ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

231922
(11) (B1)

(51) Int. Cl.[3]
C 08 G 65/44

(22) Přihlášeno 16 12 82
(21) (PV 9201-82)

(40) Zveřejněno 14 05 84

(45) Vydáno 15 06 86

(75)
Autor vynálezu

SPOUSTA EDUARD ing. CSc., BARTÁŠKOVÁ PAVLA ing., ČIERNÍK JÁN ing. CSc., ELEFANTOVÁ DAGMAR, BRNO

(54) Způsob výroby polyfenylenoxidu

Vynález se týká způsobu výroby polyfenylenoxidu oxidační polykondenzací 2,6-xylenolu v přítomnosti katalytických komplexů aminů s ionty mědi ve směsích rozpouštědel a srážedel polyfenylenoxidu. Oxidační polykondenzace se provádí v přítomnosti nitroparafinů RNO_2, kde R je parafin s 1 až 8 uhlíkovými atomy, což zvyšuje výtěžek polymeru o 2 až 5 %.

Vynález se týká způsobu výroby polyfenylenoxidu oxidační polykondenzací 2,6-xylenolu v přítomnosti katalytických komplexů sloučenin mědi a v přítomnosti nitroparafinů, které zvyšují výtěžek.

Polyfenylenoxidy jsou produkty oxidační polykondenzace alkylovaných fenolů. Polymery tohoto typu mají velký význam jako inženýrské a elektroinstalační materiály. Nejčastějším fenolem pro přípravu polyfenylenoxidů je 2,6-xylenol. Polyfenylenoxidy se připravují polykondenzací založené na katalytické oxidaci substituovaných fenolů. Princip přípravy i praktický způsob přípravy je v podstatě velmi jednoduchý. Oxidovaný fenol se rozpustí ve vhodném rozpouštědle nebo směsi rozpouštědel, přidá se katalyzátor a do roztoku se vhání kyslík nebo plyn, který kyslík obsahuje. Jako katalyzátorů se nejčastěji používá komplexů solí mědi s dusíkatými bázemi, jsou však známé i katalyzátory na bázi jiných komplexů kovových sloučenin, zejména manganu a chrómu.

Středem pozornosti publikací, zabývajících se výrobou polyfenylenoxidů, jsou otázky, týkající se výtěžku. Při polymeraci 2,6-dialkylsubstituovaných fenolů probíhá řada vedlejších reakcí, které snižují výtěžek polyfenylenoxidů. Dosahovaná konverze na polymer dosahuje maximálně 90 %. Obvykle se však pohybuje v mezích 80 až 85 %. Dosažený stupeň konverze je podle současných znalostí závislý především na typu katalytického komplexu.

Nejčastějším typem katalytického komplexu jsou komplexy sloučenin mědi s dusíkatou bází. Patentová i odborná literatura uvádí rozsáhlou řadu katalytických komplexů. V podstatě však jde o kombinaci různých solí mědi nebo manganu s primárním, sekundárním, terciálním aminem nebo s jejich směsí. Některé patenty uvádí zlepšení polymeračního procesu cestou modifikací katalytického komplexu. Efekt uvedené modifikace není v žádné publikaci vysvětlován. Jako modifikátor byl patentován například brom, aceton, chlorid amonný a další. Uvádí se, že za přítomnosti těchto látek lze dosáhnout výtěžků 90 až 92 %. Při studiu možností zvýšit výtěžky při polykondenzaci 2,6-dialkylsubstituovaných fenolů jsme zjistili, že nitroparafiny jsou účinné přísady v polykondenzační reakci, zejména v reakci, kde je použito jako oxidačních katalyzátorů komplexů sloučenin mědi a dusíkaté báze.

Předmětem vynálezu je způsob výroby polyfenylenoxidu polykondenzací 2,6-xylenolu v přítomnosti katalytických komplexů aminů s ionty mědi ve směsích rozpouštědel a sráželed polyfenylenoxidu, vyznačený tím, že se oxidační kondenzace provádí v přítomnosti 0,01 až 1 molu nitroparafinů s 1 až 8 uhlíkovými atomy na litr reakční směsi.

