

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

78667

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 4.11.1972 (P. 158632)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.06.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.10.1975

Kl. 39b⁵, 23/16

MKP C08g 23/16

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Jan Biały, Irena Penczek, Zygmunt Kazimierczak

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

Sposób oczyszczania polioksyfenylenów

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania polioksyfenylenów od katalizatora stosowanego w procesie polimeryzacji utleniającej alkilofenoli.

Znane są metody oczyszczania polioksyfenylenu od katalizatora stosowanego w procesie polimeryzacji alkilofenoli polegające na ekstrakcji w wodzie (roztwór polimeru – rozpuszczalniki katalizatora) bądź też kilkukrotne rozpuszczanie osadu polimeru i jego wytrącanie lub też przemywanie osadu nierozpuszczalnikami polimeru, który jest równocześnie rozpuszczalnikiem katalizatora.

Istotną wadą tych sposobów oczyszczania polimeru jest konieczność stosowania dużych ilości rozpuszczalników i pracochłonność.

Obecność w polioksyfenylenie katalizatora i (lub) modyfikatora inicjuje w warunkach jego przetwórstwa metodami wtrysku lub wytłaczania proces destrukcji termicznej i termicznooksydacyjnej, prowadząc do siecienia polimeru, co jest zjawiskiem niepożądanym. W wyniku tych procesów własności polimeru pogarszają się, wzrosła jego kruchość, maleje udarność i elastyczność tworzywa.

Nieoczekiwanie okazało się, że efektywność oczyszczania polioksyfenylenu można znacznie zwiększyć przez zastosowanie układu, pozwalającego na ekstrakcję katalizatora na granicy faz: zawiesina polimeru w rozpuszczalniku organicznym zwilżającym polimer i wodę z dodatkiem kwasów.

Celem wynalazku jest najbardziej efektywna i ekonomiczna metoda oczyszczania polioksyfenylenu, dzięki której otrzymuje się polimer pozbawiony praktycznie składników katalizatora.

Katalizatorami polimeryzacji utleniającej alkilofenoli są przeważnie kompleksy soli metalu o zmiennej wartościowości z aminami.

Jako sole metalu o zmiennej wartościowości stosowane są m.in. sole miedzi, kobaltu, chromu, manganu, vanadu, tytanu, platyny.

Jako aminy kompleksotwórcze stosowane są I, II, III rzędowe aminy zarówno alifatyczne, cykloalifatyczne jak i aromatyczne.

Jako modyfikatory stosowane są m.in. heterocykliczne związki typu merkaptobenzimido-azoli, triazoli, oksazoli, pochodne fenylendwuaminy, bromek trójcetyloamonowy, pochodne dwufenyloguanidyny.

Według wynalazku sposób oczyszczania polioksyfenylenu, a zwłaszcza poli-2,6-dwumetylo-1,4-oksyfenylenu, poli-2-metylo-6-izopropyl-1,4-oksyfenylenu, poli-2-etylo-6-izopropyl-1,4-oksyfenylenu, poli-2,6-dwumetylo-1,4-oksyfenylenu, poli-2-metylo-6-etylo-1,4-oksyfenylenu, poli-2,6-dwufenylo-1,4-oksyfenylenu, od katalizatora polega na ekstrakcji katalizatora wodą z dodatkiem kwasu i lub wodą obojętną, przy czym drobnoziarnisty polimer znajduje się w postaci zawiesiny w cieczach dyspergujących, charakteryzujących się ograniczoną rozpuszczalnością polimeru i wody oraz ciężarem właściwym mniejszym od jedności.

Jako ciecz dyspergujące polioksyfenylen stosuje się alkohole zawierające w cząsteczce od 4 do 10 atomów węgla, na przykład alkohol n-butyłowy, amylowy, oktyłowy, decylowy, furfuryłowy, benzylowy, cykloheksanol,

– etery o ciężarze cząsteczkowym od 54 do 200 na przykład etylowy, propionowy, butylowy amylowy,

– estry kwasu mrówkowego i/lub octowego, alkoholi zawierających w cząsteczce od 3 do 10 atomów węgla na przykład mrówczan amylu, octan butylu,

– węglowodory alifatyczne nasycone zawierające w cząsteczce od 5 do 10 atomów węgla, na przykład pentan, heksan, dekan, cykloheksan,

– ketony trudno rozpuszczalne w wodzie, na przykład cykloheksanon, keton dwu-n-propylowy,

– oleje silikonowy i/lub roślinne,

przy czym wymienione związki mogą być stosowane indywidualnie i/lub ich mieszaniny i/lub rozcieńczane dodatkowo takimi węglowodorami jak benzen, i/lub toluen, i/lub ksyleny, i/lub chlorobenzen, i/lub chlorek metylenu, i/lub chloroform, i/lub chlorek etylenu, i/lub tróchloroetylen, i/lub metanol, etanol, izopropanol i/lub aceton.

Jako kwasy stosowane są: solny, siarkowy, mrówkowy, octowy indywidualnie lub ich mieszaniny.

