

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3258-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **08. 01. 98**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **14.02.97**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **97/800694**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11. 08. 99**
(Věstník č. 8/99)

(86) PCT číslo: **PCT/US98/00351**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 98/36015**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 G 65/48

(71) Přihlášovatel:

GENERAL ELECTRIC COMPANY,
Schenectady, NY, US;

(72) Původce:

Liska Juraj, Bergen op Zoom, NL;
Van Aert Hubertus Adrianus Maria,
Eindhoven, NL;
De Wit Gert, Ossendrecht, NL;

(74) Zástupce:

Švorčík Otakar JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob redistribuce polyfenylenetherů
a polyfenylenethery s novou strukturou**

(57) Anotace:

Řešení se týká distribuce polyfenylenetherů reakcí polyfenylenetheru v roztoku s fenolovou sloučeninou, přičemž se používají zvláštní fenolové sloučeniny. Redistribuční reakci lze provádět v toluenu nebo ve směsích toluen/alkohol. Reakci lze provést v přítomnosti nebo v nepřítomnosti katalyzátoru. Způsobem redistribuce polyfenylenetherů reakcí polyfenylenetheru v roztoku s fenolovou sloučeninou, kde polyfenylenether reaguje s fenolovou sloučeninou vzorce 3, ve kterém fenolové kruhy jsou disubstituované methylovými skupinami nebo ethylovými skupinami v orto- polohách a skupina X je oddělena od fenolového kruhu přes nejméně dva atomy uhlíku a kde fenolová sloučenina má molekulovou hmotnost nejvýše 400 g/mol, výhodně nejvýše 300 g/mol, a kde redistribuce se provede ve směsi toluenu a methanolu o 1-30% obj. methanolu, nebo v toluenu, v přítomnosti katalyzátoru fázového přenosu, jako je tri/C₈-C₁₀alkyl/methylamoniumchlorid, jako

promotoru a difenochinonu, výhodně 3,3 , 5,5 -tetramethyl-4,4 -difenochinonu použitého jako katalyzátoru, a kde morální koncentrace fenolové sloučeniny se zvolí mezi 0,9 až 1,1 násobkem molárního množství monomerních jednotek v polyfenylenetheru v reakčním roztoku. lze docílit více než 90% včlenění fenolové sloučeniny do polyfenylenu.

CZ 3258-98 A3

Způsob redistribuce polyfenylenetherů a polyfenylenethery s novou strukturou

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu redistribuce polyfenylenetherů reakcí polyfenylenetheru v roztoku s fenolovou sloučeninou. Vynález se dále týká polyfenylenetherů majících novou strukturu které lze získat způsobem podle vynálezu.

Dosavadní stav techniky

Redistribuce polyfenylenetherů jejich reakcí s fenolovými sloučeninami je reakce dobře známá.

V dokumentu UK 1 119 914 je popsána redistribuce polyfenylenetherů s fenolovými sloučeninami. V dokumentu UK 1 119 914 je tato redistribuce označována výrazem rovnováha. Při redistribuční reakci polyfenylenetherů s fenolovou sloučeninou je polyfenylenetherový polymer obvykle štěpen na kratší jednotky. Fenolová sloučenina je včleněna do polyfenylenetheru.

Pro použití při redistribuční reakci jsou známy různé fenolové sloučeniny. Podobně se používají u známé redistribuční reakce různé podmínky reakce, různé katalyzátory, různé polyfenylenethery a různá rozpouštědla.

Vynález se týká použití fenolových sloučenin, které dosud nebyly při redistribuci polyfenylenetherů použity. Použití těchto fenolových sloučenin podle vynálezu vede k novým polymerním nebo oligomerním polyfenylenetherům s jinými než dosud známými terminálními skupinami nebo s dalšími skupinami dosud neznámými, které jsou včleněny do řetězce polyfenylenetheru. Povaha této terminální skupiny závisí na povaze použité fenolové skupiny, zejména jsou-li použity

monohydroxyfenolové sloučeniny. Jsou-li použity dihydroxyfenolové sloučeniny nebo vícesytné hydroxyfenolové sloučeniny, mohou vznikat nové polymery obsahující dva nebo více polyfenylenetherových seskupení vzájemně spojených zbytkem fenolové sloučeniny.

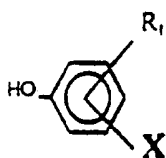
Vynález je dále zaměřen na optimalizaci reakčních podmínek při redistribuci polyfenylenetherů. Protože polyfenylethery se pro obchodní účely vyrábějí v přítomnosti organického rozpouštědla jako je toluen, je tento vynález zaměřen na optimalizaci redistribuční reakce při použití toluenu jako rozpouštědla. Byly nalezeny optimální podmínky, při kterých je možné docílit více než 90% hmotnostního včlenění fenolové sloučeniny do polyfenylenetheru.

Podstata vynálezu

Podstata způsobu redistribuce polyfenylenetherů podle předloženého vynálezu spočívá v reakci polyfenylenetheru v roztoku s fenolovou sloučeninou vybranou ze skupiny zahrnující:

A) fenolové sloučeniny vzorce 2

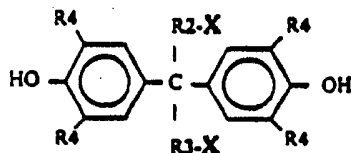
2)



ve kterém R_1 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu a X znamená allylovou skupinu, aminovou skupinu, chráněnou aminovou skupinu (chráněnou například terc.butylkarbonátem), karboxylovou skupinu, hydroxyskupinu, esterovou skupinu nebo thiolovou skupinu, kde R_1 znamená alkylovou skupinu jestliže X znamená hydroxyskupinu nebo esterovou skupinu, kde X může být oddělen od fenolového kruhu alkylovou skupinou a kde celkový počet atomů uhlíku v alkylových skupinách připojených k fenolovému kruhu není vyšší než šest;

B) bisfenolové sloučeniny vzorce 3

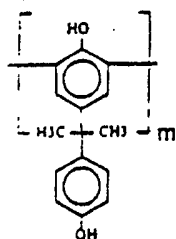
3)



