



Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 39b⁵,23/18

Zgłoszono: 19.XII.1968 (P 130 720)

Pierwszeństwo: _____

MKP C08g 23/18

Opublikowano: 30.XII.1972

UKD

Współtwórcy wynalazku: Stanisław Penczek, Jan Biały, Danuta Lichota, Janina Kossowska, Marek Borensztejn, Zenon Cybulski

Właściciel patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania polioksyfenylenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polioksyfenylenu przez polimeryzację utleniającą alkilopochodnych fenolu, a przede wszystkim 2,6-dwumetylofenolu otrzymywanego przez metylowanie fenolu i lub o-krezolu.

Znana jest metoda polimeryzacji utleniającej alkilopochodnych fenolu wobec katalizatorów będących związkami kompleksowymi soli metalu o zmiennej wartościowości (na przykład soli miedzi, manganu) i aminy zdolnej do wytworzenia z zastosowaną solą połączenia kompleksowego o własnościach utleniających.

Istotną trudnością w praktycznym zastosowaniu tej metody jest konieczność stosowania monomeru, na przykład 2,6-dwumetylofenolu, o dużym stopniu czystości około 99,5%. Wiadomo, że 2,6-dwumetylofenol otrzymuje się głównie przez katalityczne metylowanie fenolu i lub o-krezolu. Tak otrzymany monomer zanieczyszczony jest fenolem, izomerycznymi krezolami, dwumetylofenolami, oraz trój- i czterometylofenolami. Usunięcie tych zanieczyszczeń przez destylację jest trudne ze względu na małe różnice w temperaturach wrzenia i topnienia. Na przykład, oczyszczenie 2,6-dwumetylofenolu do ilości 0,3% o-krezolu wymaga kilkustopniowej destylacji na kolumnach o dużej sprawności oraz dodatkowo co najmniej dwukrotnej krystalizacji ewentualnie ekstrakcji rozpuszczalnikowej. A więc, procesy oczyszczania 2,6-dwumetylofenolu w istotny sposób zwiększają koszty wytwarzania polimeru.

Stosowanie do polimeryzacji utleniającej 2,6-dwumetylofenolu zanieczyszczonego związkami ubocznymi

2

powstającymi w procesie metylowania fenolu prowadzi do polimeru o strukturze rozgałęzionej lub usieciowanej, nie przedstawiającego praktycznie żadnej wartości użytkowej jako termoplast.

W procesie polimeryzacji większość zanieczyszczeń 2,6-dwumetylofenolu zachowuje się jak związki trój- i czterofunkcyjne, a tym samym sprzyjają one powstawaniu polimeru usieciowanego. Polimer usieciowany pod względem własności mechanicznych, zbliżony jest raczej do tworzywa termoutwardzalnego niż do termoplastycznego i praktycznie nie może być przetworzony metodami typowymi dla termoplastów.

Obecnie w czasie badań nad polimeryzacją alkilofenoli stwierdzono, że nie wszystkie metylopochoodne fenolu i nie ze wszystkimi katalizatorami reagują z jednakową szybkością. Na przykład, jeżeli polimeryzację prowadzi się w etanolu wobec chlorku miedziowego i aminy alifatycznej drugorzędowej to szybkość reakcji, mierzona ilością pochłanianego tlenu w określonym czasie w tych samych warunkach, zależy od utlenianego alkilofenolu. I tak, szybkości te mają się względem siebie jak: liczby podane w nawiasach: 2,6-dwumetylofenol (100), 2,6-dwumetylofenol (31), 2,3-dwumetylofenol (25), 2,4-dwumetylofenol (18), 3,4-dwumetylofenol (12), 3,5-dwumetylofenol (11), o-krezol (10), p-krezol (10), m-krezol (7), fenol (8).

