

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

63 586

Patent dodatkowy
do patentu _____

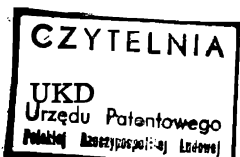
Zgłoszono: 23.XII.1968 (P 130 820)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20.VIII.1971

Kl. 39 b⁵, 17/13

MKP C 08 g, 17/13



Współtwórcy wynalazku: Zbigniew Wielgosz, Piotr Penczek, Tadeusz Rawski

Właściciel patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania termoodpornych poliwęglanów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania termoodpornych poliwęglanów o wysokich temperaturach zeszklenia przez reakcję dwufenoli z fosgenem lub bis-chloromrówczanami dwufenoli w środowisku zasadowym.

Znane sposoby wytwarzania termoodpornych poliwęglanów polegają na użyciu do ich syntezy dwufenoli zawierających jako podstawniki chlorowce, jak 2,2-bis-/4-hydroksy-3,5-dwuchlorofenyl-/propan lub chlorobisfenole otrzymywane z produktu kondensacji chloralu z fenolem. Znane poliwęglany wytwarzane z dwufenoli zawierających atomy chlorowca posiadają temperatury zeszklenia powyżej 160°C i mogą być stosowane w warunkach ciągłego działania temperatury 160—200°C. Mają one jednak tę wadę, że chwilowe działanie temperatury wyższej od maksymalnie dopuszczalnej powoduje wydzielanie chlorowodoru silnie korozyjnego metalową aparaturę.

Znane są również termoodporne poliwęglany otrzymywane z dwufenoli, będących pochodnymi norbornanu, sześciowodoro-4,7-metanoindanu i dziesięciowodoro-1,4:5,8-dwumetanonaftalenu. Znane poliwęglany wytworzone z wymienionych powyżej dwufenoli topią się powyżej temperatury 300°C i posiadają temperatury zeszklenia powyżej 200°C. Dobrze rozpuszczają się w wielu rozpuszczalnikach organicznych. Folie otrzymane z tych polimerów posiadają dobre własności mechaniczne i dielektryczne, przy czym są one praktycznie nie-

2

zmienne do temperatury 200°C. Znane dwufenole tego typu otrzymuje się, wychodząc z produktów reakcji dienowej cyklopentadienu lub dwucyklopentadienu z etylenem lub jego pochodnymi. Ich otrzymywanie jest procesem złożonym i kosztownym, bowiem wymaga w przypadku najprostszego dwufenolu z tej grupy, 2,2-bis/4-hydroksyfenyl-/norbornanu, przeprowadzenia aż czterech pośrednich stadiów syntezy.

Obecnie stwierdzono, że termoodporne poliwęglany o jeszcze korzystniejszych własnościach, zwłaszcza o wyższych temperaturach zeszklenia, wytwarza się przez reakcję dwufenoli z fosgenem lub z bis-chloromrówczanami dwufenoli w środowisku zasadowym w ten sposób, że jako dwufenol lub jeden z dwufenoli stosuje się związek o wzorze ogólnym 1, w którym R₁ oznacza atom wodoru lub niewielką grupę alkilową, R₂ oznacza atom wodoru lub grupę metylową, a R₃ i R₄ oznaczają atom wodoru lub grupę metylową, atom chloru lub atom bromu, przy czym R₃ i R₄ mogą oznaczać jednakowe lub różne atomy lub grupy atomów.

Dwufenole o wzorze ogólnym 1 wytwarza się przez kondensację w środowisku kwaśnym związków o wzorze ogólnym 2, w którym R₁ oznacza atom wodoru lub niewielką grupę alkilową, a R₂ oznacza atom wodoru lub grupę metylową, z fenolami o wzorze ogólnym 3, w którym R₃ i R₄ oznaczają atom wodoru lub grupę metylową, przy

czym R_3 i R_4 mogą oznaczać jednakowe lub różne atomy lub grupy. Kondensację prowadzi się w środowisku kwasów nieorganicznych lub organicznych, a zwłaszcza w środowisku chlorowodoru, kwasu siarkowego, kwasu octowego lub ich mieszanin, wobec znanych skądinąd katalizatorów, zwłaszcza trójfluorku boru, merkaptanu metylowego, merkaptanu etylowego, kwasu tioglikolowego lub bez katalizatorów.

