



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **52438** (13) **U**
(51) МПК (2009)
C07C 311/00
C08G 64/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

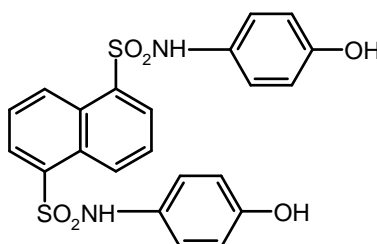
видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) РОЗГАЛУЖУЮЧИЙ АГЕНТ ДЛЯ ПОЛІКАРБОНАТУ

1

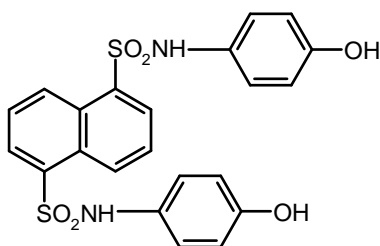
(21) u201002511
(22) 05.03.2010
(24) 25.08.2010
(46) 25.08.2010, Бюл. № 16, 2010 р.
(72) РОГАЛЬСЬКИЙ СЕРГІЙ ПЕТРОВИЧ
(73) ІНСТИТУТ БІООРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА НАФТО-
ХІМІЇ НАН УКРАЇНИ
(57) Розгалужуючий агент для полікарбонату N,N'-
біс(4-гідроксифеніл)нафталін-1,5-дисульфонамід
структурної формули:

2



який надає полікарбонату високої чутливості розплав до деформації зсуву і покращує здатність полімеру до переробки екструзією та литтєвим формуванням.

Корисна модель відноситься до загальної органічної та полімерної хімії та стосується нового розгалужуючого агенту для полікарбонату N,N'-біс(4-гідроксифеніл)нафталін-1,5-дисульфонамід структурної формули:



який надає полікарбонату високої чутливості розплав до деформації зсуву і покращує здатність полімеру до переробки екструзією та литтєвим формуванням.

Полікарбонати відносять до унікальних термостабільних полімерів завдяки поєднанню в них високої міцності, пластичності та прозорості, високої термічної стійкості та ударної в'язкості. Ці полімери знайшли надзвичайно широке застосування в автомобільній промисловості, будівництві, електротехніці, для виробництва товарів побутового призначення, медичного обладнання, тари, упаковки та ін. [1].

Ароматичні полікарбонати відрізняються від більшості термопластичних полімерів своєю рео-

логічною поведінкою. Зокрема, вони характеризуються неньютонівською течією розплаву при температурах переробки та швидкостях деформації до 300 зворотних секунд [2-4]. Ньютонівський характер течії розплаву полікарбонатів обмежує їх застосування для виготовлення пустотілих виробів великих розмірів екструзійним методом. При литтєвому формуванні відбувається падіння екструзійної заготовки, що значно утруднює виготовлення пустотілих виробів великих розмірів. Основною вимогою до полікарбонатного розплаву при переробці є неньютонівський характер його течії, а також утримування форми [3, 4]. Крім цього, виготовлення тонкостінних виробів з полікарбонату литтям під тиском також ускладнене недостатньо високою текучістю полікарбонатного розплаву внаслідок його високої в'язкості [3].

Зміни реологічних властивостей полікарбонатів і надання їхнім розплавом неньютонівського характеру течії досягають введенням розгалужуючих агентів [3-7]. Розгалужені полікарбонати, порівняно з лінійними полімерами, мають значно вищу текучість розплаву при високих швидкостях деформації, завдяки чому вони є значно зручнішими для виготовлення виробів литтям під тиском [3]. Маючи значно вищу в'язкість розплаву при низьких швидкостях деформації, порівняно з лінійними полікарбонатами, розгалужені полікарбонати є значно більш зручними для переробки екструзією

(13) **U**(11) **52438**(19) **UA**

та литтєвим видуванням, оскільки їх розплави добре утримують форму [3-5]. Крім цього, розгалужені полікарбонати мають вищу ударну міцність, ніж лінійні полімери [4-7].