Ponadto stwierdzono, że szybkość polimeryzacji 2,6-dwumetylofenolu wobec chlorku miedziowego i katalitycznych ilości aminy alifatycznej zależy od rodzaju rozpuszczalnika. W rozpuszczalnikach zawierających

grupy hydroksylowe, ketonowe, eterowe, nitrowe, karboksylowe, estrowe szybkość polimeryzacji jest większa niż w rozpuszczalnikach pozbawionych tych grup. Z drugiej strony w takich rozpuszczalnikach jak; alkohole alifatyczne, ketony, estry, etery, nitrozwiazki, węglowodory alifatyczne, polimer posiada ograniczoną rozpuszczalność przy jednocześnie dobrej rozpuszczalności fenolu, krezoli i dwumetylofenoli oraz ich małowczątkowych produktów powstałych w warunkach utleniania 2,6-dwumetylofenolu.

Dzięki tym zjawiskom opracowano nowy dwustopniowy sposób prowadzenia polimeryzacji 2,6-dwumetylofenolu zanieczyszczonego, zawierającego do 30% zanieczyszczeń powstających w procesie metylowania fenolu, polegający na tym, że wstępnie otrzymuje się małowczątkowy polimer 2,6-dwumetylofenolu w postaci osadu, który można łatwo oddzielać od występujących w monomerze zanieczyszczeń, a następnie oczyszczony prepolimer polimeryzuje się dalej aż do otrzymania produktu o wymaganym ciężarze cząsteczkowym.

Odpowiedni dobór soli metalu, aminy i warunków technologicznych umożliwia prowadzenie polimeryzacji w sposób wybiórczy dla 2,6-dwumetylofenolu. Tak więc w sposobie według wynalazku można użyć produkt metylowania fenolu i/lub o-krezolu po wstępnej destylacji i o zawartości 2,6-dwumetylofenolu nie mniej niż 70%. Po zakończeniu polimeryzacji wybiórczej (pierwszy etap) w której uzyskuje się osad polimeru o małym ciężarze cząsteczkowym (prepolimer) i jego oczyszczeniu wykonuje się drugi etap polimeryzacji, celem którego jest otrzymanieżądanego polimeru użytecznego. Pozostałe produkty po regeneracji zwracane są do procesu metylowania fenolu i/lub zagospodarowywane przy produkcji innych tworzyw. Etapy pierwszy i drugi można prowadzić w środowisku wytrącalnika, rozpuszczalnika i/lub ich mieszaninie w obecności modyfikatorów takich jak estry, nitrofenole. Stężenie monomeru w etapie pierwszym i prepolimeru w etapie drugim może być jednakowe lub różne. Temperatura procesu może być w granicach 0–60°C, dla etapu pierwszego najkorzystniejsza 0–40°C, dla etapu drugiego natomiast 20–60°C.

Zanieczyszczenia po pierwszym etapie polimeryzacji usuwa się przy pomocy węglowodoru alifatycznego, al-

koholu, ketonu, eteru lub estru, korzystnie metanolu lub etanolu lub izopropanolu lub acetonu, metyloetyloketonu lub octanu etylu.

Własności polimeru otrzymanego metodą znaną bezpośrednio z 2,6-dwumetylofenolu zanieczyszczonego, na przykład 5% o-krezolu, są znacznie gorsze od własności polimeru otrzymanego według metody dwustopniowej opisananej w wynalazku. W tabeli 1 zestawiono własności polimeru (B) z metody bezpośredniej i polimeru (P) z metody dwustopniowej.

Zalety dwustopniowego sposobu prowadzenia polimeryzacji 2,6-dwumetylofenolu zanieczyszczonego w porównaniu do metody bezpośredniej pokazują poniższe przykłady.

Przykład I. Do polimeryzatora wprowadzano 0,13 części wagowe chlorku miedziawego, 25 części wagowych pirydyny, 70 części wagowych alkoholu metylowego i 2,5 części wagowych 2,6-dwumetylofenolu o składzie: 70% 2,6-dwumetylofenolu 10% o-krezolu, 2% fenolu, 3% p-krezolu, 7% m-krezolu, 0,5% wody, 7,5% pozostałych dwumetylofenoli. Po 60 minutach przepuszczania tlenu wytrącił się osad, który po odsączeniu, przemyciu alkoholem metylowym zakwaszonym kwasem solnym, ekstrakcji i wysuszeniu ważył 1,49 części wagowe i charakteryzował się GLL = 0,07 dl/g mierzona w chloroformie w 25°C. Otrzymany osad (A) poddano dalszej polimeryzacji. W tym celu do polimeryzatora wprowadzono 1 część wagową osadu (A), 40 części wagowych chlorobenzenu, 0,05 części wagowe chlorku miedziawego i 5 części wagowe pirydyny. Po zakończeniu absorpcji tlenu zawartość polimeryzatora wiano do 100 części wagowych metanolu zakwaszonego 5 częściami wagowymi kwasu solnego. Wytrącony polimer odsączono, przemyciło metanolem i wysuszono. Uzyskano 1,49 części wagowe polimeru o GLL = 0,40 dl/g mierzona w chloroformie w 25°C.

