

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

239737

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 20 03 84
(21) PV 1987-84

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 43/257

(40) Zveřejněno 13 06 85

(45) Vydáno 15 04 87

(75)

Autor vynálezu

SPOUSTA EDUARD ing. CSc.; ČIERNÍK JÁN ing. CSc.; BARTÁŠKOVÁ PAVLA ing.;
AMBROS DUŠAN ing. CSc.; ŠTASTNÝ MILAN ing. CSc.; ELEFANTOVÁ DAGMAR,
BRNO

(54) Způsob regenerace matečných louhů z výroby polyfenylenoxidu

Vynález se týká výroby polyfenylenoxidu oxidační polykondenzací fenolu kyslíkem katalyzovanou komplexy mědi s dusíkatými báze. Při regeneraci rozpouštědel na filmové rotační odparce se použije jako ztekuovací destilačních zbytků kondenzát vznikající při chemickém čištění 2,6-xylenolu reakcí s formaldehydem nebo paraformaldehydem.

239737

Vynález se týká výroby polyfenylenoxidu oxidační kondenzací v přítomnosti katalytického komplexu na bázi měďnatých solí a dusíkatých bází v prostředí organických rozpouštědel.

Z ekonomických důvodů je nutné po izolaci vysokomolekulárního polyfenylenoxidu z matečných roztoků dusíkatou bází a organická rozpouštědla regenerovat. Výtěžnost regenerace rozpouštědel a zejména dusíkaté báze ovlivňuje ekonomii výroby výrazným způsobem, neboť poměry koncentrací těchto složek při polymeraci jsou velmi nepříznivé. Objemy hlavních reakčních proudů i pomocných látek jsou ve většině případů přibližně ve vztahu:

$$\frac{\text{rozpouštědlo}}{\text{polymer}} = 5 \text{ až } 15$$

$$\frac{\text{dusíkatá báze}}{\text{polymer}} = 0,1 \text{ až } 0,3$$

$$\frac{\text{rozpouštědlo}}{\text{dusíkatá báze}} = 0,01 \text{ až } 0,1$$

$$\frac{\text{katalyzátor}}{\text{polymer}} = 0,01 \text{ až } 0,05$$

Matečné roztoky však obsahují kromě organických součástí rozpuštěné oligomery polyfenylenoxidu s vysokou teplotou tání, které působí obtíže při použití rotační filmové odparky.

K zabezpečení tekutosti odparky, vytvářejícího plastický film na odpařovací ploše filmové rotační odparky se podle ČS 187008 přidávají organická rozpouštědla polyfenylenoxidu s teplotou varu vyšší alespoň o 10 °C než je teplota varu nejvýše vroucí regenerované složky reakční směsi. Takové látky jsou označovány jako ztekucovadla.

Ukázalo se, že kromě ceny a schopnosti zajistit plasticitu odparky je rozhodujícím faktorem chování ztekucovadla za vysokých teplot. Zejména je nežádoucí jejich přechod do destilátů, neboť komplikují jeho další použití ve výrobě polyfenylenoxidu a mohou ovlivňovat nežádoucím způsobem polymerační reakci nebo i vlastnosti polymeru.

Ideálními ztekucovadly jsou látky s minimální tensí par. Proto dosud používaná ztekucovadla jsou především různé vysokovroucí frakce získané při zpracování nafty. I jejich použití však není bez problémů. Některé složky těchto ztekucovadel pravděpodobně vytváří s regenerovanými substráty azeotropy.

Předmětem vynálezu je způsob regenerace matečných louhů z výroby polyfenylenoxidu oxidační polykondenzací fenolu kyslíkem katalyzovanou komplexy mědi s dusíkatými bázemi v přítomnosti organických rozpouštědel polyfenylenoxidu jako ztekucovadel, při kterém se jako ztekucovadlo použije kondenzát vznikající při chemickém čištění 2,6-xylenolu reakcí s formaldehydem nebo paraformaldehydem.

Zdrojem 2,6-xylenolu pro výrobu polyfenylenoxidu je reakční směs po metylaci fenolu, která obsahuje především metylfenol, o-, m-, a p-kresoly. V menší míře, z kvantitativního hlediska nepodstatné i další produkty metylace fenolu.

Podle reakčních podmínek metylace fenolu obsahuje reakční směs různý poměr o-kresolu a 2,6-xylenolu. Po oddestilování podstatné části o-kresolu zůstává ve zbytku reakční směsi jako hlavní a nejdůležitější složka 2,6-xylenol. Z ostatních metylderivátů fenolu tvoří samostatné o-, m-, a p-kresoly 90 až 95 % hmotnostních nečistot.

Nedávno byly nalezeny velmi výhodné postupy rafinace surového xylenolu chemickým způsobem popsaným v popisech vynálezů k čs. autorským osvědčením č. 231 085, 230 842 a 232 834.

Způsoby jsou založeny na skutečnosti, že vedlejší produkty doprovázející 2,6-xylenol, deriváty fenolu mající alespoň jednu volnou o-polohu vzhledem k fenolické OH-skupině lze prakticky odstranit zahříváním této směsi s paraformaldehydem, vodným roztokem formaldehydu nebo s látkami uvolňujícími formaldehyd za přítomnosti katalyzátorů zajišťujících kondenzaci fenolu s formaldehydem převážně do o-polohy.

Lineární kondenzáty těchto fenolických látek s volnou o-polohou s formaldehydem, tvoří hlavní složku zbytku po chemické rafinaci xylenolu. Kromě toho, v závislosti na režimu destilace je ve zbytku přítomen i xyleneol. Teplota tání odpadního kondenzátu se pohybuje obvykle v mezích 60 až 90 °C a je v podstatě určena obsahem xylenolu.

