

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

66781

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 39b⁵,23/18

Zgłoszono: 23.XII.1968 (P 130 821)

Pierwszeństwo:

MKP C08g 23/18

Opublikowano: 20.XII.1972

UKD

Współtwórcy wynalazku: Jan Biały, Danuta Lichota, Irena Penczek, Irena Karwat

Właściciel patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania polioksyfenylenów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polioksyfenylenów przez polimeryzację utleniającą alkilofenoli prowadzoną w roztworze, z udziałem tlenu, wobec katalizatorów o ograniczonej rozpuszczalności w środowisku reakcji.

Dotychczasowe metody wytwarzania polioksyfenylenów polegają na utlenianiu alkilofenoli wobec całkowicie rozpuszczalnych, zazwyczaj monomerycznych, związków kompleksowych powstałych z soli metali o zmiennej wartościowości i amin. W wielu wariantach tej metody stosuje się aminy pierwszo-, drugo- lub trzeciorzędowe, zawierające jako podstawniki w grupie aminowej rodniki alifatyczne, aromatyczne i cykloalifatyczne, aminy o budowie pierścieniowej, a także związki zawierające więcej niż jedną grupę aminową w cząsteczce.

Proces prowadzi się w rozpuszczalnikach organicznych z udziałem tlenu w obecności stałego środka suszącego i/lub modyfikatorów tak organicznych jak i nieorganicznych.

Jako sól metalu o zmiennej wartościowości używa się np. soli miedzi, manganu, kobaltu. We wszystkich znanych wariantach polimeryzacji wobec związków kompleksowych otrzymuje się obok polimeru pewne ilości związków małowartościowych trudnorozpuszczalnych, a tym samym trudnych do oddzielenia ich od polimeru. Obecność związków małowartościowych w polimerze pogarsza jego własności użytkowe.

Zjawisko to jest trudne do uniknięcia, ponieważ dotychczasowe układy katalityczne zawierają aminy zmieniające swoją budowę przestrzenną pod wpływem nie-

2

znacznych wahań parametrów technologicznych w sposób trudny do kontrolowania. Zmiana budowy przestrzennej katalizatora jest jednym z zasadniczych czynników powodujących wzrost ilości produktów małowartościowych, będących zanieczyszczeniem polimeru.

W wyniku badań stwierdzono, że polioksyfenyleny nadające się do przetwarzania znanymi metodami przetwórstwa termoplastów, a także do wylewania folii mogą być wytwarzane w sposób pozbawiony tych wad, jeśli do procesu użyje się jako katalizator odpowiedni chelat polimeryczny posiadający określoną strukturę przestrzenną uwarunkowaną budową dwuaminy. Katalizator — chelat polimeryczny otrzymuje się z soli miedzi, kobaltu, manganu i trójetylenodwuaminy wprost w środowisku reakcji. W skład katalizatora wchodzi dodatkowo: metanol lub etanol lub izopropanol lub cykloheksanol lub aceton lub cykloheksanon lub octan etylu lub metyloetyloketon. Jako sole miedzi, kobaltu i manganu stosowane są: chlorek miedziawy lub bromek miedziawy, chlorek kobaltu i chlorek manganowy.

W odróżnieniu od dotychczasowych metod, wzrost ciężaru cząsteczkowego polimeru następuje również w fazie stałej. Ilości składników chelatu potrzebnego do przeprowadzenia polimeryzacji nie przekraczają 6% wagowych, licząc na wagę monomeru, co wskazuje na bardzo dużą jego aktywność.

Według wynalazku do reaktora wprowadza się 0,1 — 0,4 części wagowych chlorku miedziawego i/lub bromku miedziawego i/lub chlorku manganowego i/lub chlorku kobaltu, 0,05÷0,6 części wagowych trójetylenodwuami-

ny, 10—15 części alkilofenolu, 15÷80 części wagowych metanolu lub etanolu lub izopropanolu lub cykloheksanolu lub acetonu lub cykloheksanonu lub octanu etylu lub metyloetyloketonu i/lub 80—5 części wagowych rozpuszczalnika organicznego takiego jak benzen, toluen, chlorobenzen, chlorek etylenu, a następnie roztwór reakcyjny nasycy się tlenem do momentu wytworzenia się polimeru o żądanym ciężarze cząsteczkowym. Proces prowadzi się w sposób periodyczny lub ciągły, w temperaturze od 0 do 100°C. Wyodrębnienie i oczyszczanie polimeru z mieszaniny poreakcyjnej przebiega według znanych metod.

Należy podkreślić, że w procesie uzyskuje się polimer z dużą wydajnością o wysokim stopniu czystości z substratów handlowych technicznych nie wymagających specjalnego oczyszczania.

Sposób według wynalazku ilustrują podane niżej przykłady.