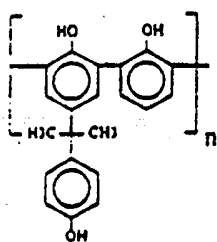
kde každý X, nezávisle na druhém X, znamená atom vodíku, allylovou skupinu, aminovou skupinu, chráněnou aminovou skupinu (chráněnou například terc.butylkarbonátem), karboxylovou skupinu, hydroxyskupinu, esterovou skupinu nebo thiolovou skupinu pod podmínkou, že nejvýše jedna skupina X znamená atom vodíku, R₂ a R₃ znamenají atom vodíku nebo alkylovou skupinu o 1-6 atomech uhlíku a každá skupina R₄ znamená nezávisle na ostatních R₄ atom vodíku, methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu;

C) fenolová sloučenina vzorce 4 nebo vzorce 5

4)



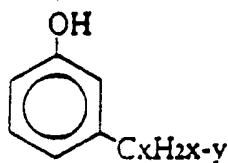
5)



ve kterém m a n znamenají čísla od 2 do 20;

D) fenolové sloučeniny vzorce 6

6)



ve kterém

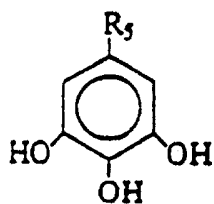
x má hodnotu 12-20 a

y má hodnotu 1-7

nebo jejich derivát

E) vícesytné fenolové sloučeniny vzorce 7

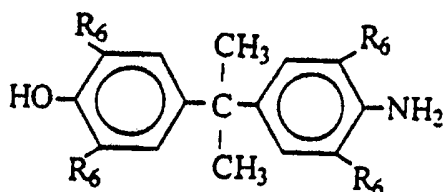
7)



ve kterém R_5 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu, allylovou skupinu, aminovou skupinu, chráněnou aminovou skupinu (chráněnou například terc.butylkarbonátem), karboxylovou skupinu, hydroxyskupinu, esterovou skupinu nebo thiolovou skupinu; nebo

F) fenolové sloučeniny obsahující aminové skupiny vzorce 8)

8)

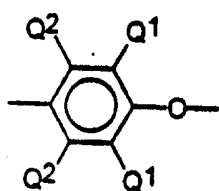


ve kterém R_6 znamená nezávisle na významu ostatních atom vodíku, alkylovou skupinu nebo methylenfenolovou skupinu.

Uvedená redistribuce se výhodně provede v rozpouštědle jako je toluen nebo směs toluenu/alkoholu. Redistribuci lze provést v přítomnosti nebo v nepřítomnosti katalyzátoru. Výhodné katalyzátory jsou difenochinonové sloučeniny jako 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-difenochinon.

Polyfenylenethery.

Polyfenylenethery (PPE) používané podle předloženého vynálezu jsou známé polymery obsahující více strukturních jednotek vzorce (1)



(1)

ve kterém v každé strukturní jednotce, každý Q^1 znamená nezávisle skupinu zahrnující halogen, primární nebo sekundární nižší alkyl (t.j. alkyl obsahující do 7 atomů uhlíku), fenyl, halogenalkyl, aminoalkyl, uhlovodík-oxyskupinu nebo halogenuhlovodík-oxyskupinu ve které atomy halogenu a kyslíku jsou odděleny nejméně dvěma atomy uhlíku; a každý Q^2 nezávisle znamená skupinu zahrnující vodík, halogen, primární nebo sekundární nižší alkyl, fenyl, halogenalkyl, uhlovodík-oxyskupinu nebo halogenuhlovodík-oxyskupinu jak je definována pro Q^1 . Nejčastěji jednotlivé Q^1 znamenají alkylovou nebo fenyllovou skupinu, zvláště C_{1-4} alkylovou skupinu a každý Q^2 znamená vodík.

V této skupině jsou zahrnuty jak homopolymerní tak kopolymerní PPE. Výhodné homopolymery jsou ty, které obsahují 2,6-dimethyl-1,4-fenyleneetherové jednotky. Vhodné kopolymery zahrnují náhodné kopolymery obsahující například uvedené jednotky v kombinaci s 2,3,6-trimethyl-1,4-fenyleneetherovými jednotkami. Rovněž jsou zahrnuty PPE obsahující skupiny připravené roubováním vinylových monomerů nebo polymerů jako jsou polystyreny a elastomery a rovněž kopulované PPE, kde kopulační prostředky, jako jsou polykarbonaty o nízké molekulové hmotnosti, chinony, heterocykly a další sloučeniny se podrobí známé reakci, při které reagují s hydroxyskupinami dvou PPE řetězců za tvorby polymeru o vysoké molekulové hmotnosti s tím, že podstatný podíl hydroxyskupin zůstane ve volné formě.

PPE má obecně hodnotu střední molekulové hmotnosti v rozmezí asi 2 000-40 000 a hmotnostní průměr molekulové hmotnosti stanovený gelovou permeační chromatografií asi 3 000 až 80 000. Jeho vnitřní

viskozita je nejčastěji v rozmezí asi 0,05-0,6 dl./g při stanovení v chloroformu při 25 °C. Je však možné použít i polyfenylenethery o vyšších molekulových hmotnostech, například o molekulových hmotnostech až 300 000.

Obvykle se PPE připravují oxidační kopulací nejméně jedné monohydroxyaromatické sloučeniny jako je 2,6-xylenol nebo 2,3,6-trimethylfenol. Pro tyto kopulace se obecně používají katalytické systémy; obvykle tyto systémy obsahují nejméně jednu sloučeninu těžkého kovu jako je sloučenina mědi, manganu nebo kobaltu, obvykle v kombinaci s různými dalšími složkami.

Pro mnohé účely jsou zvláště vhodné PPE, které obsahují molekuly, které mají nejméně jednu koncovou skupinu obsahující aminoalkylovou skupinu. Tento aminoalkylový radikál je obvykle umístěn v orto-poloze vzhledem hydroxyskupině. Produkty obsahující takovéto koncové skupiny lze získat včleněním příslušného primárního nebo sekundárního monoaminu jako je di-n-butylamin nebo dimethylamin jako jedné ze složek reakční směsi při oxidačně kopulační reakci. Často se také vyskytují 4-hydroxybifenylové koncové skupiny, obvykle získávané z reakčních směsí ve kterých se vyskytuje difenochinonový vedlejší produkt, zvláště v systému měď-halogenid-sekundární nebo terciární amin. Podstatný podíl polymerních molekul, obvykle tvořících tolik jako je 90 % hmot. polymeru, může obsahovat nejméně jednu z uvedených aminoalkylových a 4-hydroxybifenylových koncových skupin.