Za přítomnosti nitroparafinů lze při polymeraci 2,6-dialkylfenolů na polyfenylenoxidy dosáhnout zvýšení výtěžků o 2 až 5 %. Způsob použití nitroparafinů je velmi jednoduchý. Zvýšení o udanou hodnotu lze docílit přidáním nitroparafinů do reakční směsi v množství 0,01 až 1 mol na litr reakční směsi. Účinek nitroparafinů se projevuje za poměrně širokých podmínek koncentračních i teplotních, v polymeraci heterogenní i homogenní, přičemž nerozhoduje složení základního polymeračního média. Oxidační polymeraci 2,6-dialkylfenolů s přídavkem nitroparafinu lze realizovat jako homogenní i heterogenní reakci. Jako základní reakční prostředí lze použít rozpouštědel běžně používaných v reakcích oxidační kondenzace, nejvýhodnější jsou však systémy dvoj- až trojsložkové, přičemž zpravidla jednu složku tvoří aromatická sloučenina nebo jejich směs, jako například benzen, toluen, xylen, anisol apod. Druhou složku jednoduché alkoholy nebo jejich směsi nebo látky podobného typu jako například metanol, etanol, propanol, izopropanol, cyklohexanol atd.

Další složky tvořící polymerační médium mohou být přidávány z důvodů například odvodu tepla, regulace velikosti částic apod. Tak například mohou být přidány nízkovroucí parafinické uhlovodíky jako médium odvodu reakčního tepla, látky s kohezní energií blízkou kohezní energii polyfenylenoxidu podle čs. autorského osvědčení č. 227 586. Jako katalyzátory jsou výhodné při využití tohoto způsobu především komplexy sloučenin mědi s dusíkatými bázemi. Jako sloučeniny mědi lze použít například chloridy či bromidy měďné a měďnaté, dusičnan měďnatý, ale i kovovou měď, přidá-li se některý ze známých modifikátorů podle

ČS 152 538. Na 1 litr reakční směsi se podle reakčních podmínek přidává nitroparafin v množství 0,01 až 1 molů na litr. Optimální množství nitroparafinu se však za běžných podmínek pohybuje kolem 0,05 až 0,5 molů na litr.

Jako nitroparafin lze použít především jednoduché sloučeniny typu $R-NO_2$, kde R - je jednoduchý alkyl s 1 až 8 uhlíkovými atomy, například metyl, etyl, izopropyl, izobutyl, oktyl atd. S výhodou lze použít například nitrometan, nitroetan, nitropropan, nitrobutan, nitroheptan, 2-metyl-1-nitropropan apod. Koncentrace polymerovaného fenolu není kritická veličina a může se pohybovat až kolem 200 g/l. Vyšší koncentraci nelze doporučit, aniž by se příslušně zvýšila koncentrace nitroparafinu. Je výhodné dávkovat nitroparafin ke katalytickému systému a monomer postupně přidávat do tohoto roztoku za současného uvádění kyslíku nebo plynu, který kyslík obsahuje.

Oxidační polykondenzace 2,6-substituovaných fenolů lze podle uvedeného způsobu za přítomnosti nitroparafinů nejvýhodněji provést při teplotě nepřesahující 60 °C. Spodní hranice teploty není významná. Nízká teplota se negativně projeví jen nižší reakční rychlostí. Zvýšením teploty se výrazně podporuje rychlost nežádoucích bočních reakcí produkujících chinony, které nevýhodným způsobem zasahují do polymeračních mechanismů a snižují výtěžek polymerace. Krajní hranice reakční teploty jsou však limitovány ještě jinak - především body varu a tuhnutí použitých rozpouštědel a hranicí výbušnosti v atmosféře s příslušným obsahem kyslíku.

Význam a způsob praktické realizce osvětlí následující příklady. Procenta v příkladech jsou hmotnostní.

P ř í k l a d 1

Směs vzniklá smísením 550 ml metanolu, 400 ml toluenu, 20,4 ml morfolinu, 86 g 2,6-xylenolu, 1,56 g chloridu měďnatého, 19,52 g nitrometanu byla zahřáta na 40 °C a do směsi byl vháněn 42 minut kyslík rychlostí 1,5 l/min. Vyloučený polyfenylenoxid byl zfiltrován, promyt směsí metanolu a toluenu 1 : 1 objemově, metanolem a vysušen do konstantní hmotnosti. Vážením byl zjištěn výtěžek 89,6 %. Opakováním pokusu bez přídavku nitrometanu bylo získáno 79,4 % polyfenylenoxidu.

