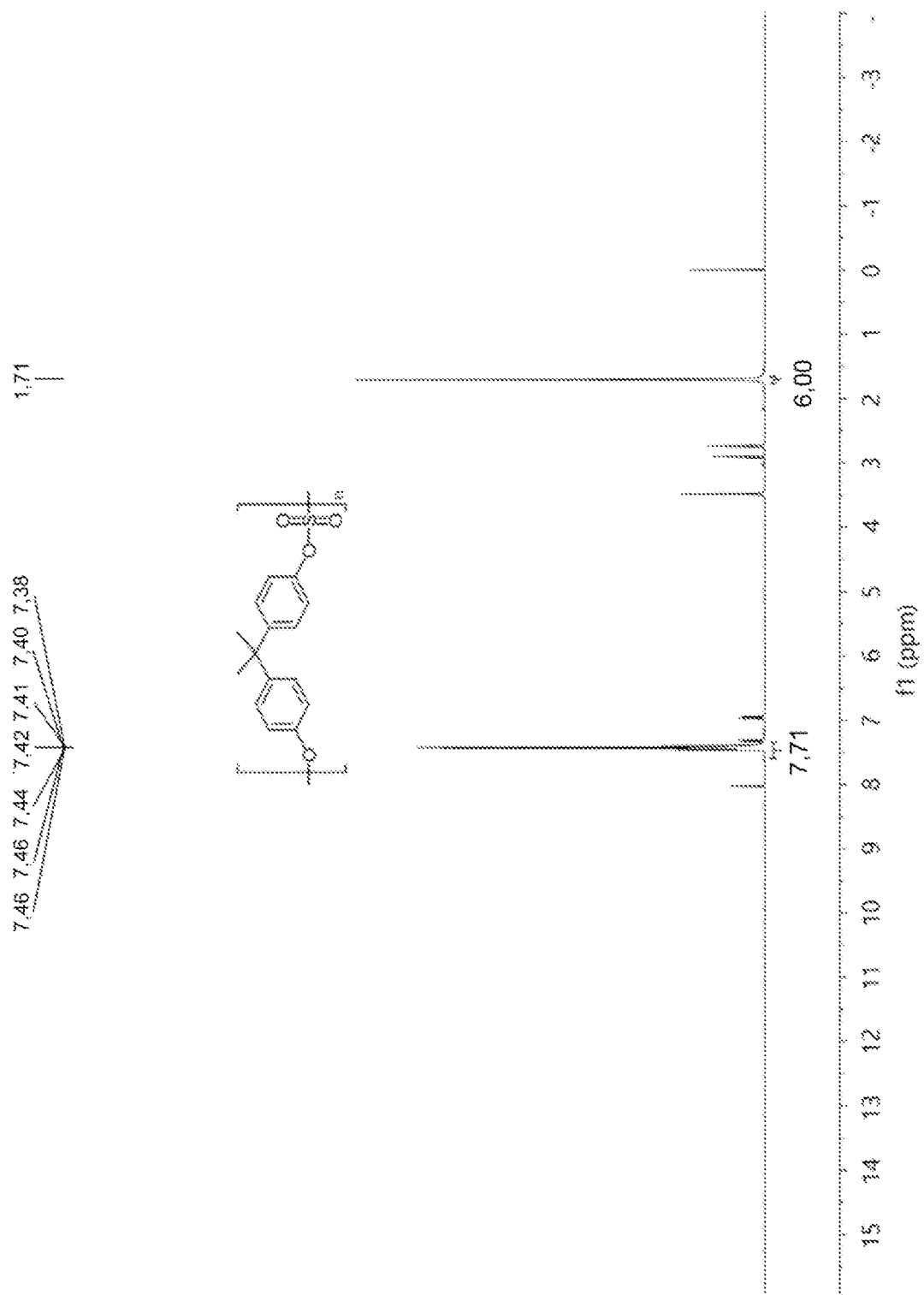


Figura 6