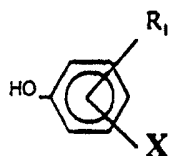
Odborníkům v oboru je z přechodního popisu zřejmé, že polyfenylenethery určené pro použití podle předloženého vynálezu zahrnují i ty, které jsou současně známé, bez ohledu na variace strukturních jednotek a přidružené chemické charakteristiky.

Fenolové sloučeniny.

Předložený vynález se týká použití různých kategorií fenolových sloučenin a zahrnuje:

A) fenolové sloučeniny vzorce 2

2)



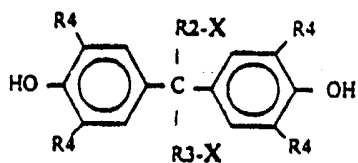
ve kterém R_1 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu a X znamená allylovou skupinu, aminovou skupinu, chráněnou aminovou skupinu (chráněnou například terc.butylkarbonátem), karboxylovou skupinu, hydroxyskupinu, esterovou skupinu nebo thiolovou skupinu, a kde R_1 znamená alkylovou skupinu jestliže X znamená hydroxyskupinu nebo esterovou skupinu a kde X může být oddělen od fenolového kruhu alkylovou skupinou a kde celkový počet atomů uhlíku v alkylových skupinách připojených k fenolovému kruhu není větší než šest.

Vhodné příklady fenolových sloučenin skupiny A jsou kyselina (4-hydroxyfenyl)octová, kyselina (4-hydroxyfenyl)-oktanová, kyselina (4-hydroxyfenyl)propionová, methylestery těchto uvedených kyselin, tyramin nebo tyramin, ve kterém aminoskupina je chráněná terciárním butylkarbonátem, 4-hydroxybenzylalkohol, (4-hydroxyfenyl)ethanol, 2-allylphenol nebo 2-allyl-6-methylphenol.

S tímto typem fenolých sloučenin je možné získat jednoduchým způsobem nové polyethylenethery, které lze použít pro další syntézy nebo pro mísení s dalšími složkami.

B) bisfenolové sloučeniny vzorce 3

3)



ve kterém každý X, nezávisle na ostatních X, znamená atom vodíku, allylovou skupinu, aminovou skupinu, chráněnou aminovou skupinu (chráněnou například terc.butylkarbonátem), karboxylovou skupinu, hydroxyskupinu, esterovou skupinu nebo thiolovou skupinu pod podmínkou, že nejvýše jedna skupina X znamená atom vodíku, R₂ a R₃ představují atom vodíku nebo alkylovou skupinu o 1-6 atomech uhlíku a každý R₄ znamená nezávisle na ostatních R₄ atom vodíku, methylskupinu nebo ethylskupinu.

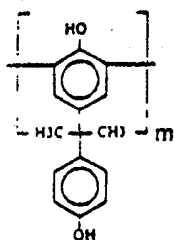
Vhodné příklady zahrnují kyselinu 4,4'-bis(4-hydroxyfenyl)pentanovou; methylester právě uvedené pentanové kyseliny; kyselinu 4,4'-bis(3,5-dimethyl-4-hydroxy-fenyl)pentanovou.

Upřednostňované provedení je, když všechny fenolové kruhy jsou dvojnásobně alkylované dvěma alkylovými skupinami, výhodně dvěma methylovými skupinami nebo dvěma ethylovými skupinami, v orto-poloze vzhledem k fenolové hydroxyskupině. To platí nejen pro bisfenolové sloučeniny této skupiny B, ale i pro fenolové sloučeniny všech ostatních kategorií.

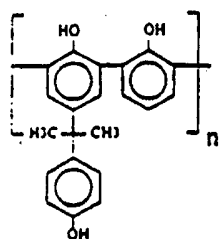
Použití fenolových sloučenin tohoto typu vede k novým polyfenylenetherům vhodných pro všechny druhy použití.

C) fenolové sloučeniny vzorce 4 nebo vzorce 5

4)



5)

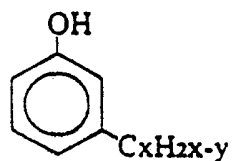


ve kterém m a n znamenají čísla od 2 do 20;

Fenolové sloučeniny vzorců 4 a 5 jsou obchodně dostupné produkty, které lze připravit způsobem neohrožujícím životní prostředí. Použití fenolových sloučenin této skupiny vede k novým polyfenylenetherům, které lze použít jako aditiva v adhezivech, těsnících prostředcích, termosetech, styrenových pryskyřicích, polyolefinech a pryskyřičných kompozicích obsahujících standardní PPE.

D) fenolové sloučeniny vzorce 6

6)



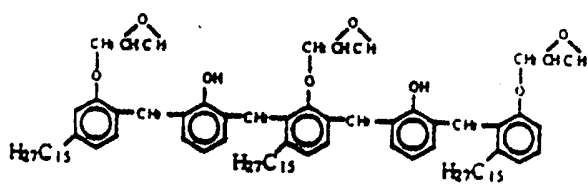
ve kterém

x znamená číslo 12-20 a

y znamená číslo 1-7

nebo jejich derivát;

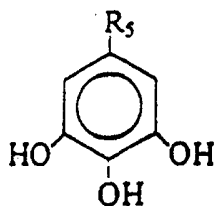
Příklady fenolových sloučenin této skupiny zahrnují obchodně dostupné produkty Cardanol^R. Fenol typu Cardanolu^R má vzorec 6, ve kterém $x=15$ a $y=$ asi 3. Fenol typu Cardanolu je ve skutečnosti tvořen směsí isomerů majících v průměru 2 dvojně vazby. Připojení fenolu typu Cardanolu k řetězci PPE má za následek tvorbu měkkého segmentu PPE, který zlepšuje vlastnosti toku PPE materiálů a rovněž kompatibilitu s nepolárními složkami jako jsou polyolefinové nebo kaučukové složky. Několik příkladů fenolových derivátů typu Cardanolu (vyráběných Cardolite Corporation) jsou reaktivní ředidla a pružné pryskyřice (například NC-513, NC-514, NC-514 LV), epoxy-novolakové pryskyřice (například NC-547) a fenalkaminové prostředky pro vytvrzování (například NC-540, NC-541, NC-556, NC-558, NC-559, NC-560). Struktura epoxy-novolakové pryskyřice je pro názornost uvedena níže



PPE funkcionalizované tímto typem fenolové sloučeniny lze použít pro více aplikací v adhezivech, těsnících prostředcích, termosetech, styrenových pryskyřicích, polyolefinech, polymerních směsích, kde poskytují zlepšené tokové vlastnosti, lepivost, reaktivitu, oxidační stabilitu a tepelné vlastnosti.

