



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

229840
(11) (81)

(22) Přihlášeno 13 12 82
(21) (PV 9064-82)

(51) Int. Cl.³
C 08 G 65/44

(40) Zveřejněno 28 10 83

(45) Vydáno 15 09 86

(75)

Autor vynálezu

BARTÁŠKOVÁ PAVLA ing., SPOUSTA EDUARD ing. CSc., BRNO,
ŘEHÁKOVÁ MIROSLAVA, KOBYLÍ, FILIPOVÁ JAROSLAVA, SIVICE,
ELEFANTOVÁ DAGMAR, BRNO

(54) Způsob výroby polyfenylenoxidu

1

Vynález se týká způsobu výroby polyfenylenoxidu oxidační polykondenzací 2,6-xylenolu v přítomnosti katalyzátorů.

Jako katalyzátoru jsou nejčastěji používány komplexní sloučeniny mědi s dusíkatými bázemi. Polymerační médium tvoří buď organická rozpouštědla polyfenylenoxidu, to je v případě homogenní polymerace, nebo směs rozpouštědel a srážedel. V druhém případě se jedná o srážecí polymeraci. Při tomto způsobu dochází k precipitaci polymeru v průběhu oxidační polykondenzace.

Použitá směs srážedla a rozpouštědla má v podstatě dvojí význam. Za prvé umožňuje pracovat s katalyzátorem v homogenní fázi. Za druhé volbou poměru srážedla ku rozpouštědlu, lze velmi pohodlně regulovat molekulovou hmotnost vyráběného polymeru. Jak rozpouštědel se nejčastěji využívá aromatických organických sloučenin, především benzenu nebo toluenu. Jako srážedel se používá zejména alkoholu, především isopropanolu.

Prakticky ve všech případech preparace polyfenylenoxidu vykazuje isopropanol jako srážedlo oproti jiným alkoholům řadu předností. Tak například směsi isopropanolu s aromatickými rozpouštědly jako je benzen, toluen, xylen jsou výborná rozpouštědla velké většiny katalytických komplexů

2

na bázi sloučenin jednomocné nebo dvoumocné mědi s dusíkatými bázemi.

Směsi se dobře analyticky kontrolují i dobře dělí na poměrně jednoduchých zařízeních.

Ve srovnání s jinými alkoholy, vykazují polymerace ve směsích obsahujících isopropanol vyšší výtěžky. Nyní bylo zjištěno, že zvýšení výtěžků je způsobeno acetonem, který během polymerace vzniká oxidací malého podílu isopropanolu. Positivní vliv na výtěžek mají kromě acetonu obecně všechny látky, obsahující ketoskupinu. Tak například zvyšují výtěžek kromě acetonu etylmetylketon, acetofenon, kaprolaktam a podobně.

Předmětem vynálezu je způsob výroby polyfenylenoxidu oxidační polykondenzací 2,6-xylenolu v přítomnosti katalytických komplexů aminů s ionty mědi ve směsích rozpouštědel a srážedel polyfenylenoxidu, při kterém se oxidační polykondenzace provádí v přítomnosti 0,5 až 10 hmotnostních procent látek, které ve své struktuře mají ketoskupinu.

Možnost aplikace látek, mající ve své struktuře ketoskupinu je velmi široká.

Prakticky lze tohoto vynálezu použít ve všech dosud známých postupech polyoxidační polymerace fenolů. Látky jsou aktivní

nejen při použití katalytických komplexů sloučenin jednomocné a dvojmocné mědi, ale i v případě, ve kterém jsou použity katalyzátory na bázi komplexů manganu.

Zmíněný účinek se dosahuje v případě heterogenní ale i homogenní polymerace.

Zvýšený výtěžek byl zaznamenán již za přítomnosti 0,5 hmotnostních % látek zmíněného typu. Výrazný efekt se projevuje při koncentracích 1 až 10 hmotnostních %, optimálně při 2 až 5 hmotnostních %.

Efekt přidavku látek majících ve své struktuře ketoskupinu do polymerační soustavy se nejvýrazněji projevuje v oblasti teplot 15 °C až 45 °C.

Křivka teplotní závislosti účinku těchto látek na výtěžek má v této oblasti ploché maximum a zvýšení výtěžku oproti polymeracím bez této skupiny sloučenin je v průměru nižší až o 5 %.

Popsané typy sloučenin je nejlépe přidávat do polymerace současně s katalyzátorem a to v celém množství naráz. Uvedené množství těchto látek je méně na celou polymerační násadu, to je na hmotnost, jakou má polymerační systém po dávkování všech komponent. Jsou totiž známy polymerační postupy, při kterých se dávkuje z oprávněných důvodů některé složky postupně.