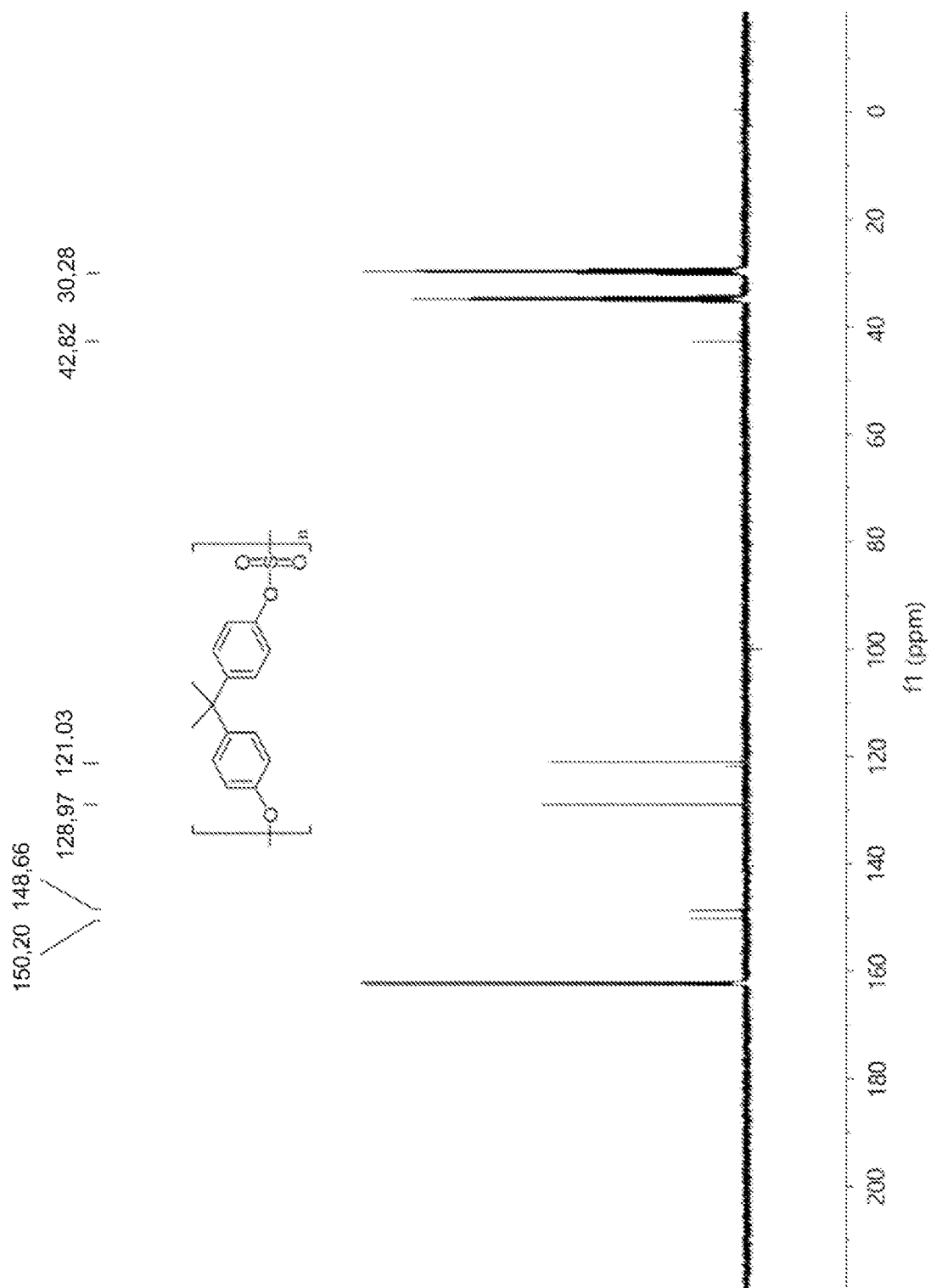


Figura 7