E) vícesytné fenolové sloučeniny vzorce 7

7)



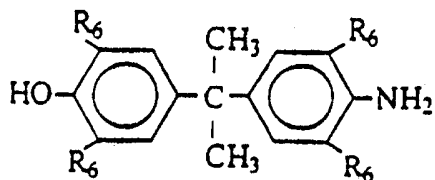
ve kterém R_5 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu, allylovou skupinu, aminovou skupinu, chráněnou aminovou skupinu (například chráněnou terc.butylkarbonátem), karboxylovou skupinu, hydroxyskupinu, esterovou skupinu nebo thiolovou skupinu.

Použití vícesytných fenolů v redistribuci PPE vede k rozvětveným polymerům. Například použití pyrogallolu a jeho derivátů jako kyselina gallová nebo dodecyl-3,4,5-trihydroxybenzoát vede při účinném začlenění při redistribuci k rozvětveným PPE.

Účinné rozvětvení/prodloužení řetězce představuje zvýšení molekulové hmotnosti (příklad 10) které je opakem toho co lze předpokládat během redistribuční reakce podle dosavadních znalostí v oboru. Rozvětvené PPE lze použít jako promotory toku v PPE materiálech. V případě, kdyby skupina R_5 znamenala například karboxylovou skupinu, bylo by možné je také použít v adhezivech, těsnících prostředcích, termosetech atd.

F) fenolové sloučeniny s aminovými skupinami vzorce 8

8)



ve kterém R_6 znamenají nezávisle na sobě atom vodíku, alkylovou skupinu nebo methylenfenylovou skupinu.

Použitím fenolových sloučenin vzorce 8 je možné získat nové polyfenylenethery s reaktivními aminoskupinami. Tyto nové polyfenylenethery lze použít jako přísady k adhezivům, těsnicím prostředkům, termosetům nebo jako kompatibilizační přísady k polymerním směsím obsahujícím PPE a další polymery.

Včlenění lze zlepšit chráněním aminoskupiny například terciárním butylkarbonátem.

Podmínky přípravy a další parametry

Katalyzátor.

Při redistribuci podle vynálezu je možné použít všechny druhy katalyzátorů a/nebo iniciátorů o kterých je známé, že jsou vhodné pro redistribuci. Vhodné katalyzátory a/nebo iniciátory jsou peroxidy jako benzoylperoxid, chinonové sloučeniny jako 3,3',5,5'-tetramethyl-1,4-difenoquinon, komplexy obsahující přechodový kov a amin.

Výhodný katalyzátor je 3,3',5,5'-tetramethyl-1,4-difenoquinon. Výhodné také je použití difenoquinonových sloučenin s objemnými

skupinami které zabraňují včlenění katalyzátoru do polyfenylenetheru.

Autoři vynálezu překvapivě zjistili, že přítomnost katalyzátoru a/nebo iniciátoru není vždy nutná. Zejména bylo zjištěno, že u testovaných výše uvedených fenolových sloučenin typu B není přítomnost katalyzátoru nutná.

Katalyzátor se výhodně používá v množství asi 0 až 10 % hmot. vzhledem k polyfenylenetheru.

Promotor

Bylo zjištěno, že redistribuci lze podpořit zvláštní skupinou sloučenin které se obecně popisují jako katalyzátory fázového přenosu. To platí zvláště v tom případě, kdy se pro redistribuci použijí polární fenolové sloučeniny. Všechny fenolové sloučeniny podle nároku 1, s výjimkou sloučenin popsanych v části D, jsou polární fenolové sloučeniny. Vhodné promotory jsou amoniové soli jako tri(C₈-C₁₀alkyl)methylamoniumchlorid, fosfoniové soli, korunové ethery, kryptandy a polyalkylenethery.

Rozpouštědlo

Lze použít všechny druhy rozpouštědel o kterých je známo, že jsou vhodné při redistribuci polyfenylenetherů. Výhodné rozpouštědlo je toluen nebo směs toluenu a alkoholu jako je methanol. Jestliže se použije směs toluenu a methanolu, zvolí poměr objemu toluenu k methanolu mezi 1 : 0,01 až 1 : 0,5. Koncentrace polyfenylenetheru se obvykle zvolí v rozmezí 1-75% hmot., výhodněji v rozmezí 10-40% hmot..

Také je možné použít roztoky obsahující polyfenylen- ethery, které se získávají při obecně prováděných způsobech přípravy PPE, bez

jejich předchozího zpracování (jako je izolace a/nebo čištění).
Vhodné způsoby jsou popsány v US 3,306,874 a v US 3,306,875.

Reakční teplota

Reakční teplota se zvolí v rozmezí 20-150°C, výhodně v rozmezí 60-80°C.

Atmosféra reakce

Obecně jsou konverze asi o 20% vyšší v atmosféře vzduchu ve srovnání s atmosférou dusíku (viz příklad 2 versus příklad 3b). To je pravděpodobně způsobeno současnou oxidační kopulací fenolových sloučenin s polyfenylenetherem a rovněž oxidací redukované formy TMDQ (bifenol) zpět na oxidační formu (difenochinon). Atmosféra vzduchu by se neměla použít v případě fenolů obsahujících dvojnou vazbu, jako je 2-allylfenol a/nebo peroxidu jako katalyzátoru.

Izolace

Pro izolaci produktu po redistribuci polyfenylenetheru lze použít dvou možností: srážení nebo odpařování nebo mísení s rozpouštědlem. Reakční produkt po redistribuci lze izolovat srážením v rozpouštědle ve kterém se polyfenylenether nerozpouští (například methanol). Funkcionalizované oligomery polyfenylenetherů rozpustné v tomto rozpouštědle nelze tímto srážecím způsobem získat. Při redistribuci spojené s použitím polárních fenolových sloučenin a polyfenylenetherů o nízké molekulové hmotnosti je lepší volbou odpařování. Srážení je výhodné při redistribuci spojené s použitím polyfenylenetherů o vysoké molekulové hmotnosti a fenolových sloučenin o nízké polaritě.

