



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57910

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 29.XII.1966 (P 118 217)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 25.VIII.1969

Kl. 39~~30~~

MKP C 08 g, 23/18

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Jan Biały, dr inż. Stanisław Penczek,
Marek Borensztejn

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania polioksyfenylenów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polioksyfenylenów przez utleniającą polimeryzację.

Znana jest metoda otrzymywania polioksyfenylenów przez polimeryzację utleniającą fenoli wobec kompleksowych katalizatorów złożonych z soli metalu o zmiennej wartościowości np. Cu, Mn i aminy zdolnej do wytworzenia z zastosowaną solą połączenia kompleksowego o własnościach utleniających. Istotną trudnością w praktycznym zastosowaniu tej metody jest regulacja ciężaru cząsteczkowego otrzymywanego tworzywa. Wiadomo, że tworzywo oparte na polioksyfenylenach i stosowane do przerobu metodami wtryskiwania, wytłaczania, rozdmuchiwania i innymi metodami formowania termoplastów, powinno mieć ciężar cząsteczkowy w zakresie 20.000—700.000 (w przypadku poli-2,6-ksylenolu). W czasie polimeryzacji utleniającej monomeru trudno jest zahamować proces na żądanym ciężarze cząsteczkowym. W związku z tym trudno jest uzyskać produkt jednorodny, ponieważ jedyną charakterystyką stopnia zaawansowania procesu jest lepkość mieszaniny reakcyjnej. Niejednorodność produktu otrzymywanego z różnych szarż odbija się niekorzystnie na przetwórstwie oraz standaryzacji własności gotowych wyrobów.

W czasie badań polimeryzacji w różnych rozpuszczalnikach stwierdzono, że w tych rozpuszczalnikach, w których polimer się wytrąca ciężar czą-

2

steczkowy wytrąconego polimeru nie ulega dalszej zmianie, co nie było dotychczas dla tego procesu znane. Wiadomo bowiem, że niektóre procesy polimeryzacji i polikondensacji mogą przebiegać w fazie stałej. Okazało się również, że można regulować ciężar cząsteczkowy polimerów przez stosowanie takiego rozpuszczalnika lub układu rozpuszczalników, w którym wytrąca się polimer o wymaganym ciężarze cząsteczkowym. Wówczas polimer wzrasta w roztworze do wymaganego ciężaru cząsteczkowego, a następnie wytrąca się i w wytrąconym produkcie ciężar cząsteczkowy nie ulega już zmianie. Tak więc w sposobie według wynalazku proces prowadzi się w ten sposób, aby wytrącał się polimer o z góry ustalonym ciężarze cząsteczkowym, przez co uzyskuje się polimer bardziej jednorodny pod względem ciężaru cząsteczkowego. Dodatkową zaletą procesu jest znaczne obniżenie lepkości roztworów, w których prowadzi się polimeryzację, co pozwala na zwiększenie stężenia monomeru w mieszaninie reakcyjnej. Bez użycia strącalnika, przy dużych stężeniach monomeru, roztwory są bardzo lepkie, w związku z czym wydzielanie polimeru z roztworu jest bardzo trudne.

Sposobem według wynalazku proces prowadzi się w środowisku strącalnika lub też w mieszaninie rozpuszczalników i strącalników. Jako rozpuszczalniki stosuje się węglowodory aromatyczne i chłorowcowe węglowodory, a jako strącalniki stosuje się

węglowodory alifatyczne, cykloalifatyczne, alkohole, ketony, kwasy alifatyczne, estry, amidy, sulfotlenki. Stosunek strącalnika do rozpuszczalnika dobiera się w ten sposób, aby wytrącał się polimer o wymaganym ciężarze cząsteczkowym. Najdogodniej proces jest prowadzić tak, aby ilość strącalnika wynosiła 10–80% masy reakcyjnej.

Jako katalizatory polimeryzacji stosuje się znane połączenia kompleksowe soli metalu o zmiennej wartości z aminami oraz z dodatkiem lub bez stosowanych w polimeryzacji utleniającej aktywatorów. Temperatura procesu zależy od receptury i zawarta jest w granicach 0–80°.

Przykład I. Do polimeryzatora wprowadza się kolejno 85,0 g dwumetyloformamidu, 24,0 g pirydyny oraz 0,11 g chlorku miedziawego. Po rozpuszczeniu chlorku miedziawego wprowadza się 30 g 2,6 — ksylenolu i rozpoczyna przepuszczanie tlenu z szybkością 50 ml/minutę. Po upływie 120 minut zaczyna się wytrącać polimer, a proces jest zakończony po upływie 150 minut. Polimer odsącza się, przemywa i suszy. Otrzymuje się produkt o $[\eta] = 0,28 \text{ dl.g}^{-1}$ w ilości 28,0 g co stanowi 90,0% wydajności teoretycznej. Podobnie przeprowadzona polimeryzacja w innych rozpuszczalnikach daje wyniki podane w tablicy I.

Tablica I

Lp.	Rozpuszczalnik	$[\eta] \text{ dl.g}^{-1}$ (w chloroformie) w 25°	Wydajność %
1	Alkohol metylowy	0,04	90,5
2	Nitrometan	0,10	85,0
3	Sulfotlenek metylowy	0,12	76,5
4	Aceton	0,27	85,0
5	Dwumetyloformamid	0,28–0,37	90,0
6	Cykloheksanon	0,32	90,0
7	Eter etylowy	0,44	94,0
8	Octan etylu	0,55	92,0

Przykład II. Do polimeryzatora zaopatrzonego w przewód doprowadzający tlen lub powietrze wprowadza się kolejno 140,0 g chlorobenzenu,

40,0 g alkoholu metylowego, 24,0 g pirydyny oraz 0,20 g chlorku miedziawego. Po rozpuszczeniu chlorku miedziawego wprowadza się 25,0 g — 2,6-ksylenolu i rozpoczyna przepuszczanie tlenu z szybkością 50 ml/minutę. Po upływie 180 minut zaczyna się wytrącać polimer pod postacią żółtego drobnego proszku. Polimeryzację kończy się po zużyciu całego monomeru. Polimer odsącza się, przemywa i suszy. Otrzymuje się produkt o $[\eta] = 0,4 \text{ dl.g}^{-1}$ w ilości 23,0 g, co stanowi 92,0% wydajności teoretycznej. W celu otrzymania polimeru o ciężarze cząsteczkowym charakteryzującym się $[\eta] = 0,05–0,75 \text{ dl.g}^{-1}$ należy zmienić stosunek objętościowy metanolu do chlorobenzenu. Wyniki są podane w tablicy II.

Tablica II

Lp.	Stosunek objętościowy metanol (chlorobenzen)	$[\eta] \text{ dl.g}^{-1}$ (w chloroformie) 25°	Wydajność %
1	7,50	0,05	91,0
2	3,25	0,13	88,5
3	1,83	0,20	90,0
4	1,12	0,31	95,0
5	0,89	0,45	93,0
6	0,55	0,75	94,0

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polioksyfenylenów przez polimeryzację utleniającą fenoli wobec kompleksowych katalizatorów złożonych z soli metali o zmiennej wartościowości i aminy, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w roztworze regulatora ciężaru cząsteczkowego z tym, że jako regulatory stosuje się węglowodory alifatyczne i cykloalifatyczne, alkohole, ketony, estry i amidy same lub w mieszaninie, nie rozpuszczające powstającego polimeru przy czym proces prowadzi się w temperaturze 0°–70°C.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że regulator ciężaru cząsteczkowego stosuje się w ilości odpowiadającej 10 do 80% masy reakcyjnej.