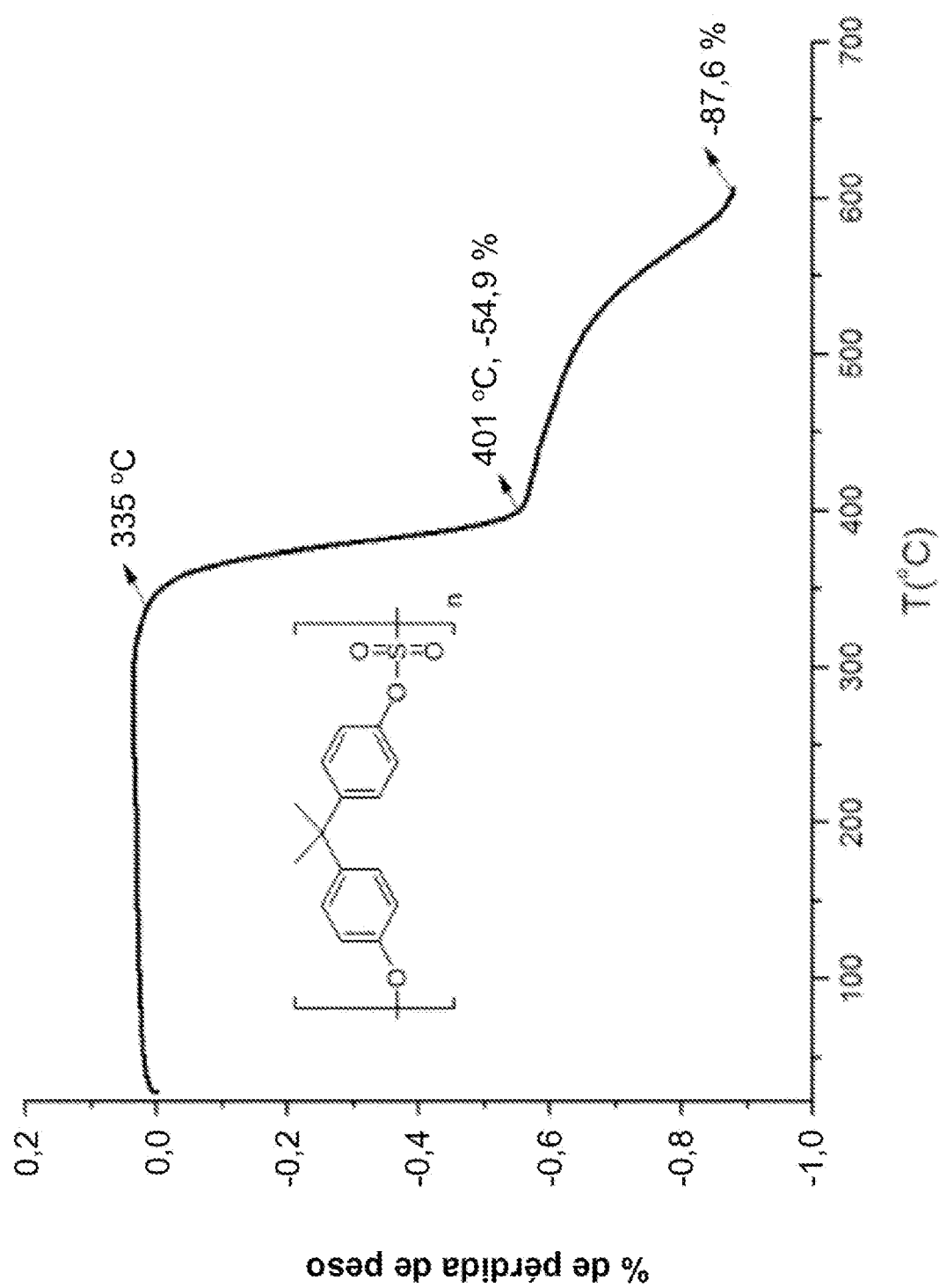


Figura 8

