



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 206 826

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) (B 1)

(51) Int. Cl.³ C 08 G 65/44

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 04 05 79
(21) PV 3062-79

(40) Zveřejněno 15 09 80
(45) Vydáno 15 02 84

(75)

Autor vynálezu SPOUSTA EDUARD ing. CSc., BARTÁŠKOVÁ PAVLA ing. a KUNZ MILAN ing., BRNO

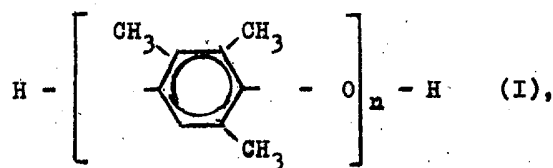
(54) Poly(2,3,6-trimetylfenyleneoxid) a způsob jeho přípravy

Vynález se týká poly(2,3,6 trimetylfenylene-
noxidu (I), kde n je 3 až 250 a způsobu
jeho přípravy. Tento polymer je mezipro-
duktem pro přípravu 2,3,6 benzochinonu.
Získá se oxidací 2,3,6 trimetylfenolu kys-
líkem v přítomnosti katalytických komple-
xů na bázi sloučenin mědi s amoniakem,
primárními, sekundárními nebo terciárními
aminy nebo pyridinem a jeho deriváty.

Polyfenylenoxidy, zejména poly(2,6-dimetylfenylenoxid) a jiné polyfenylenoxidy získané z 2,6-disubstituovaných fenolů, jsou známé polymery používané jako konstrukční plasty s vynikajícími vlastnostmi.

Nyní byl připraven poly(2,3,6-trimetylfenylenoxid), o kterém bylo zjištěno, že jej nelze zpracovávat obvyklými postupy, protože při teplotě měknutí rychle ztrácí plasticitu a mění se v drť. Byly však zjištěny jiné možnosti použití tohoto polymeru, která z něj dělají cenný meziprodukt.

Předmětem vynálezu je poly(2,3,6-trimetylfenylenoxid) obecného vzorce I,



kde n je 3 až 250 a způsob přípravy poly(2,3,6-trimetylfenylenoxidu) spočívající v tom, že 2,3,6-trimetylfenol se oxiduje kyslíkem v přítomnosti katalytických komplexů na bázi sloučenin mědi s amoniakem, primárními, sekundárními nebo terciárními aminy nebo pyridinem a jeho deriváty.

Poly(2,3,6-trimetylfenylenoxid) je bílý prášek s teplotou měknutí 250 až 300 °C, při nižších molekulových hmotnostech rozpustný v aromatických uhlovodících a chlorovaných rozpouštědlech, nerozpustný v alkoholech. Polymer s vyšší hmotnostní molekulovou hmotností než 15 000 je již velmi špatně rozpustný v běžných rozpouštědlech i jejich směsích.

Poly(2,3,6-trimetylfenylenoxid) lze oxidovat na 2,3,6-benzochinon, který je meziproduktem při výrobě vitaminu E.

K přípravě polymeru podle vynálezu lze použít všechny známé katalytické systémy na bázi sloučenin mědi s amoniakem, primárními, sekundárními nebo terciárními aminy nebo pyridinem a jeho deriváty. Příprava polymeru je usnadněna tím, že polymer vypadá z polymerační směsi již při nízkém polymeračním stupni a při vhodném vedení polymerační reakce nedochází k tvorbě vedlejších chinoidních látek, takže lze získat vysoké výtěžky, popřípadě není vznik chinonů na závadu, vzhledem k dalšímu použití produktu.

Sloučeniny mědi pro přípravu katalytických komplexů jsou mědné i měďnaté soli, čisté nebo ve směsi. Vytvářejí s dusíkatými bázemi, amoniakem, primárními, sekundárními i terciárními alifatickými aminy, pyridinem a jeho deriváty komplexy, které katalyzují oxidační kondenzaci 2,3,6-trimetylfenolu. Jako reakční médium jsou vhodné polární rozpouštědla, jako jsou alkoholy, estery, estery nebo aminy samotné nebo popřípadě ve směsi s nepolárními rozpouštědly, jako jsou aromatické a chlorované uhlovodíky. Oxidační polykondenzace se s výhodou provádí při teplotě 10 až 60 °C a vzniklý polymer se po vypádnutí z reakčního média oddělí filtrací.