Optimální podmínky

Více než 90% včlenění fenolové sloučeniny do polyfenylenetheru se docílí zajištěním všech následujících podmínek:

- polyfenylenether se nechá reagovat s fenolovou sloučeninou vzorce 3, přičemž fenolové kruhy jsou disubstituovány methylskupinami nebo ethylskupinami v polohách orto- a skupina X je oddělena od fenolového jádra nejméně dvěma atomy uhlíku; a

- fenolová sloučenina má molekulovou hmotnost nejvýše 400 g/mol, výhodně nejvýše 300 g/mol; a

- redistribuce se provede ve směsi toluenu a methanolu s 1-30% obj. methanolu, nebo v toluenu, v přítomnosti katalyzátoru fázového přenosu jako je (C₈-C₁₀alkyl)amoniumchloridu jako promotoru; a

- jako katalyzátor se použije difenochinon, výhodně 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-difenochinon; a

- molární koncentrace fenolové sloučeniny se zvolí v rozmezí 0,9 až 1,1 násobku molárního množství monomerních jednotek v polyfenylenetheru v reakčním roztoku.

Koncentrace difenochinonu tvoří výhodně 0,8-1,2% hmot. polyfenylenetheru v roztoku.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

V tomto příkladu a v následujících příkladech se použije poly(2,6-dimethyl-1,4-fenyleneether) (PPE) o různých molekulových hmotnostech.

30 g PPE (molekulová hmotnost = 46 300 g/mol, chloroform, GPC, standardy polystyrenu) se rozpustí za míchání a při teplotě 60°C v 300 ml toluenu. Odděleně se rozpustí v 30 ml methanolu 3,76 g (5% molárních na PPE) kyseliny 4,4'-bis(4-hydroxyfenyl)pentanové a roztok se přidá k roztoku PPE. Potom se přidá 0,3 g 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-difenochinonu (1,25 mmol) a směs se nechá 3 hodiny reagovat za míchání při 60°C. Pak se reakční směs vysráží 10 násobkem methanolu, zfiltruje se, promyje se a pevný polymer se suší ve vakuu přes noc při 70°C. Hmotnostní průměr molekulové hmotnosti stanovený GPC a vztažený na polystyren je 18 700 g/mol. Obsah funkčních skupin se stanoví na základě výsledků ¹H NMR. Vypočte se procentuální zastoupení fenolu skutečně včleněného do polyfenyleneetheru. V tomto případě je to 27%.

Pro redistribuci PPE tímto způsobem byly použity následující fenolové sloučeniny: kyselina 4,4'-bis(4-hydroxyfenyl)pentanová (5% molárních na PPE; 27%); kyselina (4-hydroxyfenyl)octová (10% molárních na PPE; 9%); methylestery výše uvedené kyseliny pentanové (5% molárních na PPE; 29%); tyramin (5% molárních na PPE; 22%) nebo tyramin chráněný terc.butylkarbonátem (5% molárních na PPE; 27%); (4-hydroxyfenyl)ethanol (5% molárních na PPE; 35%). Poměrné množství fenolové sloučeniny a stupeň včlenění fenolu jsou uvedeny výše za každou fenolovou sloučeninou v závorce. Relativní množství toluenu vzhledem k methanolu se pohybovalo od 10 : 1 do 9,5 : 0,5.

Pro srovnání byla vyzkoušena redistribuce PPE pomocí kyseliny (4-hydroxyfenyl)oktanové (10% molárních na PPE; poměr toluenu k

methanolu 9,5 : 0,5). Nebylo detekováno žádné včlenění této fenolové sloučeniny do PPE.

Podle tohoto příkladu byly opakovány pokusy s (4-hydroxyfenyl)ethanolem (10% molárních na PPE). Relativní množství toluenu k methanolu bylo 9 : 1. Relativní množství 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-difenochinonu (TMDQ) bylo v této sérii pokusů v každém pokusu měněno. Bylo měřeno získané procentuální včlenění. Výsledky jsou uvedeny níže.

Koncentrace TMDQ (gramy na 10 gramů PPE)	Hmotnostní procenta včleněného fenolu (%)
---	---

0,5	19
1	26
2	23
5	27
10	23

Příklad 2

10 g PPE (molekulová hmotnost = 56 100 g/mol) se rozpustí za míchání při 60°C ve 100 ml toluenu. Odděleně se rozpustí v 10 ml methanolu 0,74 g kyseliny 4,4'-bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyfenyl)pentanové (2,14 mmol) a tento roztok se přidá k roztoku PPE. Potom se přidá 0,033 g 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-difenochinonu. Po 1 a 2 hodině reakce se opět přidá 0,033 g TMDQ a směs se nechá reagovat 3 hodiny za míchání při 60°C. Pak se reakční směs vysráží 10 násobkem methanolu, zfiltruje se, promyje se a pevný polymer se suší ve vakuu přes noc při 70°C. Hmotnostní průměr molekulové hmotnosti stanovený GPC a vztažený na polystyren je 15 800 g/mol. Stanovené hmotnostní včlenění fenolové sloučeniny je 68%.

Příklad 3a

Postup podle příkladu 2 se opakuje s tím rozdílem, že se použije třikrát méně derivátu kyseliny pentanové. Molekulová hmotnost produktu je 17 700 g/mol (GPC) a hmotnostní včlenění fenolové sloučeniny je 99%.

Příklad 3b

Postup podle příkladu 3a se opakuje s tím rozdílem, že místo atmosféry vzduchu se použije atmosféra dusíku. Hmotnostní včlenění fenolové sloučeniny je 80%.

Příklad 3c (srovnávací příklad)

Postup podle příkladu 2 se opakuje s tím rozdílem, že se nepoužije methanol jako korozpouštědlo. Redistribuce neproběhne, t.j. po reakci se v PPE nezjistí žádný derivát kyseliny pentanové. Z toho vyplývá, že použití směsi rozpouštědel místo jediného rozpouštědla je za reakčních podmínek podle příkladu 2 jednoznačně výhodné.