Різнманітні трифункційні сполуки описано як ефективні розгалужуючі агенти для полікарбонатів, зокрема, ізатінбісфенол та ізатінбіскрезол [3], 2,4-біс[4-гідроксифеніл]-1-метилетил)фенол ("трисфенол") [5], бісфеноли, що містять одну або дві додаткові карбоксильні групи [6], трихлорангідрид 5-сульфоізофталевої кислоти [7], 1,1,1-трис (4-гідроксифеніл) етан [8], тетра-гідроксиаріл-біс-хіноксалін [9].

В даний час розгалужені полікарбонати виробляються в промисловому масштабі під різнманітними торговими марками. Так, CALIBRE® 603 є розгалуженим полікарбонатом, що випускається компанією Dow Chemical, і має чудовий баланс високої прозорості, ударної міцності та міцності розплаву.

Наступними прикладами високомолекулярних розгалужених полікарбонатів є Makrolon DP1-1853, що виготовляється компанією Bayer MaterialScience AG, а також LEXAN 154 (SABIC Innovative Plastics Europe), які застосовують для переробки екструзією та литтєвим формуванням.

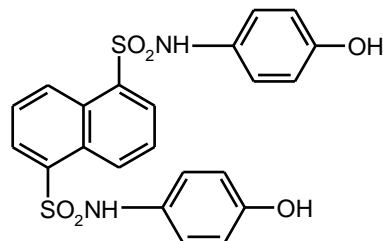
Найбільш поширеними промисловими розгалужуючими агентами є ізатін-бісфенол та 1,1,1-трис (4-гідроксифеніл)етан. Однак, слід зауважити, що ці сполуки мають досить високу комерційну вартість, оскільки їх одержують взаємодією ізатіну [3] або 2,4-пентандіону [12] з 4-10 мольним надлишком фенолу з наступною його відгонкою, із застосуванням неорганічних кислот та меркаптанів як каталізаторів. Крім цього, до вад традиційних розгалужуючих агентів слід віднести неповну конверсію реакційних груп при синтезі полікарбонату, що в ряді випадків приводить до забарвлення та деградації полімеру при переробці [3].

Завданням даної корисної моделі є одержання нового розгалужуючого агента для полікарбонату, який надає полімерові високої чутливості до деформації розплаву, і при цьому має нижчу комерційну вартість у порівнянні з традиційними розгалужуючими агентами.

Поставлене завдання вирішено синтезом ароматичного дисульфаніліду, який містить дві фено-

льні групи: N,N'-біс (4-гідроксифеніл)нафталін-1,5-дисульфонаміду.

Таким чином, об'єктом цієї корисної моделі є тетрафункційний розгалужуючий агент для полікарбонату N,N'-біс (4-гідроксифеніл)нафталін-1,5-дисульфонамід структурної формули:



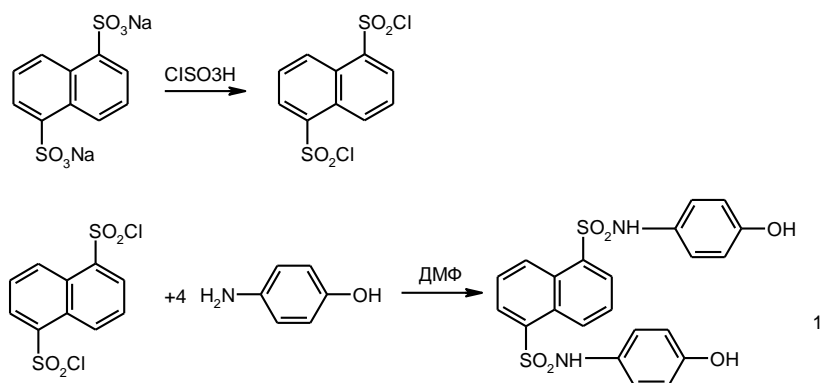
В літературі не описані розгалужуючі агенти сульфамідного типу. В той же час, відомо, що дисульфаніліди [10], а також моносульфаніліди [11] можуть бути використані як комономері або кінцеві групи, що підвищують стійкість полікарбонатів до горіння. Розгалужуючі агенти на основі ароматичних сульфанілідів можуть мати значно нижчу вартість у порівнянні з поліфункційними фенольними сполуками. Крім цього, полікарбонати, модифіковані розгалужуючими агентами сульфанілідного типу, можуть бути позбавлені таких недоліків, як наявність термічно нестійких залишкових реакційних груп [3], оскільки мають високу термічну стійкість.