Prowadzenie oczyszczania polioksyfenylenu według wynalazku pozwala na otrzymywanie, w porównaniu do znanych metod oczyszczania, polimer o wysokiej czystości przy małym zużyciu substratów. Zalety oczyszczania polioksyfenylenu według wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I. 13 części wagowych poli-2,6-dwumetylo-1,4-oksyfenylenu o $[\eta] = 0,6$ dl/g oznaczonej z roztworu chloroformu w temperaturze 25°C zawierającego 1% wagowych chlorku miedziowego, 2% pirydyny i 0,2% trójetylaminy, 2 części wagowe chlorobenzenu i 1 część wagową metanolu zdyspergowano w 30 częściach wagowych cykloheksanonu, a następnie wprowadzono 5 części wagowych 2% roztworu wodnego kwasu octowego, mieszano 10 minut w temperaturze 35°C . Całość pozostawiono bez mieszania na 1 godzinę i po oddzieleniu warstwy wodnej, operację powtórzono. Polimer wyodrębniono z zawiesiny przez rozcieńczenie jej 5 częściami wagowymi metanolu. Następnie odwirowano i wysuszono do stałego ciężaru. Zawartość miedzi w polimerze wynosiła 0,0005% wagowych.

Przykład II. 20 części wagowych poli-2,6-dwumetylo-1,4-oksyfenylenu o $[\eta] = 1,2$ dl/g oznaczonej w roztworze chloroformu w 25°C i 2 części wagowe poli-2,6-dwufenylo-1,4-oksyfenylenu zawierającego 6 części wagowych toluenu i 2 części wagowe izopropanolu oraz 0,2 części wagowe chlorku miedziowego i 0,02 części wagowe chlorku kobaltu, 0,01 część wagową 2-merkaptobenzimidazolu i 0,4 części wagowe N, N, N', N'-czterometyloetylenodwuaminy zdyspergowano w 28 częściach wagowych octanu amylu, a następnie wprowadzono w trzech porcjach 20 części wagowe 1% roztworu wodnego kwasu solnego, mieszano przez 10 minut i po oddzieleniu warstwy wodnej, zawiesinę polimeru przemyto 10 częściami wody destylowanej. Polimer wyodrębniono z zawiesiny przez rozcieńczenie go 5 częściami wagowymi acetonu i odwirowano. Zawartość miedzi wynosiła 0,0003% wagowych, azotu 0,0002% wagowych.

Przykład III. 10 części wagowych poli-2,6-dwumetylo-1,4-oksyfenylenu i 3 części wagowe poli-2-metylo-6-izopropyl-1,4-oksyfenylenu zawierające 3 części wagowe cykloheksanonu i 2 części wagowe chlorku etylenu oraz 0,2 części wagowe azotanu miedziowego i 0,4 części wagowe cykloheksyloaminy i 0,1 część wagową morfoliny zdyspergowano w 15 częściach wagowych cykloheksanonu, a następnie postępowano jak w przykładzie I z tą różnicą, że polimer wyodrębniano z zawiesiny przez odparowanie rozpuszczalników z parą wodną. Polimer po wysuszeniu zawierał 0,0006% wagowych miedzi i 0,0004% wagowych azotu.

Przykład IV. 30 części wagowych poli-2,6-dwumetylo-1,4-oksyfenylenu o $[\eta] = 0,2$ dl/g oznaczonej z roztworu chloroformu w 25°C zawierającego 1% katalizatora miedziowo-aminowego zdyspergowano w 40 częściach wagowych n-butanolu, a następnie ekstrahowano wodą zakwaszoną kwasem mrówkowym. Do ekstrakcji zużyto 20 części wagowych wody i 3 części wagowe kwasu mrówkowego. Polimer wyodrębniono przez odparowanie rozpuszczalników. Zawartość miedzi w polimerze wynosiła 0,0001% wagowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania polioksyfenylenu od katalizatora stosowanego w procesie polimeryzacji utleniającej alkilofenoli, znamienny tym, że katalizator ekstrahuje się z polioksyfenylenem wodą z dodatkiem kwasów, przy czym polimer zawieszony jest w cieczach dyspergujących charakteryzujących się ograniczoną rozpuszczalnością polioksyfenylenu i ograniczoną rozpuszczalnością w wodzie oraz ciężarem mniejszym od jedności.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako kwasy dodawane do wody stosuje się kwas solny i/lub siarkowy i/lub kwas octowy i/lub kwas mrówkowy.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako ciecze dyspergujące stosuje n-alkohole zawierające w cząsteczce od 4 do 10 atomów węgla, estry o ciężarze cząsteczkowym od 54 do 200, estry kwasu mrówkowego i/lub octowego alkoholi zawierających w cząsteczce od 3 do 10 atomów węgla, węglowodory alifatyczne nasycone zawierające w cząsteczce od 5 do 10 atomów węgla, ketony trudno rozpuszczalne w wodzie, oleje silikonowe i roślinne, przy czym związki te mogą być stosowane indywidualnie i/lub ich mieszaniny rozcieńczone dodatkowo takimi węglowodorami jak benzen, i/lub toluen, i/lub ksyleny, i/lub chlorobenzen, i/lub chlorek metylenu, i/lub chloroform, i/lub chlorek etylenu, i/lub trójchloroetylen, i/lub metanol, etanol, izopropanol, i/lub aceton.

