

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

PATENTU TYMCZASOWEGO

79453

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 39b⁵, 23/18

Zgłoszono: 20.09.1972 (P. 157 826)

Pierwszeństwo: _____

MKP C08g 23/18

Zgłoszenie ogłoszono: 01.06.1973

Opis patentowy opublikowano: 25.07.1975

Twórcy wynalazku: Jan Biały, Irena Penczek, Józef Marzec, Włodzimierz Garliński,
Jan Graff

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

Sposób wytwarzania polioksyfenylenu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polioksyfenylenu na drodze polimeryzacji utleniającej alkilofenoli prowadzonej w rozpuszczalnikach organicznych z udziałem tlenu wobec związków kompleksowych soli miedzi z aminą jako katalizatorów.

Znana jest metoda polimeryzacji utleniającej alkilofenoli polegająca na stosowaniu związków kompleksowych soli miedzi jedno— i/lub dwuwartościowej z aminami w środowisku węglowodorów aromatycznych (patenty amerykańskie 3306874 i 3306875) lub też w mieszaninie rozpuszczalnika i nierozpuszczalnika polimeru (polski opis patentowy 57910). Podane układy katalityczne, chociaż umożliwiają otrzymanie polimeru, są nieekonomiczne, wymagają bowiem bardzo energicznego mieszania, prowadzenia procesu pod zwiększonym ciśnieniem tlenu lub zwiększenie czasu polimeryzacji przy jednoczesnym stosowaniu dużych ilości katalizatora i bardzo suchych rozpuszczalnikach lub też stosowania środków suszących.

Nieoczekiwanie okazało się, że przez wprowadzenie do układu katalitycznego niektórych związków typu antyutleniaczy stosowanych zwykle przy formowaniu wtryskowym termoplastów uzyskuje się znaczne przyspieszenie polimeryzacji, a tym samym skraca się czas polimeryzacji, zwiększa ciężar cząsteczkowy otrzymanego polimeru przy jednoczesnym zmniejszeniu ilości stosowanego katalizatora. Jako modyfikatory polimeryzacji utleniającej alkilofenoli najsukteczniejszą działają związki typu merkaptobenzimidazolu, oksazole, imidazole, tiotwupropioniany jednowodorotlenowych alkoholi zawierających od 1 do 18 atomów węgla, pochodne aromatyczne p-fenilenodwuamin, np. N-fenilo-N'-β-naftylo-p-fenilenodwuamina lub N,N'-dwu-β-naftylo-p-fenilenodwuamina, N-metylofenyleno-N'-β-naftylo-p-fenilenodwuamina.

Katalizator tworzy się z soli miedzi dwu— i/lub jednowartościowej i amin. Typowymi przykładami najczęściej stosowanych soli są chlorek miedziowy, chlorek miedziawy, bromek miedziowy lub miedziawy, mrówczan i octan miedziowy. Stężenie soli miedzi utrzymuje się na poziomie od 2 do 10% wagowych licząc na monomer. Jako drugi składnik kompleksu katalitycznego stosuje się aminę pierwszo—, drugo— lub trzeciorzędową, np. mono—, dwu— lub trójmetyloaminę, mono—, dwu— lub trójetyloaminę, mono—, dwu— lub trójpropyloaminę, cykloheksyloaminę, N,N,N',N'-czterometyloetylenodwuaminę, morfolinę, pirydynę i jej alkilopochodne, np. α-pikolinę, 2,6-lutydynę. Stężenie aminy w reakcyjnej mieszaninie wynosi od 5 do 20% wagowych licząc na monomer. Stężenie modyfikatorów wynosi od 0,01 do 5%, licząc na monomer.

Mechanizm przyspieszenia nie jest całkowicie zrozumiały, wydaje się jednak, że związki objęte wynalazkiem działają jako kokatalizatory, gdyż efekt przyspieszenia zaznacza się bardziej w początkowych stadiach polimeryzacji niż w późniejszych. Modyfikatory te mogą być dodawane zarówno na początku reakcji, jak również po jej zainicjowaniu.

Niżej przytoczone przykłady ilustrują zalety wynalazku.

Przykład I. Do reaktora wprowadza się w częściach wagowych: 3 — chlorku miedziowego, 8 — dwuetyloaminy, 390 — toluenu, 210 — etanolu, 0,9 — 2-merkaptobenzimidazolu i przepuszcza tlen. Po 5–10 minutach dodaje się przy intensywnym mieszaniu 80 — 2,6-ksylenolu, przepuszczając tlen. Po upływie 2 godzin wprowadza się 8 ml 50% kwasu octowego celem rozłożenia katalizatora. Wytrącony polimer sący się i przemywa. Otrzymuje się 75 g polimeru o GLL = 0,50 dl/g (chloroform, 25°C). W polimeryzacji przeprowadzonej w identycznych warunkach bez modyfikatora otrzymuje się 65 części wagowych polimeru o GLL = 0,40 dl/g.

Przykład II. Do reaktora wprowadza się w częściach wagowych: 2 — chlorku miedziowego, 0,5 — chlorku miedziowego, 5 — trójetiloaminy, 500 — benzenu, 200 — izopropanolu, 0,2 — N-fenyl-N-naftylo-p-fenylenodwuaminy, 0,05 — dwupropionianu laurylu 60 — 2,6-ksylenolu, 10 — 2-metylo 6 — izopropylofenolu. Całość miesza się 2 godziny, po czym wprowadza 10 metanolu i 6 — stężonego kwasu solnego do rozłożenia katalizatora. Osad sący. Otrzymuje się 64 — polimeru o GLL = 0,49 dl/g. Bez stosowania modyfikatorów polimeryzację prowadzi się 4 godziny, otrzymując 60 części wagowych polimeru o GLL = 0,35 dl/g.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania polioksyfenylenu na drodze polimeryzacji utleniającej alkilofenoli prowadzonej w roztworze rozpuszczalników organicznych z udziałem tlenu wobec związków kompleksowych złożonych z soli miedzi jedno— i/lub dwuwartościowej i amin pierwszo— i/lub drugo— i/lub trzeciorzędowych, znamienny tym, że stosuje się modyfikator katalizatora będący związkiem typu merkaptobenzimidazolu i/lub oksazolu i/lub imidoazolu i/lub pochodną aromatyczną p-fenylenodwuaminy i/lub tiodwupropionianu jednowodorotlenowych alkoholi alifatycznych zawierających 1–18 atomów węgla w cząsteczce w ilości 0,01–5% wagowych w przeliczeniu na alkilofenol, a najkorzystniej 0,01–1% wagowych.