Kondenzát je velmi dobře opakovaně tavitelný a rozpustný ve většině organických rozpouštědel a jejich směsí.

Kondenzát je netoxický, netvoří úsady, není korozivně agresivní a je hygienicky nezávadný.

Hlavní složku odparku matečných roztoků z přípravy polyfenylenoxidu tvoří nízkomolekulární polyfenylenoxidy s teplotou tání přes 220 °C. Blízká chemická struktura těchto oligomerů a zbytků po rafinaci je asi příčinou vzájemné solubility, umožňující popsané využití.

Výhoda této aplikace je vysoká tekutost zbytku již při poměrně nízkém zředění a značný pokles teploty tání směsného odparku.

Významná přednost využití zbytku z rafinace jako ztekucovadla spočívá v tom, že rafinační zbytek obsahuje jako těkavé součásti pouze 2,6-xylenol, takže do destilátu z filmové rotační doparky se nedostanou další nežádoucí látky ani za vysoké pracovní teploty odparky. Tato okolnost je zásadní pro dosažení vysokých výtěžků.

Postup je velmi jednoduchý. Rafinační zbytek se výborně rozpouští ve směsích aromátů s alkoholy nebo v samotných alkoholech, které jsou současně používány jako rozpouštědlo pro polymeraci. To umožňuje snadné dávkování a řízení poměru nátoků matečných roztoků z polymerace a rafinačních zbytků filmovou rotační odparkou. Jejich nízká teplota tání však umožňuje i případné dávkování i ve formě taveniny. Jejich použitím se zvýší výtěžek regenerovaných amidů.

Vynález osvětlí následující příklady. % v příkladech jsou hmotnostní. Není-li uvedeno jinak.

Příklad 1

a/ Ze zbytku po chemické rafinaci xylenolu získaného při reprodukci příkladu 1 podle čs. autorského osvědčení č. 231 085 byl připraven 50% roztok v alkoholu I.

b/ Podle příkladu 1a, viz čs. autorské osvědčení č. 167 575 bylo polymerováno 270 kg xylenolu na polyfenylenoxid. Po izolaci polymeru a jeho promytí byl získán matečný roztok obsahující 3,05 g/l netěkavých látek II.

c/ Z ropného mazutu /ČSN 657 991/ byl připraven 50% roztok v benzenu III.

d/ Rostoky byly smíchány v objemových poměrech udaných v tabulce 1 a společně zpracovány na filmové rotační odparce o odpařovací ploše 0,25 m². Jako hlavní parametry pokusu byly sledovány výtěžek těkavých látek, teplota tání odparku a kvalitativní složení destilátu plynovou chromatografií v závislosti na teplotě odparky při uvedených objemových poměrech odpařovaných roztoků (tabulka 1).

Tabulka 1

Podíl ztekucovadla ve směsi s II		Teplota na odparce	Teplota měknutí odparku	Poznámka	Výtěžek těkavých látek %
I	III	°C	°C		
% objemová					
0	0		220(1)	nelze zpraco- vat na odparce	-
0,5	-	130	117	v kondenzátu nejsou přítomny cizí látky	> 94,9
1,0	-	130	92	- " -	> 93,3
10,0	-	130	77	- " -	> 92
0,5	-	150	121	stopy 2,6 xy- lenolu	> 96,9
1,0	-	170	112	0,06 % xyleno- lu	> 99,0
-	5	120	83	obtížně zpracova- telný kondenzát silné znečištěn	90,1

Poznámky:

1/ stanoveno po vysušení do konstantní hmotnosti ve vakuové sušárně při 60 °C.

Příklad 2

a/ Zbytek po chemické rafinaci xylenolu získaného při reprodukci příkladu 4 byl roz-taven a tavenina udržována na teplotě 100 °C IV.

b/ Podle A0 155 745 příkladu 3 byl polymerován xyleneol na polyfenylenoxid. Po izolaci polymeru a jeho promytí byly filtráty obsahující organická rozpouštědla spojeny a neutra-lizovány roztokem hydroxidu draselného v metanolu. Matečný roztok obsahoval 5,75 g/l ne-těkavých látek V.

c/ Do matečného roztoku V. vedeného na hlavu rotační filmové odparky topené na 140 °C byla dávkovacím čerpadlem dávkována tavenina IV. v poměru uvedeném v tabulce 2. Byla sle-dována teplota měknutí odparku, výtěžek těkavých látek v závislosti na množství dávkované taveniny a přítomnost cizích látek.

Tabulka 2

Množství taveniny na 1 l regenerova- ného roztoku g/l	Teplota měknutí /1/ °C	Výtěžek těkavých látek /2/ %	Poznámka	Přítomnost cizích látek /2/
0	220	-	Nelze zpra- covat na od- parce	-
5	120	99,5		negativní
10	108	97		- " -
15	79	95,2		- " -

Poznámky: 1/ stanoveno po vysušení do konstantní hmotnosti ve vakuové sušárně při 60 °C.
2/ stanoveno plynovou chromatografií

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob regenerace matečných louhů z výroby polyfenylenoxidu oxidační polykondenzací fenolu kyslíkem katalyzovanou komplexem mědi s dusíkatými bázemi v přítomnosti organických rozpouštědel polyfenylenoxidu jako ztekucovadel, vyznačený tím, že jako ztekucovadlo se použije kondenzát vznikající při chemickém čištění 2,6-xylenolu reakcí s formaldehydem nebo paraformaldehydem.