Związki o wzorze ogólnym 2 w którym R_1 i R_2 mają podane powyżej znaczenie, wytwarza się przez ogrzewanie akroleiny, aldehydu krotonowego, ketonu metylowowinyloвого, ketonu etylowowinyloвого lub ketonu propylowowinyloвого z antracenenem co prowadzi do otrzymania odpowiednio: 11-formylo-9, 10-dwuwodoro-9, 10-etanoantracenu, 11-formylo-12-metylo-9, 10-dwuwodoro-9, 10-etanoantracenu, 11-acetylo-9, 10-dwuwodoro-9, 10-etanoantracenu, 11-propionylo-9, 10-dwuwodoro-9, 10-etanoantracenu i 11-butyrylo-9, 10-dwuwodoro-9, 10-etanoantracenu. Do otrzymywania powyższych związków można stosować nie tylko czysty antracen, lecz również produkty koksochemiczne zawierające od 30 do 95, a najkorzystniej od 50 do 65% antracenu.

Jako fenole o wzorze ogólnym 3 stosuje się zwłaszcza fenol, o-krezol lub 2, 6-ksylenol.

Termoodporne poliwęglany wytwarza się z dwufenoli o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 oznacza atom wodoru lub niewielką grupę alkilową, R_2 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, a R_3 i R_4 lub tylko R_3 oznaczają atom chloru lub bromu. Dwufenole te wytwarza się przez działanie odpowiednio chlorem lub bromem na dwufenole o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 i R_2 mają podane powyżej znaczenie, a R_3 i R_4 lub tylko R_3 oznaczają atom wodoru.

Termoodporne poliwęglany wytwarza się sposobem według wynalazku najkorzystniej z dwufenoli o wzorze ogólnym 1, w którym albo R_1 , R_2 , R_3 i R_4 oznaczają atomy wodoru albo R_1 , R_3 i R_4 oznaczają atomy wodoru, a R_2 oznacza grupę metylową, albo R_1 oznacza grupę metylową, a R_2 , R_3 i R_4 oznaczają atomy wodoru.

Odmiana sposobu według wynalazku polega na tym, że jako dwufenole stosuje się dwufenole o wzorze ogólnym 1 w mieszaninie z innymi znanymi dwufenolami, zwłaszcza 2,2-bis-(4-hydroksyfenylo)-propanem, przy czym zawartość innych dwufenoli w mieszaninie wynosi od 0,01 do 85% molowych. Poliwęglany wytwarza się z wyżej wymienionych dwufenoli łącznie z fosgenem lub bis-chloromrówczanami tych samych lub innych, znanych dwufenoli w środowisku zasadowym, składającym się głównie z akceptorów chlorowodoru, na przykład amin trzeciorzędowych, zwłaszcza pirydyny, lub wodnych roztworów wodorotlenków metali alkalicznych, zwłaszcza wodorotlenku sodowego, oraz ewentualnie wobec znanych skądinąd katalizatorów, na przykład trzeciorzędowych amin lub ich soli, zwłaszcza trójetiloaminy lub czwartorzędowych zasad amoniowych lub ich soli, zwłaszcza chlorku trójetilobenzyloamoniowego.

Wytwarzanie termoodpornych poliwęglanów sposobem według wynalazku jest korzystne pod wzglę-

dem ekonomicznym, zwłaszcza w przypadku poliwęglanu wytwarzanego z dwufenolu będącego produktem reakcji fenolu z 11-formylo-9, 10-dwuwodoro-9, 10-etanoantracenenem otrzymywanym w reakcji dienowej antracenu z akroleiną. Sposób wytwarzania tego dwufenolu jest prosty i przebiega tylko w dwóch etapach, licząc począwszy od antracenu i akroleiny jako surowców wyjściowych i z dużą wydajnością, a stosowane surowce są tanie i ogólnie dostępne. Szczególnie kcrzystna technologicznie i ekonomicznie jest możliwość wykorzystania niskoprocentowego technicznego antracenu, zwłaszcza zawierającego 50 — 65% czystego antracenu.