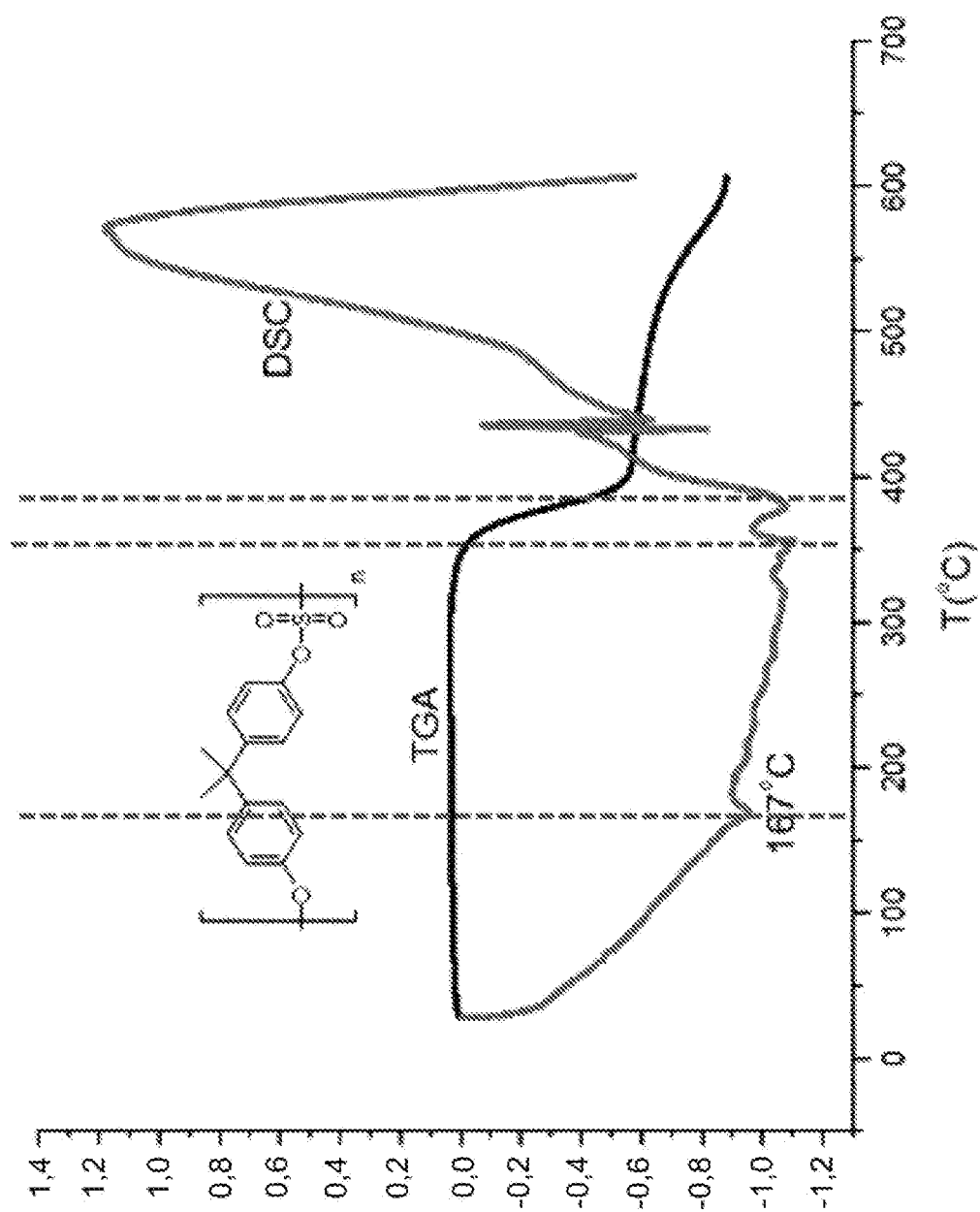


Figura 9