Przykład I. Mieszaninę reakcyjną: 15 części wagowych monomeru o zawartości 99,9% 2,6-dwumetylofenolu, 68 części wagowych chlorobenzenu, 15 części wagowych metanolu, 0,6 części wagowych trójetilenodwuaminy, 0,4 części wagowych chlorku miedziawego miesza się i nasycy się tlenem przez 3 godziny w temperaturze $+30 \pm 1^\circ\text{C}$, a następnie całość wlewa do 30 części wagowych metanolu i po godzinie osad odwirowuje. Osad polimeru przemywa się kilkakrotnie metanolem zakwaszonym kwasem solnym, a następnie wodą do reakcji obojętnej. Po wysuszeniu otrzymuje się 13,80 części wagowych białego proszku o GLL = 0,55 dl/g oznaczonej w roztworze chloroformowym w 25°C.

Przykład II. Mieszaninę reakcyjną: 10 części wagowych monomeru o zawartości 99,9% 2,6-dwumetylofenolu, 53 części wagowe benzenu, 16 części wagowych metanolu, 0,2 części wagowe trójetilenodwuaminy, 0,1 część wagowa chlorku miedziawego miesza się i nasycy się tlenem przez 3 godziny w temperaturze $+30 \pm 1^\circ\text{C}$, a następnie postępuje się jak podano w przykładzie I. Otrzymuje się 9,5 części wagowych białego proszku o GLL = 0,22 dl/g.

Przykład III. Mieszaninę reakcyjną: 10 części wagowych 2,6-dwumetylofenolu (technicznego), 77 części wagowych chlorobenzenu, 12 części wagowych metanolu, 12 części wagowych octanu etylu, 0,6 części trójetilenodwuaminy, 0,4 części chlorku miedziawego nasycy się tlenem w temperaturze $+30 \pm 1^\circ\text{C}$ przez 5 godzin, a następnie postępuje się jak podano w przykładzie I. Otrzymuje się 9,5 części wagowych białego proszku o GLL = 0,6 dl/g.

Przykład IV. Mieszaninę reakcyjną: 10 części wagowych 2,6-dwumetylofenolu (technicznego), 77 części wagowych chlorobenzenu, 12 części wagowych metanolu, 12 części wagowych octanu etylu, 0,6 części trójetilenodwuaminy, 0,4 części wagowe chlorku miedziawego nasycy się tlenem w temperaturze $+40 \pm 1^\circ\text{C}$ przez 2 godziny, a następnie postępuje się jak podano w przy-

kładzie I. Otrzymuje się 8 części wagowych białego proszku o GLL = 0,55 dl/g.

Przykład V. Mieszaninę reakcyjną: 250 części wagowych toluenu, 120 części wagowych etanolu, 1 część wagową chlorku miedziawego, 0,25 części wagowe chlorku kobaltu i 0,2 części wagowe chlorku manganowego, 3 części wagowe trójetilenodwuaminy, 65 części wagowych 2,6-dwumetylofenolu i 2 części wagowe o-krezolu nasycy się tlenem w temperaturze 30° przy jednoczesnym mieszaniu przez 4 godziny, a następnie wprowadza 100 części wagowe etanolu i po godzinie odwirowuje osad polimeru, który przemywa się etanolem zakwaszonym kwasem solnym, a następnie wodą podgrzaną do 40°. Po wysuszeniu otrzymuje się 63 części wagowe białego proszku o GLL = 0,45 dl/g.

Przykład VI. Mieszaninę: 100 części wagowych chlorku etylenu, 200 części wagowych octanu etylu, 1 część wagową chlorku miedziawego, 0,5 części wagowych bromku miedziawego, 0,1 część wagową chlorku manganowego i 3 części wagowe trójetilenodwuaminy miesza się w strumieniu tlenu przez 1 godzinę, a następnie wprowadza 50 części wagowych 2,6-dwumetylofenolu, 3 części wagowe 2-metylo-6-izopropylfenolu i 0,2 części wagowe chlorku kobaltu. Mieszaninę reakcyjną nasycy się tlenem przy jednoczesnym mieszaniu przez 3,5 godziny poczym wlewa 100 części wagowych metanolu i po 1 godzinie odwirowuje osad. Osad polimeru przemywa się identycznie jak w przykładzie I. Otrzymuje się 43 części wagowe proszku o barwie jasno-kremowej i o GLL = 0,3 dl/g.

Przykład VII. Mieszaninę reakcyjną: 10 części wagowych 2,6-dwumetylofenolu, 60 części wagowych benzenu, 40 części wagowych izopropanolu, 0,2 części wagowe chlorku miedziawego 0,1 część wagową chlorku kobaltu, 0,5 części wagowe bromku miedziawego miesza się i nasycy tlenem przez 3 godziny w temperaturze 25°C, a następnie osad polimeru odwirowuje. Po przemyciu osadu według sposobu podanego w przykładzie I i wysuszeniu otrzymuje się 9 części wagowych proszku polimeru o barwie białej i o GLL = 0,35 dl/g.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polioksyfenylenów metodą polimeryzacji utleniającej alkilofenoli w roztworze z udziałem tlenu, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w mieszaninie zawierającej polimeryczny chelat powstały z soli miedzi, manganu, kobaltu i trójetilenodwuaminy w obecności metanolu lub etanolu lub izopropanolu lub cykloheksanolu lub acetonu lub cykloheksanonu lub octanu etylu lub metylo-etyloketonu, a proces prowadzi się w temperaturze 0—100°C.

2. Sposób według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że jako sól miedzi stosuje się chlorek lub bromek miedziawy.