Termoodporne poliwęglany otrzymywane sposobem według wynalazku posiadają temperatury zeszklenia powyżej 250°C i wykazują bardzo dobrą odporność termiczną, co umożliwia ich stosowanie w warunkach ciągłego działania temperatury do 200 — 250°C. Ponadto posiadają doskonałe własności mechaniczne i elektryczne, praktycznie niezmiennie do temperatury zeszklenia tych polimerów.

Dobrze rozpuszczają się w licznych rozpuszczalnikach organicznych, na przykład w chlorku metylenu, co pozwala wytwarzać z nich folie metodą wylewania z roztworu. Termoodporne poliwęglany wytwarzane sposobem według wynalazku z dwufenoli o wzorze ogólnym 1, w którym R_3 i R_4 oznaczają atomy chloru lub bromu są ponadto niepalne.

Termoodporne poliwęglany wytwarzane sposobem według wynalazku mogą być stosowane w tych wszystkich przypadkach, kiedy wymagana jest wysoka odporność termiczna materiału, przy jednocześnie dobrej wytrzymałości mechanicznej i korzystnych własnościach dielektrycznych, zwłaszcza jako folie elektroizolacyjne.

Przykład I. Do mieszaniny zawierającej 20,2 g 11-[bis-(4-hydroksyfenylo)metylo]-9,10-dwuwodoro-9,10-etanoantracenu, 250 ml 2%-owego roztworu wodorotlenku sodowego, 0,2 g hydrosulfitu, 0,1 g trójetiloaminy i 200 ml chlorku metylenu wprowadza się, utrzymując temperaturę 20—30°C, 7 g fosgeny. Następnie dodaje się 25 ml 20%-owego roztworu wodorotlenku sodowego. Po 3 godzinach energicznego mieszania oddziela się warstwę wodną, a warstwę organiczną przemywa się najpierw 5%-owym kwasem solnym, a następnie wodą do odczynu obojętnego. Polimer wyodrębnia się z roztworu przez wytrącenie acetonem. Otrzymuje się 20 g polimeru o lepkości istotnej 1,2 i temperaturze zeszklenia 275°C. Z roztworu polimeru w chlorku metylenu otrzymuje się przez odparowanie rozpuszczalnika całkowicie klarowne i bezbarwne folie o doskonałych własnościach mechanicznych i dielektrycznych w szerokim zakresie temperatur.

Przykład II. Do mieszaniny zawierającej 10,7 g 11-[bis-(4-hydroksyfenylo)metylo]-12-metylo-9,10-dwuwodoro-9,10-etanoantracenu, 250 ml 2%-owego roztworu wodorotlenku sodowego, 0,2 g hydrosulfitu, 0,1 g trójetiloaminy i 100 ml chlorku metylenu dodaje się roztwór 14,0 g dwuchloromrówczanu 11-[bis-(4-hydroksyfenylo)metylo]-12-metylo-9,10-dwuwodoro-9,10-etanoantracenu i mie-

szą utrzymując temperaturę 20—30°C. Po 3 godzinach oddziela się warstwę wodną, warstwę organiczną przemywa 5%-owym kwasem solnym, a następnie wodą do odczynu obojętnego. Polimer wydziela się z roztworu przez wytrącenie acetonem. Otrzymuje się 20,5 g polimeru o lepkości istotnej 0,7.

Przykład III. 21,4 g 11-[2,2-bis(4-hydroksyfenylo) etylo] - 9,10-dwuwodoro - 9,10-etanoantracenu rozpuszcza się w 200 ml roztworu składającego się z 50 ml pirydyny i 150 ml chlorku metylenu. Utrzymując temperaturę 25—30°C wprowadza się 6 g fosgenu. Następnie mieszaninę reakcyjną zakwasza się 5%-owym kwasem solnym i przemywa wodą do odczynu obojętnego. Polimer wydziela się z roztworu przez wytrącenie acetonem. Otrzymuje się 20 g polimeru o lepkości istotnej 0,8.