Przykład II. Do polimeryzatora wprowadzano 0,13 części wagowe chlorku miedziawego, 70 części wagowych alkoholu izopropylowego, 20 części wagowych pirydyny technicznej 7,5 części wagowych 2,6-dwumetylofenolu o składzie podanym w przykładzie I. Po zakończeniu pochłaniania się tlenu przez mieszaninę re-

Tabela 1

Lp	Charakterystyka	Polimer B	Polimer P
1.	Sposób polimeryzacji	Bezpośredni	Dwuetapowy
2.	Rozpuszczalniki	Benzen + etanol	etanol I etap i Benzen + etanol (II etap)
3.	Rozpuszczalność polimeru w chloroformie	cząciowa	całkowita
4.	Lepkość istotną (chloroform 15°C) dl/g	część produktu żelowana 0,6 po oddzieleniu ok. 3% żeli	0,7
5.	Gęstość (na kolumnie gradientowej)	1,0868	1,0840
6.	Mw (metodą rozpraszania światła)	311000	152000
7.	Mn (metodą osmometryczną)	27500	29000
8.	Wskaźnik szybkości płynięcia stopu (P = 10kG, t = 300°, Ø dyszy 2 mm; g/10 min. po 30 minutach po 60 minutach	1,3 —	2,5 2,2
9.	Udarność z karbem kGxcm/cm ²	3,9	4,6
10.	Wytrzymałość na rozciąganie, kG/cm ²	816	714
11.	Ilość próbek wykonujących plastyczność przy rozciąganiu, %	20	60

akcyjną wytrącony osad odsączono, przemyto alkoholem metylowym zakwaszonym kwasem solnym, ekstrahowano i suszono. Osad (B) charakteryzował się $G_{LL} = 0,20$ dl/g. Wydajność 98% licząc na ilość czystego 2,6-dwumetylofenolu. Osad (B) po rozpuszczeniu w benzenie poddano prepolimeryzacji według sposobu opisanego w przykładzie I. Otrzymano polimer o $G_{LL} = 0,44$ dl/g.

Przykład III. Do polimeryzatora wprowadzano 0,3 części wagowe chlorku miedziawego, 10 części wagowych chlorobenzenu, 70 części wagowych alkoholu etylowego, 0,5 części wagowe trójetyloaminy, 12 części wagowych 2,6-dwumetylofenolu technicznego o składzie: 2,6-dwumetylofenolu, 90%, krezoli 5%, dwumetylofenoli 5%. Tlen przepuszczono przez 70 minut. Wytrącił się osad (C), który po odsączeniu oczyszczeniu i wysuszeniu charakteryzował się $G_{LL} = 0,10$ dl/g. Po rozpuszczeniu osadu (C) w chlorobenzenu roztwór uzupełniono kompleksem miedziowo-pirydynowym i nasycono tlenem. Otrzymano polimer o $G_{LL} = 1,8$ dl/g.

Przykład IV. Do polimeryzatora wprowadzano 0,1 części wagowe chlorku miedziawego, 1,5 części wagowe morfoliny, 60 części wagowych alkoholu metylowego, 20 części wagowych chlorobenzenu, 10 części wagowych 2,6-dwumetylofenolu o zawartości 10% o-krezolu. Przepuszczano tlen przez 80 minut. Ilość uzyskanego osadu (D) po oczyszczeniu i wysuszeniu wynosiła 8 części wagowych o $G_{LL} = 0,12$ dl/g. Osad (D) poddano prepolimeryzacji wobec kompleksu chlorku miedziawego i N,N,N',N' — czterometyloetylenodwuaminy w benzenie zawierającym metanol. Otrzymano polimer o $G_{LL} = 0,47$ dl/g, wydajność 95%.

