



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

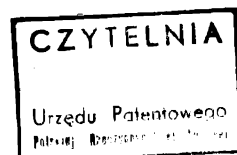
Zgłoszono: 24.03.78 (P. 205547)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 19.11.79

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1982

Int. Cl.² C08G 64/44



Twórcy wynalazku: Irena Penczek, Jan Białý, Nikuca Kopytowska

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa
(Polska)

Sposób wytwarzania polioksyfenylenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polioksyfenylenu przez polimeryzację utleniającą alkilofenoli prowadzoną w roztworze z udziałem tlenu wobec rozpuszczalnych w środowisku reakcji związków kompleksowych: soli miedzi z aminami jako katalizatorami oraz ich modyfikatorami i aktywatorami.

Znana jest metoda polimeryzacji utleniającej alkilofenoli polegająca na stosowaniu związków kompleksowych soli jedno- i dwuwartościowej miedzi z I-, II-, III-rzędowymi, aminami w środowisku węglowodorów aromatycznych opisy patentowe Stanów Zjednoczonych Ameryki 3 306 874, 3 306 875). Podane przykłady układów katalitycznych, chociaż umożliwiają otrzymywanie polimeru, są jednak nieekonomiczne ze względu na stosowanie stosunkowo dużych stężeń katalizatora, małych stężeń alkilofenoli, bardzo suchych rozpuszczalników lub też środków suszących.

Znana jest również metoda wprowadzania do układu modyfikatorów typu merkaptobenzimidazoli, oksazoli, pochodnych aromatycznych p-fenylenodwuamin opis patentowy polski 79 453), które w środowisku węglowodorów aromatycznych i alkoholi przyspieszają polimeryzację skracając jej czas.

Nieoczekiwanie okazało się, że przez równoczesne wprowadzenie do układu katalitycznego wyżej wymienionych związków i bromków metali

2

alkalicznych uzyskuje się efekt synergetyczny. Nie tylko skraca się czas polimeryzacji ale i wzrasta: stopień przereagowania, ciężar cząsteczkowy otrzymanego polimeru, zmniejsza się również udział soli miedzi w kompleksie katalitycznym, zwiększa się jego odporność hydrolityczna. Można również zwiększać stężenie alkilofenoli w mieszaninie polimeryzacyjnej.

Katalizator tworzy się z soli dwuwartościowej miedzi, amin, bromków metali alkalicznych przy współudziale modyfikatorów.

Stężenie soli miedzi na przykład chlorku miedziowego, mrówczanu lub octanu miedziowego utrzymuje się na poziomie 0,3—1% wagowych licząc na monomer — alkilofenole.

Jako drugi składnik kompleksu katalitycznego stosuje się aminę pierwszo, drugo, lub trzeciorzędową alifatyczną, aromatyczną lub cykliczną na przykład mono-, dwu-, trójmetyloaminę, etyloaminę, cykloheksyloaminę, morfolinę lub ich mieszaniny i/lub dwuaminy na przykład NN-dwu-III-butyloetylenodwuaminę i inne. Stężenie amin w mieszaninie reakcyjnej licząc na monomer wynosi od 5 do 30% wagowych.

Jako trzeci składnik kompleksu katalitycznego stosuje się mieszaninę modyfikatorów związków typu merkaptobenzimidazoli, oksazoli, pochodnych aromatycznych p-fenylenodwuamin i aktywatorów, to jest na przykład oksazole i NN-dwu-III-butyloetylenodwuaminę z bromkiem sodu w ilościach

od 0,05 do 5% wagowych licząc na monomer. W mieszaninie tej stosunek wagowy modyfikator do aktywatora wynosi od 1:1 do 1:100, a najkorzystniej 1:5. Jako aktywatory stosuje się bromki metali alkalicznych takie jak: bromek sodu potasu, litu.

Podany, w mieszaninie modyfikatorów z aktywatorem, bardzo szeroki zakres ilości aktywatora, jest uzasadniony i to z następujących względów: możliwość stosowania bromków alkalicznych w tak szerokim zakresie sprawia, że aktywator ten może w procesie polimeryzacji spełniać podwójną rolę: w mieszaninie z modyfikatorem — rolę aktywatora katalizatora oraz sam, dodatkowo rolę absorbera niekorzystnej dla procesu polimeryzacji wody. I tak na przykład, w warunkach przemysłowych przy nieuniknionej czasami resztkowej zawartości wilgoci w środowisku reakcji, można ujemne jej działanie zneutralizować, przez stosowanie bromków alkalicznych, jako substancji wiążących wodę, w ilościach większych od wartości korzystnych dla samego układu katalitycznego.

Efekt synergetyczny sprzężonego działania modyfikatorów i aktywatora polega więc na poprawie hydrolitycznej stabilności katalizatora, zwiększeniu efektywności jego działania przy równoczesnym dodatnim wpływie na przebieg procesu powodującego wzrost stopnia przereagowania alkilofenoli na polimer, skróceniu czasu polimeryzacji oraz zwiększeniu ciężaru cząsteczkowego otrzymanego polimeru.

Obecność w układzie katalitycznym jonów bromkowych pochodzących od aktywatora, dzięki powstającemu, jak przypuszczamy, in statu nascendi nowemu kompleksowi katalitycznemu aminy z bromkiem alkalicznym i chlorkiem miedzi w obecności modyfikatora, kieruje reakcję polimeryzacji selektywnie na korzyść powstawania polioksyfenylenu i jednocześnie powoduje szybki wzrost łańcucha polimeru.