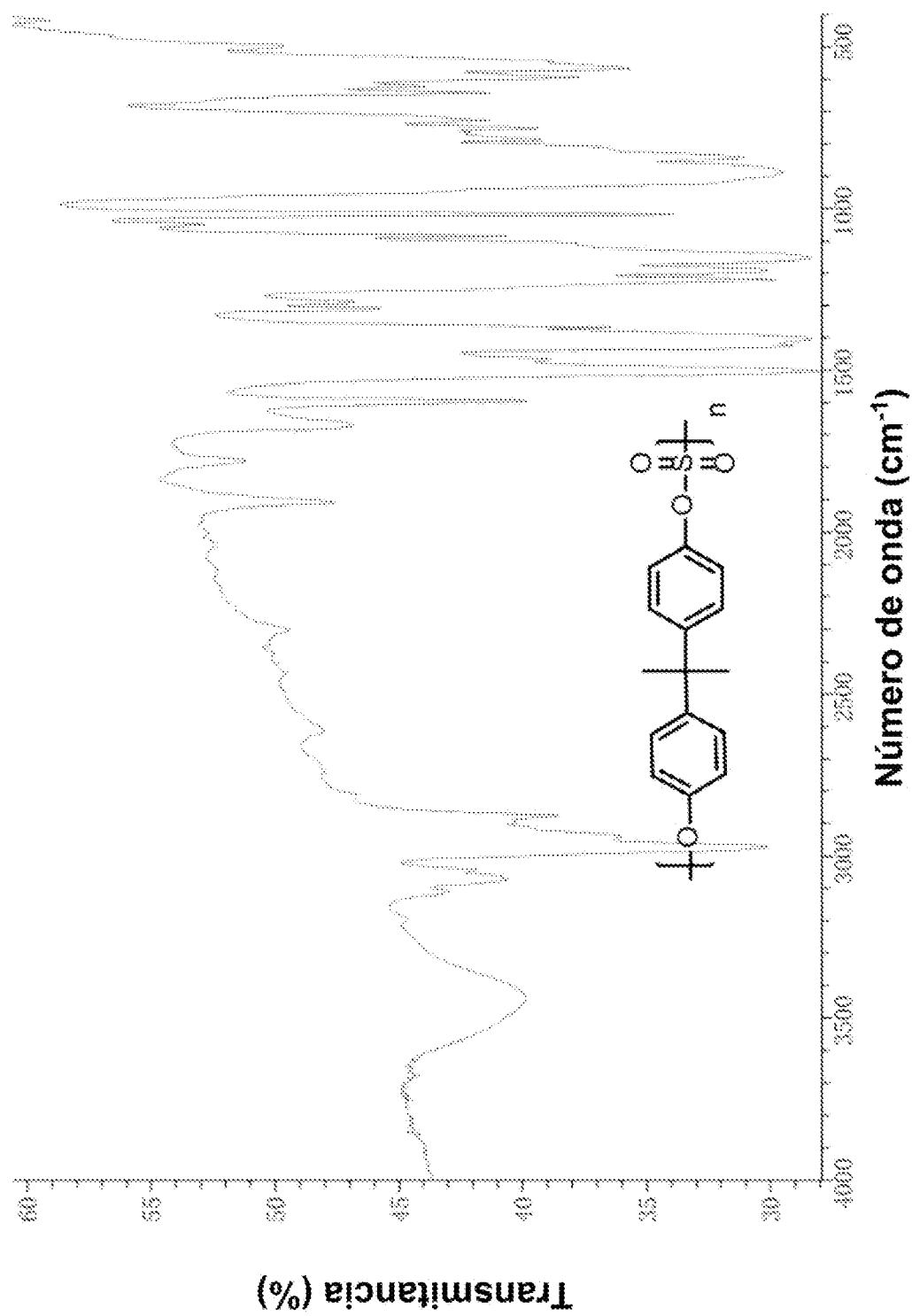


Figura 10