Postupy podle mnoha z následujících příkladů se však ukázalo, že často je možné získat dobré výsledky (vysoké procentuální včlenění fenolu) i bez použití korozpouštědla.

Příklad 4

30 g PPE (molekulová hmotnost = 56 100 g/mol, chloroform, GPC, polystyrenové standardy) se rozpustí za míchání a při 60°C v 300 ml toluenu. Odděleně se rozpustí 0,754 g kyseliny 4,4'-bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyfenyl)pentanové a roztok se přidá k roztoku PPE. Potom se přidá 0,3 g 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-difenochinonu (1,25

mmol) a směs se nechá reagovat 8 hodin při 60°C. Pak se reakční směs rozdělí na dva podíly. První podíl: rozpouštědla se odpaří na rotačním odpařovači a pevný polymer se suší přes noc ve vakuu při 70°C. Druhý podíl: reakční směs se vysráží 10 násobkem methanolu a vysuší se ve vakuu. U vzorku získaného odpařováním se docílí včlenění 98% hmot. a u vzorku získaného srážením 90% .

Příklad 5

10 g PPE (molekulová hmotnost = 23 300 g/mol, chloroform, GPC, polystyrenové standardy) se rozpustí za míchání při 60°C v 46 ml toluenu. Odděleně se rozpustí 16,7 g bisfenolové A polymerní pryskyřice (13,92 mmol) v 6 ml methanolu a roztok se přidá k roztoku PPE. Potom se přidá 0,1 g 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-difenoquinonu (0,42 mmol) a směs se nechá 5 hodin reagovat za míchání a při 60°C. Pak se na rotačním odpařovači odpaří rozpouštědla a pevný polymer se suší ve vakuu při 70°C přes noc. Hmotnostní průměr molekulové hmotnosti je 20 300 g/mol při stanovení GPC a vztažení na polystyren. Docílí se 25% včlenění fenolové sloučeniny.

Příklad 6

10 g PPE (molekulová hmotnost = 46 300 g/mol, chloroform, GPC, polystyrenové standardy) se rozpustí za míchání při 60°C v 46 ml toluenu. Pak se přidá k roztoku PPE 1,2 g 3-(n-penta-8-dekenyl)fenolu [Cardanol, fenolová sloučenina] (4 mmol). Potom se přidá 0,1 g 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-difenoquinonu (0,42 mmol) a směs se nechá reagovat 3 hodiny za míchání při 60°C. Pak se reakční směs vysráží 10 násobkem methanolu, zfiltruje se, promyje se a pevný polymer se suší přes noc při 70°C. Docílí se 18% včlenění fenolové sloučeniny.

Pro redistribuci PPE za reakčních podmínek podle příkladu 6 se použijí následující objemné fenolové sloučeniny:

fenol	včlenění %
4-hexylrezorcinol	20
Cardanol, fenolová sloučenina	18
vitamin E*	0
N-(4-hydroxyfenyl)stearamid*	0
Irganox 3052*	0
Irganox 565*	0

* Srovnávací příklady

Příklady 7 a 8 znázorňují včlenění allylových funkčních skupin při redistribuci a reaktivitu fenolových sloučenin v závislosti na alkylní kruhu a přítomnosti TMDQ.

Příklad 7

10 g PPE (molekulová hmotnost = 23 300 g/mol, chloroform, GPC, polystyrenové standardy) se rozpustí za míchání při 60°C v 46 ml toluenu. Potom se k roztoku PPE přidá 0,62 g 2-allyl-6-methylfenolu (4,19 mmol) a 0,1 g TMDQ (0,42 mmol) a směs s TMDQ se nechá reagovat 2 hodiny v atmosféře dusíku a za míchání při 60°C. Pak se směs vysráží 10 násobkem methanolu, zfiltruje se, promyje se methanolem a suší se přes noc ve vakuu při 70°C. Hmotnostní průměr molekulové hmotnosti je při stanovení GPC a vztažení na polystyren 17 000 g/mol a docílí se 52% hmotnostního včlenění fenolové sloučeniny.

Příklad 7a

Opakuje se postup podle příkladu 7 s tím, že 2-allyl-6-methylfenol se přidá ve třech podílech, každý po jedné hodině. Získaná molekulová hmotnost (GPC) je 17 100 g/mol a docílí se 43% hmotnostního včlenění fenolové sloučeniny.

Příklad 8

Reakční podmínky a izolace se provedou podle příkladu 7 s tím, že jako fenolová sloučenina se použije 2-allylfenol. Hmotnostní průměr molekulové hmotnosti stanovený GPC a vztažený na polystyren je 17 300 g/mol. Docílí se 48% hmotnostního včlenění fenolové sloučeniny.

Příklad 8a

Opakuje se postup podle příkladu 8 s tím, že 2-allylfenol se přidá ve třech podílech, každý po jedné hodině. Molekulová hmotnost (GPC) je 18 700 g/mol. Docílí se 39% hmotnostního včlenění fenolové sloučeniny.

Příklady 7b a 8b.

Opakují se postupy podle příkladů 7 a 8 ale bez použití TMDQ. Detekcí se nezjistí žádné včlenění fenolové sloučeniny.

Příklad 9

10 g PPE (molekulová hmotnost = 23 300 g/mol, chloroform, GPC, polystyrenové standardy) se rozpustí za míchání a při 60°C v 46 ml toluenu. Potom se přidá k roztoku PPE 0,95 g amino-BPA (4,19 mmol) a 0,1 g TMDQ (0,42 mmol) a směs s TMDQ se nechá 2 hodiny reagovat v atmosféře dusíku, za míchání a při 60°C. Pak se směs vysráží 10 násobkem methanolu, zfiltruje se, promyje se methanolem a suší se ve vakuu při 70°C přes noc. Hmotnostní průměr molekulové hmotnosti

stanovené GPC a vztažené na polystyren je 18 600 g/mol. Docílí se 23% hmotnostního včlenění fenolové sloučeniny.