Vynález osvětluje následující příklady provedení, které však rozsah vynálezu nijak neomezuje ani nevymezují. V příkladech uváděná % jsou hmotnostní.

Příklad 1

Do reakční směsi sestávající ze 100 g 2,3,6-trimetylfenolu, 20 g pyridinu, 1 g chloridu měďného a 1 000 g etylalkoholu byl při počáteční teplotě 30 °C uváděn proud kyslíku nasycený parami etanolu rychlostí 3 l/min. Po vypaření polymeru, asi ve 14. min byla teplota reakce udržována na 35 °C a proud kyslíku snížen na 1 l/min. V 60 minutě byla reakce přerušena. Vyloučený polymer odfiltrován a zbytky katalyzátoru odstraněny postupným promytím 1% roztokem kyseliny chlorovodíkové v metanolu a čistým metanolem do neutrální reakce.

Po vysušení byl vážením zjištěn výtěžek 96 %. Polymer měl viskozitní číslo $\eta = 1 \text{ ml g}^{-1}$ (stanovení viskozitního čísla 0,3% roztoku polymeru v chloroformu při 30 °C).

Příklad 2

Reakční směs sestávající ze 60 g 2,3,6-trimetylfenolu, 40 g morfolinu, 1,7 dihydrátu chloridu měďnatého a 1 000 g směsi etanolu a benzenem (30 : 70 objemově) byla intenzivně promíchávána v uzavřené reakční baňce, ve které byl udržován parc. tlak kyslíku 79 kPa a teplota 50 °C. Asi ve 30 min. klesla viskozita reakční směsi a z reakční směsi se vyloučil polymer ve formě jemného prášku. V 60 minutě byla reakce přerušena a polymer izolován stejným způsobem jak popsáno v příkladu 1. Výtěžek 98 %. Polymer je nerozpustný v běžných organických rozpouštědlech. Teplota tání polymeru, stanovená na Koflerově bodotávku je 259 °C.

Příklad 3

Postup podle příkladu 1 byl opakován s různými katalytickými komplexy. Složení komplexů a výsledky jsou uvedeny v tabulce.

Sloučenina mědi	Koncentrace (g/l)	Dusíkatá báze P	Koncentrace (g/l)	Výtěžek polymeru %	Vlastnosti polymeru Pozn.	
					Visko- zitivní číslo ml g^{-1}	Teplota tání °C
Chlorid měďný	2,0	cyklohexylamin	100	81	-	222

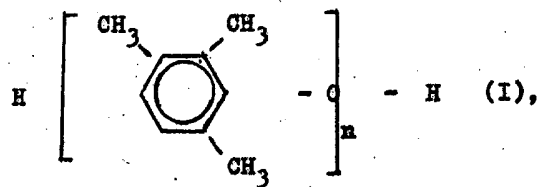
chlorid měďnatý	5,0	butylamin	10	91	0,8		a
bromid měďný	1,3	dibutylamin	25	76	1,0		a
bromid měďnatý	1,7	tetrametylen- diamin	5	92	-	258	b
dusičnan měďnatý	3,0	amoniak	10	11	0,7	272	a

Poznámky:

- a) částečně rozpustný v běžných organických rozpouštědlech
 b) nerozpustný v běžných organických rozpouštědlech

P ř e d m ě t v y n á l e z u

1. Poly(2,3,6-trimetylfenyleneoxid) obecného vzorce I,



kde n je 3 až 250.

2. Způsob přípravy poly(2,3,6-trimetylfenyleneoxidu) obecného vzorce I podle bodu 1, vyznačený tím, že 2,3,6-trimetylfenol se oxiduje kyslíkem v přítomnosti katalytických komplexů na bázi sloučenin mědi s amoniakem, primárními, sekundárními nebo terciárními aminy nebo pyridinem a jeho deriváty.