Według wynalazku reakcję polimeryzacji alkilofenoli, a zwłaszcza 2,6-dwumetylofenolu prowadzi się w układzie rozpuszczalników: węglowodorów aromatycznych lub chlorowanych węglowodorów aromatycznych na przykład benzen, toluen, chlorobenzen, ksylen oraz alkoholi na przykład etanol, metanol, izopropanol. Stosunek węglowodorów aromatycznych do alkoholi wynosi od 1:1 do 10:1.

Proces polimeryzacji prowadzi się w sposób periodyczny lub ciągły w temperaturze — 60°C przy ciągłym przepływie tlenu lub powietrza i dozowaniu alkilofenoli. Uzyskuje się polimer z wydajnością 92—97% wagowych o dużym stopniu czystości i żądanym dużym ciężarze cząsteczkowym. Ciężar cząsteczkowy może być jeszcze regulowany stosunkiem stosowanych rozpuszczalników, temperaturą polimeryzacji, czasem reakcji i stężeniem katalizatora, modyfikatora i aktywatora oraz ilością wody w układzie. Aktywator i modyfikator muszą być dozowane na początku reakcji przed jej zainicjowaniem.

Sposób według wynalazku ilustrują podane niżej przykłady.

Przykład I. Do reaktora wprowadza się podane w częściach wagowych następujące ilości:

chlorobenzen — 82, etanol — 40, chlorek miedziowy — 0,25, dwubutyloamina — 7, bromek sodowy — 0,25, N-fenyl-N-naftylo-p-fenyleno-dwuamina — 0,25 i przepuszcza tlen. Po 10 minutach w temperaturze 60°C przy intensywnym mieszanii wprowadza się 40 części wagowych 2,6-dwumetylofenolu w ciągu 60 minut.

Po upływie godziny do reaktora wprowadza się 5 ml 50% kwasu octowego celem rozłożenia katalizatora. Wytrącony polimer sączy się, przemywa etanolem i wodą. Otrzymuje się 38,5 części wagowych polimeru o GLL = 0,55 dl/g (chloroform, 25°C). W polimeryzacji przeprowadzonej bez modyfikatora i aktywatora otrzymuje się 35 części wagowych polimeru o GLL = 0,38 dl/g z zawartością produktów ubocznych barwnych 0,5%.

Przykład II. Do reaktora wprowadza się w częściach wagowych podane niżej substraty: chlorek miedziowy — 0,15, morfolina — 6,0, merkaptobenzimidazol — 0,10, bromek sodowy — 0,20, toluen — 70, metanol — 30, i w temperaturze 40°C przepuszczając tlen i mieszając wprowadza się 2,6-dwumetylofenol — 25. Po 2,5 godzinach wprowadza się 10 ml metanolu i 3 ml stężonego kwasu solnego w celu rozłożenia katalizatora.

Osad sączy i przemywa metanolem. Otrzymuje się 24 części wagowych polimeru o GLL = 0,54 dl/g (chloroform, 25°C). Bez stosowania układu aktywatora i modyfikatora proces w wyżej wymienionych warunkach prowadzi się 4 godziny otrzymując 21,7 części wagowych polimeru o GLL = 0,30 dl/g.

Przykład III. Do reaktora wprowadza się w częściach wagowych podane niżej substraty: chlorek miedziowy — 0,12, dwuetyloamina — 9, oksazol — 0,1, bromek potasu — 0,6, benzen — 90, metanol — 50, ogrzewa się do temperatury 25°C, a następnie wprowadza w ciągu 20 minut 2,6-dwumetylofenol — 30.

Po upływie 2 godzin wytrącony polimer sączy się, przemywa metanolem zawierającym 2 ml kwasu octowego, a następnie wodą, po czym suszy. Równolegle wykonano polimeryzację w analogicznych warunkach, ale bez udziału bromku potasu.

Otrzymano wobec bromku polimeru 29 g o GLL = 0,58 dl/g (chloroform, 25°C), natomiast bez bromku potasu 26,5 g polioksyfenylenu o GLL = 0,39 dl/g. Z powyższego przykładu widać wyraźny efekt synergetyczny działania aktywatora z modyfikatorem przejawiający się w zwiększeniu wydajności reakcji o 8% wagowych i ciężaru cząsteczkowego wyrażonego GLL o 30%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polioksyfenylenów metodą polimeryzacji utleniającej alkilofenoli w roztworze rozpuszczalników organicznych z udziałem tlenu wobec katalizatorów stanowiących związki kompleksowe miedzi i amin z dodatkiem modyfikatorów **znamienny tym**, że w procesie polimeryzacji stosuje się układ katalityczny, w skład którego wchodzi: sole miedzi dwuwartościowej, najkorzystniej chlorek miedziowy w ilości od 0,3—1% wagowych w przeliczeniu na alkilofenol, aminy pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe alifatyczne, aromatyczne lub cykliczne lub ich mieszaniny ewen-

tualnie dwuaminy w ilości od 5—30% wagowych licząc na alkilofenol, mieszaninę modyfikatorów — związków typu merkaptobenzimidazoli, oksazoli, pochodnych aromatycznych p-fenylenodwuamin z aktywatorami — bromkami metali alkalicznych, w ilości 0,05 do 5% wagowych w przeliczeniu na alkilofenol, przy czym w tej mieszaninie stosunek wagowy modyfikatora do aktywatora wynosi od 1:1 do 1:100, najkorzystniej 1:5.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako aktywatory stosuje się bromki metali alkalicznych takich jak: sodu, potasu i litu.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako aminy z jedną grupą aminową stosuje się mono, dwu i trójmetyloaminy, etyloaminy, butyloaminy cykloheksyloaminę, morfolinę lub ich mieszaniny, a jako dwuaminy N,N-dwu-III-butyloetylenodwuaminę.