Příklad 10

10 g PPE (molekulová hmotnost = 23 300 g/mol, chloroform, GPC, polystyrenové standardy) se rozpustí za míchání a při 60°C v 46 ml toluenu. Potom se k roztoku PPE přidá 0,15 g 1-hydrátu kyseliny gallové (0,80 mmol) a 0,1 g TMDQ (0,42 mmol) a směs s TMDQ se nechá reagovat 2 hodiny v atmosféře dusíku a za míchání při 60°C. Pak se směs vysráží 10 násobkem methanolu, zfiltruje se, promyje se methanolem a suší se vakuu přes noc při 70°C. Hmotnostní průměr molekulové hmotnosti stanovený GPC a vztažený na polystyren je 35 000 g/mol. Docílí 42% hmotnostního včlenění fenolové sloučeniny.

Příklad 11

10 g PPE (molekulová hmotnost = 46 300 g/mol, chloroform, GPC, polystyrenové standardy) a 0,3 g (4-hydroxyfenyl)benzylalkoholu (2,42 mmol) se rozpustí za míchání při 20°C v 250 ml toluenu. Potom se přidá 0,3 g 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-difenochinonu (1,25 mmol) a směs se nechá reagovat 24 hodin při 20°C za míchání. Pak se reakční směs vysráží 10 násobkem methanolu, zfiltruje se, promyje se a pevný polymer se suší ve vakuu při 70°C přes noc. Docílí se 27% hmotnostního včlenění fenolové sloučeniny.

Příklad 12

Stejný pokus jako podle příkladu 11 se provede při 110°C. Docílí se 20% včlenění fenolové sloučeniny. V tomto případě vzhledem k příkladu 12 byla zjištěna nižší molekulová hmotnost vzhledem k vyšším ztrátám nízkomolekulárních funkcionalizovaných PPE oligomerů při srážení.

Příklad 13

10 g PPE (molekulová hmotnost = 46 300 g/mol, chloroform, GPC, polystyrenové standardy) a 0,3 g (4-hydroxyfenyl)benzylalkoholu (2,42 mmol) se rozpustí za míchání při 110°C v 250 ml toluenu. Potom se přidá 0,3 g 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-difenochinonu (1,25 mmol) a směs se nechá reagovat 24 hodin za míchání při 110°C. Pak se reakční směs vysráží 10 násobkem methanolu, zfiltruje se, promyje se a pevný polymer se suší přes noc ve vakuu při 70°C. Docílí se 4% hmotnostního včlenění fenolové sloučeniny oproti 20% hmotnostnímu včlenění po 24 hodinách.

Příklad 14a

10 g PPE (molekulová hmotnost = 23 300 g/mol, chloroform, GPC, polystyrenové standardy) se rozpustí za míchání při 80°C v 46 ml toluenu. Potom se k roztoku PPE přidá 0,31 g kyseliny 4,4'-bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyfenyl)pentanové (0,90 mmol) a směs se nechá reagovat za míchání při 80°C v atmosféře dusíku 6 hodin. Pak se rozpouštědla odpaří na rotačním odpařováku a pevný polymer se suší při 70°C přes noc ve vakuu. Hmotnostní průměr molekulové hmotnosti je při stanovení GPC a vztažení na polystyren 29 900 g/mol a docílí se 56% včlenění fenolové sloučeniny.

Tento příklad znázorňuje možnost redistribuční reakce v nepřítomnosti katalyzátoru.

Příklad 14b

20 g PPE (molekulová hmotnost = 23 300 g/mol, chloroform, GPC, polystyrenové standardy) se rozpustí za míchání při 80°C v 46 ml toluenu. Potom se k roztoku PPE přidá 0,6 g kyseliny 4,4'-bis(3,5-

dimethyl-4-hydroxyfenyl)pentanové (1,73 mmol) a 0,2 g TMDQ (0,84 mmol) a reakční směs se nechá reagovat při teplotě 80°C, v atmosféře dusíku a za míchání 6 hodin. Pak se rozpouštědla odpaří na rotačním odpařovači a pevný polymer se suší při 70°C přes noc ve vakuu. Hmotnostní průměr molekulové hmotnosti stanovený GPC a vztažený na polystyren je 19 200 g/mol. Docílí se 71% hmotnostního včlenění fenolové sloučeniny.

Příklad 14c

20 g PPE (molekulová hmotnost = 23 300 g/mol, chloroform, GPC, polystyrenové standardy) se rozpustí za míchání při 80°C v 46 ml toluenu. Potom se k roztoku PPE přidá 0,6 g kyseliny 4,4'-bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyfenyl)pentanové a 0,2 g tri(C₈-C₁₀alkyl)methylamoniumchloridu a 0,2 g TMDQ (0,84 mmol) a směs se nechá reagovat za míchání při 80°C v atmosféře dusíku 6 hodin. Pak se rozpouštědla odpaří na rotačním odpařovači a pevný polymer se suší při 70°C ve vakuu přes noc. Hmotnostní průměr molekulové hmotnosti stanovený GPC a vztažený na polystyren je 17 800 g/mol a docílí se 94% hmotnostního včlenění fenolové sloučeniny.

Tento příklad znázorňuje možnost použití katalyzátoru fázového přenosu jako je tri(C₈-C₁₀alkyl)methylamoniumchlorid náhradou za TMDQ.

Příklad 15

Obecně známými způsoby se provede polymerace PPE z 2,6-dimethylfenolu v toluenu za katalýzy komplexem měď/amin v přítomnosti kyslíku. Získaná směs obsahuje 20% hmot. polymerního PPE, 1% hmot. 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-difenochinonu a vodu (vedlejší produkty) a složky katalytického systému. K reakční směsi se přidá 1% molární kyseliny 4,4'-bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyfenyl)pentanové vztažené na PPE a směs se nechá reagovat při

80°C 5 hodin. Pak se reakční směs vysráží 10 násobkem methanolu, zfiltruje se, promyje se a pevný polymer se suší při 70°C přes noc ve vakuu. Docílí se 94% hmotnostního včlenění fenolové sloučeniny.

Tento příklad znázorňuje možnost použití roztoku PPE ve formě jak byl získán komerční reakcí bez předchozího zpracování nebo izolace PPE.