Przykład IV. 13,6 g 11-[bis(4-hydroksy-3,5-dwuchlorofenylo)metylo] - 9,10-dwuwodoro - 9,10-etanoantracenu i 16,7 g dwuchloromrówczanu 11-[bis(4-hydroksy-3,5-dwuchlorofenylo) metylo]-9,10-dwuwodoro-9,10-etanoantracenu rozpuszcza się w 200 ml roztworu składającego się z 50 ml pirydyny i 150 ml chlorku metylenu i miesza utrzymując temperaturę 20—30°C. Po 1 godzinie mieszaninę reakcyjną zakwasza się 5%-owym kwasem solnym, a następnie przemywa wodą do odczynu obojętnego. Polimer wydziela się z roztworu przez wytrącenie acetonem. Otrzymuje się 26 g polimeru o lepkości istotnej 0,6.

Przykład V. Do mieszaniny zawierającej 20,2 g 11-[bis(4-hydroksyfenylo)metylo]-9,10-dwuwodoro-9,10-etanoantracenu, 11,4 g 2,2-bis(4-hydroksyfenylo) propanu, 500 ml 2%-owego roztworu wodorotlenku sodowego, 0,3 g hydrosulfitu, 0,2 g trójetyloaminy i 300 ml chlorku metylenu wprowadza się, utrzymując temperaturę 20—30°C, 14 g fosgenu. Następnie dodaje się 50 ml 20%-owego roztworu wodorotlenku sodowego. Po 3 godzinach mieszania oddziela się warstwę wodną, a warstwę organiczną przemywa się 5%-owym kwasem sol-

nym, a następnie wodą do odczynu obojętnego. Polimer wydziela się z roztworu przez wytrącenie heptanem. Otrzymuje się 30 g polimeru o lepkości istotnej 1,2.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania termoodpornych poliwęglanów przez reakcję dwufenoli z fosgenem lub z bis-chloromrówczanami dwufenoli w środowisku zasadowym, **znamienny tym**, że jako dwufenol lub jeden z dwufenoli stosuje się związek o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 oznacza atom wodoru lub niewielką grupę alkilową, R_2 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, a R_3 i R_4 oznaczają atom wodoru, grupę metylową, atom chloru lub atom bromu, przy czym R_3 i R_4 mogą oznaczać jednakowe lub różne atomy lub grupy atomów.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się dwufenol o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 , R_2 , R_3 i R_4 oznaczają atomy wodoru.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się dwufenol o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 , R_3 i R_4 oznaczają atomy wodoru, a R_2 oznacza grupę metylową.

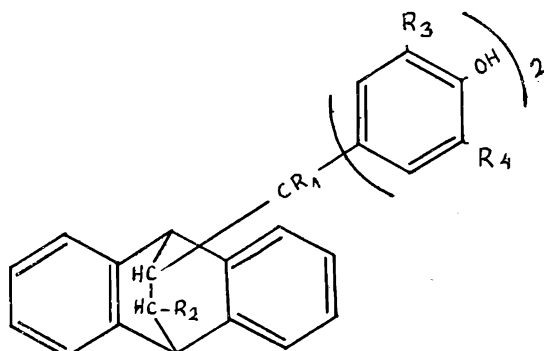
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się dwufenol o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 oznacza grupę metylową, a R_2 , R_3 i R_4 oznaczają atomy wodoru.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się dwufenole o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 oznacza atom wodoru lub niewielką grupę alkilową, R_2 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, a R_3 i R_4 lub tylko R_3 oznaczają atom chloru lub bromu.

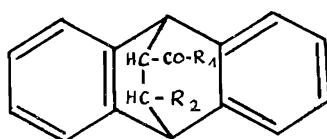
6. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako dwufenole stosuje się związki o wzorze ogólnym 1 łącznie z innymi dwufenolami, zwłaszcza z 2,2-bis-(4-hydroksyfenylo)-propanem, przy czym zawartość innych dwufenoli w mieszaninie wynosi od 0,01 do 85% molowych.

Dokonano jednej poprawki

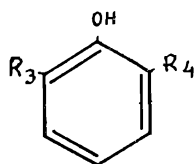




Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3