Новий розгалужуючий агент, у порівнянні з прототипом - ізатін-бісфенолом, має вдвічі нижчу комерційну вартість. Полікарбонат, розгалужений за допомогою N,N'-біс (4-гідроксифеніл)нафталін-1,5-дисульфонаміду, має схожі реологічні характеристики, що й полікарбонат, розгалуджений за допомогою ізатін-бісфенолу (прототипу), але при цьому має вищу термічну стабільність на 40°C

Полікарбонат, розгалужений за допомогою N,N'-біс (4-гідроксифеніл)нафталін-1,5-дисульфонаміду, може бути використаний для виготовлення контейнерів, конструкційних деталей автомобілів, пустотілих будівельних профілів великих розмірів.

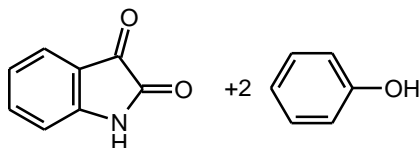
Нижче наведено приклади конкретної реалізації корисної моделі.

Приклад 1. Синтез N,N'-біс (4-гідроксифеніл)нафталін-1,5-дисульфонаміду (1)



Для одержання нафталін-1,5-дисульфохлориду попередньо висушену динатрієву сіль нафталін-1,5-дисульфокислоти (20г) додають порціями, при перемішуванні до 80мл хлорсульфонової кислоти. Суміш нагрівають при 60-70°C протягом 3 годин і охолоджують до кімнатної температури, після чого виливають на лід. Білий осад дисульфохлориду відфільтровують, промивають холодною водою і сушать на повітрі. Температура топлення: 182°C. Вихід: 17.6 г (90%).

4-амінофенол (20г, 0,18 моль) розчиняють в 70мл диметилформаміду і охолоджують розчин в льодяній бані. При перемішуванні додають 14,5г (0,044 моль) нафталін-1,5-дисульфохлориду і проводять реакцію протягом 4 годин. Диметилформамід відганяють у вакуумі, твердий залишок оброб-



20г (0,136моль) ізатіну розчиняють в суміші 70мл льодяної оцтової кислоти і 53г (0,56моль) фенолу, до розчину при перемішуванні додають 20мл концентрованої сірчаної кислоти і проводять реакцію протягом 12 годин при кімнатній температурі. Реакційну суміш виливають в 300мл води, осад кремового кольору відфільтровують і сушать на повітрі. Одержаний ізатін-бісфенол очищують перекристалізацією з оцтової кислоти.

Температура топлення: 263°C

Знайдено, %: С 75,3, 75,5; Н 4,4, 4,7; N 4,2, 4,5

$C_{20}H_{15}NO_3$

Обчислено, %: С 75,6, Н 4,7, N 4,4

Приклад 3. Синтез полікарбонату, розгалуженого за допомогою N,N'-біс(4-гідроксифеніл)нафталін-1,5-дисульфаміду (1% моль.)