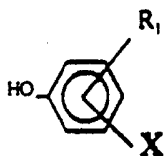
Všechny patenty uvedené v této přihlášce jsou do textu včleněny odkazem.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob redistribuce polyfenylenetherů **vyznačující se tím**, že zahrnuje reakci polyfenylenetheru v roztoku s fenolovou sloučeninou, kde tato fenolová sloučenina je vybrána ze skupiny zahrnující:

A) fenolové sloučeniny vzorce 2

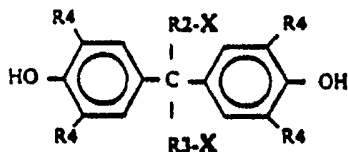
2)



ve kterém R_1 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu a X znamená allylovou skupinu, aminovou skupinu, chráněnou aminovou skupinu (chráněnou například terc.butylkarbonátem), karboxylovou skupinu, hydroxyskupinu, esterovou skupinu nebo thiolovou skupinu, kde R_1 znamená alkylovou skupinu, jestliže X znamená hydroxyskupinu nebo esterovou skupinu, kde X může být oddělen od fenolového kruhu alkylovou skupinou a kde celkový počet atomů uhlíku v alkylových skupinách připojených k fenolovému kruhu není vyšší než šest;

B) bisfenolové sloučeniny vzorce 3

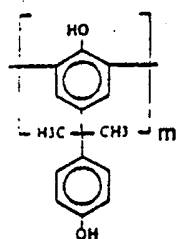
3)



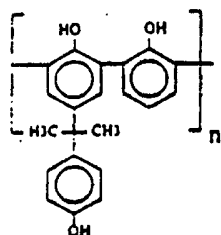
ve kterém každý symbol X, nezávisle na druhém X, znamená atom vodíku, allylovou skupinu, aminovou skupinu, chráněnou aminovou skupinu (chráněnou například terc.butylkarbonátem), karboxylovou skupinu, hydroxyskupinu, esterovou skupinu nebo thiolovou skupinu pod podmínkou, že nejvýše jedna skupina X znamená atom vodíku, R₂ a R₃ znamenají atom vodíku nebo alkylovou skupinu o 1-6 atomech uhlíku a každá skupina R₄ znamená nezávisle na ostatních R₄ atom vodíku, methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu;

C) fenolovou sloučeninu vzorce 4 nebo vzorce 5

4)



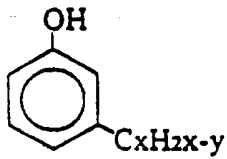
5)



kde m a n mají hodnotu od 2 do 20;

D) fenolové sloučeniny vzorce 6

6)



ve kterém

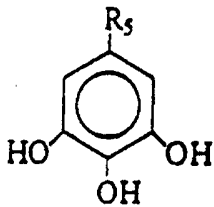
x má hodnotu 12-20 a

y má hodnotu 1-7

nebo jejich derivát;

E) vícesytné fenolové sloučeniny vzorce 7

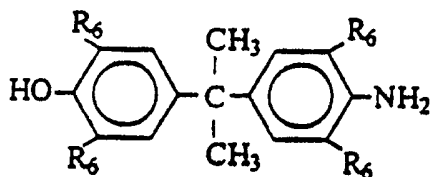
7)



ve kterém R_5 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu, allylovou skupinu, aminovou skupinu, chráněnou aminovou skupinu (chráněnou například terc.butylkarbonátem), karboxylovou skupinu, hydroxyskupinu, esterovou skupinu nebo thiolovou skupinu; nebo

F) fenolové sloučeniny obsahující aminové skupiny vzorce 8

8)



ve kterém skupina R_6 znamená nezávisle na významu ostatních atom vodíku, alkylovou skupinu nebo methylenfenolovou skupinu.

2. Způsob podle nároku 1 **vyznačující se tím**, že se použije fenolová sloučenina vzorce 3, ve které symboly R_2 a R_3 znamenají alkylovou skupinu o nejvýše čtyřech atomech uhlíku, R_4 znamená methylovou skupinu a X znamená karboxylovou skupinu nebo hydroxylovou skupinu.

3. Způsob podle nároku 1 **vyznačující se tím**, že redistribuce se provede v toluenu nebo ve směsi toluen/alkohol.

4. Způsob podle nároku 3 **vyznačující se tím**, že redistribuce se provede v přítomnosti difenochinonového katalyzátoru jako je 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-difenochinon, v množství 0-10% hmot. vztažených na množství polyfenylenetheru.

5. Způsob podle nároku 1 **vyznačující se tím**, že koncentrace polyfenylenetheru v roztoku je v rozmezí 1-75, výhodně v rozmezí 10-40% hmot..

6. Způsob podle nároku 1 **vyznačující se tím**, že rozpouštědlo je směs toluenu a methanolu v poměru objemů toluenu k methanolu mezi 1 : 0,01 až 1 : 0,5.

7. Způsob podle nároku 1 **vyznačující se tím**, že redistribuce se provádí v přítomnosti promotoru zvoleného z obvyklých katalyzátorů

fázového přenosu jako jsou amoniové soli jako je tri(C₈-C₁₀alkyl)methylamoniumchlorid, fosfoniové soli, korunové ethery, kryptandy a polyalkylenethery.

8. Způsob redistribuce polyfenylenetherů reakcí polyfenylenetheru v roztoku s fenolovou sloučeninou, **vyznačující se tím**, že polyfenylenether reaguje s fenolovou sloučeninou vzorce 3, kde fenolové kruhy jsou disubstituované methylovými skupinami nebo ethylovými skupinami v orto- polohách a skupina X je oddělena od fenolového kruhu nejméně dvěma atomy uhlíku a fenolová sloučenina má molekulovou hmotnost nejvýše 400 g/mol, výhodně nejvýše 300 g/mol, a redistribuce se provádí ve směsi toluenu a methanolu o 1-30 % obj. methanolu, nebo v toluenu, v přítomnosti katalyzátoru fázového přenosu jako je tri(C₈-C₁₀-alkyl)methylamoniumchlorid jako promotoru a difenochinonu, výhodně 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-difenochinonu použitého jako katalyzátor, a kde molární koncentrace fenolové sloučeniny se zvolí v rozmezí 0,9 a 1,1 násobku molárního množství monomerních jednotek v polyfenylenetheru v reakčním roztoku.

9. Způsob podle nároku 8 **vyznačující se tím**, že redistribuce se provede v přítomnosti 0,8-1,2% hmot. 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-difenochinonu, vypočtených s ohledem na hmotnostní podíl polyfenylenetheru v roztoku.

10. Polyfenylethery se skupinami odvozenými od fenolových sloučenin podle nároku 1.