Przykład V. Do polimeryzatora wprowadzano 0,1 część wagową chlorku miedziawego, 20 części wagowych pirydyny, 70 części wagowych chlorobenzenu, 5 części wagowych polioksyfenylenu o $G_{LL} = 0,1$ dl/g (chloroform, 25°), 0,08 części wagowych kwasu pikrynowego i przepuszczano tlen przez 15 minut. Zawartość wiano do 300 części wagowych metanolu zakwaszonego kwasem solnym. Otrzymano polimer o $G_{LL} = 3,5$ dl/g.

Przykład VI. Do polimeryzatora wprowadzano 0,13 części wagowe chlorku miedziawego, 25 części wagowych pirydyny, 20 części wagowych alkoholu metylowego, 50 części wagowych chlorobenzenu i 2,5 części wagowych 2,6-dwumetylofenolu o składzie podanym w przykładzie I. Polimeryzację prowadzono w 30°C przy energicznym mieszaniu i przepuszczaniu tlenu. Użytkano galaretowatą masę, z której nie wytrąca się polimer w środowisku alkoholu metylowego.

Przykład VII. Do polimeryzatora wprowadzono substancję w ilościach podanych w przykładzie VI za

wyjątkiem 2,6-dwumetylofenolu. Monomer użyto w postaci oczyszczonej do 99,5%. W wyniku prowadzenia polimeryzacji w sposób identyczny jak podano w przykładzie VI uzyskano 2,1 części wagowe polimeru o $G_{LL} = 0,45$ dl/g, całkowicie rozpuszczalnego w chloroformie.

Przykład VIII. Do polimeryzatora wprowadzono 0,13 części wagowe chlorku miedziawego, 1 część wagową dwuetyloaminy, 40 części wagowych acetonu, 6 części wagowych 2,6-dwumetylofenolu zanieczyszczonego o składzie jak podano w przykładzie I, a następnie przepuszczono tlen przy energicznym mieszaniu. Proces prowadzono w temperaturze 15°C. Otrzymano osad polimeru, który odsączono i przemyto dwukrotnie acetonem, a następnie rozpuszczono w 50 częściach wagowych toluenu. Do roztworu wprowadzono 0,1 część wagową chlorku miedziawego i 0,2 części wagowe dwuetyloaminy. Po nasyczeniu roztworu tlenem przy jednoczesnym mieszaniu zawartość reaktora rozcieńczono 40 częściami acetonu zakwaszonego kwasem solnym. Pozostały osad odwirowano, przemyto acetonem i po wysuszeniu uzyskano 4 części wagowe polimeru o $G_{LL} = 0,4$ dl/g i WSP = 2,8 g/10 min.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polioksyfenylenu przez polimeryzację utleniającą 2,6-dwualkilofenolu, a zwłaszcza 2,6-dwumetylofenolu, wobec kompleksowych katalizatorów złożonych z soli metalu o zmiennej wartościowości i aminy, **znamienny tym**, że do polimeryzacji używa się produkt metylowania katalitycznego fenolu i lub o-krezolu o zawartości 2,6-dwumetylofenolu nie mniej niż 70% i o-krezolu, p-krezolu, m-krezolu, fenolu lub dwumetylofenoli nie więcej niż 30%, a polimeryzację prowadzi się w dwóch etapach, przy czym w etapie pierwszym otrzymuje się prepolimer — polimer o małym ciężarze cząsteczkowym o $G_{LL} = 0,04—0,2$ decylitrów/g, zbudowany głównie z 2,6-dwumetylofenolu i będący po usunięciu zanieczyszczeń produktem do otrzymywania w drugim etapie polimeru właściwego o żądanym ciężarze cząsteczkowym.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zanieczyszczenia usuwa się za pomocą małowartościowego, rozpuszczalnika zanieczyszczeń będącego nierozpuszczalnikiem polimeru i będącego małowartościowym węglowodorem alifatycznym, alkoholem, ketonem, eterem lub estrem.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się metanol, etanol, izopropanol, aceton, metyloetyloketon lub octan etylu.