Суміш бісфенолу А (30г, 0,13моль), N,N'-біс(4-гідроксифеніл)нафталін-1,5-дисульфаміду (0,7г, 0,0015моль) та п-третбутилфенолу (0,8г, 0,0024 моль) розчиняють в суміші метиленхлориду (250мл) і піридину (35мл). Розчин фосгену (16г, 0,16 моль) в 170мл метиленхлориду додають по краплям, при перемішуванні протягом 2 годин при температурі реакційної суміші 25-30°C. Перемішування продовжують протягом 1 години після завершення введення фосгену. До реакційної суміші додають 5мл метанолу і перемішують протягом 30 хвилин, для зв'язування залишкового фосгену та кінцевих хлорформіатних груп полікарбонату, після чого приливають 400мл соляної кислоти (10%) і перемішують суміш протягом 30 хвилин. Органічний шар відділяють і промивають дистильованою водою до нейтральної реакції. Розчин полікарбонату відділяють і сушать над хлоридом кальцію. В'язкий розчин фільтрують, полікарбонат

ляють гарячим ізопропанолом і відфільтровують осад солянокислого 4-амінофенолу. Після охолодження фільтрату випадає осад продукту, який відфільтровують і сушать при 120°C. Температура топлення: 285°C. Вихід: 18.5г (87 %).

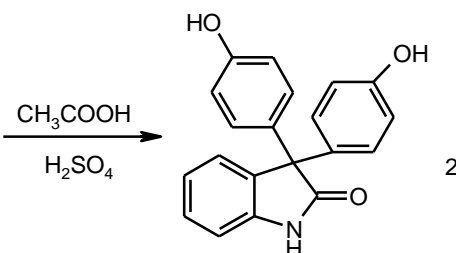
1H -ЯМР (300МГц, $DMCO-D_6$) 6.53 (4H, d, $^3J=9.0$ Гц, Н-2, Н-6); 6.64 (4H, d, $^3J=9.0$ Гц, Н-3, Н-5); 7.74 (2H, dd, $^3H = 7.2$ Гц, Н-3); 8.12 (2H, d, $^3H = 7.2$ Гц, Н-4); 8.94 (2H, d, $^3H = 7.2$ Гц, Н-2); 9.30 (2H, s, 2ОН); 10.11 (2H, s, 2 SO_2NH).

Знайдено, %: С 56,0, 56,3; Н 4,3, 4,5; N 5,8, 5,7; S 13,6, 13,8

$C_{22}H_{22}N_2O_6S_2$

Обчислено, %: С 56,1, Н 4,6, N 5,9, S 13,6

Приклад 2. Синтез ізатін-бісфенолу (2, найближчий аналог)



осаджують у вигляді дрібнодисперсного порошку додаванням при перемішуванні 400мл ацетону. Полімер відфільтровують і сушать у вакуумі 1мм при 120°C протягом 24 годин.

Відносна в'язкість полікарбонату (0,5%-й розчин в метиленхлориді при 25°C): 1.45. Температура склування T_g : 155°C.

Приклад 4. Синтез полікарбонату, розгалуженого за допомогою ізатін-бісфенолу (найближчий аналог, 1% моль.)

Полікарбонат було одержано за методикою, описаною в прикладі 3, але як розгалужуючий агент було використано ізатін-бісфенол (аналог).

Відносна в'язкість полікарбонату (метиленхлорид, 25°C): 1,39. Температура склування T_g : 148°C

Приклад 5. Синтез лінійного полікарбонату

Полікарбонат було одержано за методикою, описаною в прикладі 3, але без додавання розгалужуючого агента.

Відносна в'язкість полікарбонату (метиленхлорид, 25°C): 1.36. Температура склування T_g : 150°C

Приклад 6. Термофізичні та реологічні властивості розгалужених полікарбонатів

Термічну стабільність полікарбонатних зразків досліджують за допомогою термогравіметричного аналізу в діапазоні температур 20-1000°C при швидкості нагрівання 10°C/хв. Температуру склування полікарбонатних зразків визначають за допомогою методу диференційної скануючої калориметрії.

Як видно з результатів термофізичних досліджень, наведених у таблиці, температури склування розгалужених полікарбонатів мало відрізняються від температури склування лінійного полікарбонату. В той же час, полікарбонат, розгалужений за допомогою N,N'-біс (4-

гідроксифеніл)нафталін-1,5-дисульфонамід (приклад 3), має значно вищу термічну стійкість (на 40°C), порівняно з полікарбонатом, розгалуженим за допомогою прототипу ізатін-бісфенолу (приклад 4).