P ř í k l a d 2

Směs vzniklá smísením 20 ml cyklohexylaminu, 86 g 2,6-xylenolu, 600 ml benzenu, 400 ml etanolu, 1,92 g krystalického chloridu měďnatého, 103,12 g 2-metyl-1-nitropropanu byla zahřáta na 50 °C a intenzívně míchána 45 minut v uzavřeném reaktoru pod kyslíkovou atmosférou. Úbytek kyslíku v prostoru nad hladinou kapaliny byl doplňován kyslíkem a tlak udržován pomocí kapalinového manostatu na konstatntní hodnotě $10,11 \cdot 10^4$ $N.m^{-2}$. Vyloučený polyfenylenoxid byl zfiltrován, promyt směsí benzenu a etanolu 6 : 4 objemově a vysušen do konstantní hmotnosti. Vážením byl zjištěn výtěžek 89,1 %. Opakováním pokusu bez přídavku 2-metyl-1-nitropropanu bylo získáno 78,8 % polyfenylenoxidu.

P ř í k l a d 3

Do polymeračního barbotážního reaktoru o objemu 300 ml, temperovaného na 50 °C, bylo postupně nadávkováno 100 ml xylenu, 50 ml metanolu, 21 g 2-nitrohexanu, 3 ml morfolinu, 0,3 g chloridu měďnatého a směs byla 11 minut barbotovaná kyslíkem. Kyslík před uvedením do reaktoru byl sycen parami xylenu, metanolu, 2-nitrohexanu a morfolinu průchodem přes promývačku temperovanou na 50 °C, naplněnou 200 ml směsi těchto látek ve stejném poměru jako v reaktoru.

Ve 12. minutě od počátku barbotáže bylo do této směsi přidáno 15,7 g 2-nitrohexanu a během 14. minuty za stálé intenzívní 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 xylenolu bylo pokračováno dalších 20 min v barbotáži kyslíkem. Po této době byl vyloučený polyfenylenoxid zfiltrován, postupně promyt směsí xylenu s metanolem 2 : 1 objemově, metanolem a vysušen do konstantní hmotnosti. Vážením byl zjištěn výtěžek 92,7 %. Opakováním pokusu bez přídavku 2-nitrohexanu bylo získáno 80,2 % polyfenylenoxidu.

P ř í k l a d 4

Směs 260 ml izopropanolu, 740 ml benzenu, 1,72 g krystalického chloridu měďnatého, 18 g benzylaminu, 0,2 g bromu, 100 g 2,6-xylenolu a 4,4 g nitroheptanu byla při 40 °C intenzívně míchána 38 min v uzavřeném reaktoru pod kyslíkovou atmosférou. Úbytek kyslíku v prostoru nad hladinou kapaliny byl doplňován kyslíkem a tlak kyslíku udržován podobně jako v příkladě 2 na konstantní hodnotě $10,11.10^4$ $N.m^{-2}$. Vyloučený polymer - polyfenylenoxid byl zfiltrován, promyt směsí izopropanolu a benzenu v poměru 2,6 : 7,4 objemově a vysušen do konstantní hmotnosti. Vážením byl zjištěn výtěžek 91,4 % polyfenylenoxidu. Opakováním pokusu bez přídavku nitroheptanu bylo získáno 81,6 % polyfenylenoxidu.

P ř í k l a d 5

Byla polymerována směs 100 ml o-dichlorbenzenu,100 ml izopropanolu, 100 ml pyridinu, 26 ml morfolinu, 10 g 2,6-dimetylfenolu a 6 g kuliček mědi o průměru 3 mm, 1 g chloridu amonného a 15 ml nitrometanu. Roztok byl barbotován při 40 °C vzduchem, syceném parami všech kapalných složek užitých v polymeračním prostředí. Rychlost průtoku vzduchu byla udržována na hodnotě 100 ml/min po dobu 180 minut. Po této době byl celý obsah vlit do metanolu (800 ml) a ze suspenze oddělena měď zcezením přes síto o velikosti ok 0,15 mm. Suspenze polymeru zbavená kovové mědi byla filtrována, promyta metanolem (300 ml), 1% kyselinou chlorovodíkovou v metanolu (300 ml) a horkou vodou. Polymer byl vysušen do konstantní hmotnosti. Bylo získáno 8,8 g polyfenylenoxidu. Opakováním pokusu bez přídavku nitrometanu bylo získáno 6,7 g polyfenylenoxidu.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby polyfenylenoxidu oxidační polykondenzací 2,6-xylenolu v přítomnosti katalytických komplexů aminů s ionty mědi ve směsích rozpouštědel a srážedel polyfenylenoxidu, vyznačený tím, že se oxidační kondenzace provádí v přítomnosti 0,01 až 1 molu/l reakční směsi nitroparafinů typu

$$R\text{-}NO_2$$

kde R - je jednomocný, parafinický zbytek s 1 až 8 uhlíkovými atomy.

Severografia, n. p., MOST Cena 2,40 Kčs