Je výhodné, aby uvedená koncentrace aktivní látky, obsahující ve své struktuře ketoskupinu nekolísala během reakce. Je-li polymerace realizována v barbotážním reaktoru a použitá aktivní látka má nízký bod varu (například aceton), je nutné optimální koncentraci aktivní látky udržovat jejím přidáváním do polymerační násadu během reakce.

Vynález osvětlí následující příklady. Procenta v příkladech uváděná jsou hmotnostní.

Příklad 1

Reakční směs vzniká smísením 550 ml metanolu, 400 ml toluenu, 81 ml acetonu, 20,4 mililitru morfolinu, 86 g 2,6-xylenolu a 1,56 gramu chloridu měďnatého rychlostí 1,5 litru za minutu. Vyloučený polyfenylenoxid byl zfiltrován, promyt a vysušen do konstantní hmotnosti. Vážením byl zjištěn výtěžek 73,16 g, to je 85,6 %. Opakováním pokusu bez přidavku acetonu bylo získáno 79,4 % polyfenylenoxidu.

Příklad 2

Směs vzniká smísením 20 ml cyklohexylaminu, 86 g 2,6-xylenolu, 600 ml benzenu, 400 ml etanolu, 1,92 g krystalického chloridu měďnatého a 50 g kaprolaktamu byla zahřívána na 50 °C a intenzívně míchána 45 minut v uzavřeném reaktoru pod kyslíkovou atmosférou. Úbytek kyslíku v prostoru nad hladinou kapaliny byl doplňován kys-

líkem a tlak O_2 udržován pomocí kapalino-vého manostatu na konstantním tlaku $10,11 \cdot 10^4 \text{ N.m}^{-2}$.

Vyloučený polyfenylenoxid byl zfiltrován, promyt směsí benzenu a etanolu 6:4 objemově a vysušen do konstantní hmotnosti. Vážením byl zjištěn výtěžek 74,03 g, to je 86,1 %.

Opakováním pokusu bez přidavku kaprolaktamu bylo získáno 78,8 % polyfenylenoxidu.

Příklad 3

Do polymeračního, barbotážního reaktoru o objemu 300 ml, temperovaného na 50 stupňů Celsia bylo postupně nadávkováno 100 ml xylenu, 50 ml metanolu, 3 ml morfolinu, 0,3 g chloridu měďnatého a směs byla 11 minut barbotována kyslíkem. Kyslík před uvedením do reaktoru byl sycen parami xylenu, metanolu a morfolinu průchodem přes promývačku temperovanou na 50 °C, naplněnou 200 ml směsí těchto látek ve stejném poměru jako v reaktoru.

Ve 12. minutě od počátku barbotáže bylo do této směsi přidáno 12 ml acetofenonu a během 14 minut za stálé intenzivní barbotáže kyslíkem přidán roztok 10 g 2,6-xylenolu v 50 ml směsi xylenu s metanolem (v poměru 2:1 objemově). Po přidání celého objemu roztoku xylenu bylo pokračováno dalších 20 minut v barbotáži kyslíkem. Po této době byl vyloučený polyfenylenoxid zfiltrován, postupně promyt směsí xylenu s metanolem, metanolem a vysušen do konstantní hmotnosti. Vážením byl zjištěn výtěžek 86,7 g, to je 86,7 %.

Opakování pokusu bez přidavku acetofenonu bylo získáno 80,2 % polyfenylenoxidu.

Příklad 4

Směs 260 ml isopropanolu, 740 ml benzenu, 1,72 g krystalického chloridu měďnatého, 18 g benzylaminu, 0,2 g bromu, 100 g 2,6-xylenolu a 30 ml metyletylketonu byla při 40 °C intenzívně míchána 38 minut v uzavřeném reaktoru pod kyslíkovou atmosférou. Úbytek kyslíku v prostoru nad hladinou kapaliny byl doplňován kyslíkem a tlak O_2 udržován podobně jako v příkladě 2 na konstantní hodnotě $10,1 \cdot 10^4 \text{ N.m}^{-2}$.

Vyloučený polyfenylenoxid byl zfiltrován, promyt směsí isopropanolu a benzenu (2,6 ku 7,4 objemově) a vysušen do konstantní hmotnosti.

Vážením byl zjištěn výtěžek 89,5 g, to je 89,5 % polyfenylenoxidu.

Opakováním pokusu bez přidavku metyletylketonu bylo získáno 86,1 % polyfenylenoxidu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby polyfenylenoxidu oxidační polykondenzací 2,6-xylenolu v přítomnosti katalytických komplexů aminů s ionty mědi ve směsích rozpouštědel a srážedel po-

lyfenylenoxidu vyznačený tím, že oxidační polykondenzace se provádí v přítomnosti 0,5 až 10 hmotnostních % látek, které ve své struktuře mají ketoskupinu.