Для оцінки реологічної поведінки полікарбонатних зразків визначають ефективну в'язкість розплаву полімеру при температурі 300°C та різних швидкостях деформації. Результати реологічних досліджень наведено в таблиці.

Полікарбонат, розгалужений за допомогою як N,N'-біс (4-гідроксифеніл)нафталін-1,5-дисульфонамід (приклад 3), має високу чутливість розплаву до деформації зсуву (таблиця). При

низьких швидкостях деформації в'язкість розплаву розгалуженого полікарбонату значно вища від в'язкості лінійного полікарбонату, що є бажаною характеристикою при переробці полікарбонату екструзійним методом. В той же час, на відміну від лінійного полікарбонату, в'язкість розгалуженого полімеру різко знижується при зростанні швидкості деформації розплаву, що значно полегшує його переробку як екструзією, так і литтям під тиском.

Реологічна поведінка полікарбонату, розгалуженого за допомогою ізатін-бісфенолу (аналог), також має яскраво виражений неньютонівський характер (таблиця).

Таблиця

Термофізичні та реологічні властивості полікарбонатних зразків

Зразок полікарбонату	Температура склування, °C	Температура початку деструкції, °C	В'язкість розплаву при 300 °C, Па·с			
			*1	*10	*100	*1000
Розгалужений полікарбонат (приклад 3)	155	400	8400	6700	4050	1550
Розгалужений полікарбонат (приклад 4)	148	360	6500	5400	3350	1420
Лінійний полікарбонат (приклад 5)	150	390	1000	1000	950	800

* швидкість деформації зсуву, с⁻¹

Таким чином, новий розгалужуючий агент для полікарбонату: N,N'-біс (4-гідроксифеніл)нафталін-1,5-дисульфонамід, як і прототип, ефективно покращує реологічні властивості полікарбонату. Основною перевагою нового розгалужуючого агента над прототипом є простий, мало відхідний метод його синтезу та суттєво нижча комерційна вартість. Крім цього, полікарбонат, розгалужений за допомогою N,N'-біс (4-гідроксифеніл)нафталін-1,5-дисульфонамід, має вищу термічну стійкість (на 40°C), ніж полікарбонат, розгалужений за допомогою прототипу: ізатін-бісфенолу.

Джерела інформації:

1. D. G. LeGrand, J. T. Bendler (ed.). Handbook of polycarbonate science and technology // Marcel Dekker. - 2000. - p. 84.
2. H. Schnell. Chemistry and physics of polycarbonates. Interscience, New York, 1964. - 225 pp.
3. K.-J. Idel, D. Freitag, W. Nouvertne. Branched, high-molecular weight thermoplastic polycarbonates // US Pat 4,185,009. - 1980.
4. K. Horn et al. Containers made of branched polycarbonate // US Patent 6613869B1. - 2003.

5. H-W. Heuer et al. Branched polycarbonates // US 7345133 B2. - 2008.

6. V. Mark et al. Branched polycarbonate from carboxy containing diphenol // US Patent 4562242. - 1985.

7. P. Manaresi et al. Branched polycarbonate derived from single-ring aromatic compound // US Patent 4786707. - 1988.

8. N. R. Rosenquist. Blow molded article molded from a composition comprising a randomly branched aromatic polymer // US Patent 5367044. - 1994.

9. V. Eckhardt, H.-R. Dicke, D. Freitag. Thermoplastic polycarbonate branched with tetrahydroxyaryl-bis-quinoxaline // US Patent 4797467. - 1989.

10. J. R. Sanderson. Nongalogenated flame resistant sulfonyl amide copolycarbonate // US Patent 4399271. - 1983.

11. N. Rosenquist. Aromatic polycarbonate resin end capped with hydroxy arylene sulfonate // US Patent 4469860. - 1984.

12. P. J. McCloskey, E. J. Pressman. Method for preparing 1,1,1-tris(4-hydroxyphenyl)ethane // US Patent 5763686. - 1998.