

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

56584

Patent dodatkowy
do patentu _____

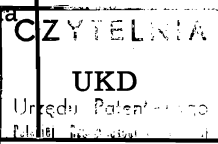
Kl. 12 o, 5/09

Zgłoszono: 20. IV. 1966 (P 114 128)

Pierwszeństwo: 13. X. 1965 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

MKP C 07 c

Opublikowano: 20. I. 1969



Współtwórcy wynalazku: dr Herward Pietsch, Thomas Stolle

Właściciel patentu: VEB Filmfabrik Wolfen, Wolfen (Niemiecka Republi-
ka Demokratyczna)

Sposób wytwarzania eterów zwłaszcza z wysokocząsteczkowych związków polihydroksylowych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nasyconych i nienasyconych eterów zwłaszcza z wysokocząsteczkowych związków polihydroksylowych, jak na przykład, alkoholu poliwinylowego i jego pochodnych zawierających grupy hydroksylowe, hemi-celulozy i węglowodanów.

Etery związków polihydroksylowych mogą być tylko częściowo wytwarzane znanymi sposobami eterowania jak np. przez reakcję z siarczanami dwualkilowymi lub reakcję alkoholu z halogenkami alkilowymi. Szczególnie są niedostępne na tej drodze etery wysokocząsteczkowych związków polihydroksylowych, ponieważ produkty wyjściowe są nierozpuszczalne w dotychczas znanych rozpuszczalnikach. Właśnie te etery budzą duże zainteresowanie jako podstawowy materiał do lakierów, jako powłoki ochronne i pomocnicze środki tekstylne. Znałe są sposoby pozwalające na pośrednie wytwarzanie tego rodzaju związków. Jeśli pominąć reakcję z tlenkami etylenu, bezpośrednie wytwarzanie polieterów ze związków polihydroksylowych było możliwe dotychczas tylko przez reakcję z metalicznym sodem i halogenkami alkilowymi w cieple amoniaku. Sposób ten jednak nie nadaje się do stosowania w technice. Również wytwarzanie eterów ze związków polihydroksylowych przez reakcję tych związków z amidkiem sodowym lub wodorotlenkiem sodowym w sulfotlenku dwumetylowym, jest nieekonomiczne, a ponadto nie zapewnia możliwości zastosowania na skalę przemysłową.

2

Stwierdzono, że możliwe jest wytwarzanie nasyconych i nienasyconych eterów ze związków polihydroksylowych z dostatecznie wysokim stopniem przeeteryfikowania w skali technicznej i z dobrą wydajnością.

Według wynalazku związki polihydroksylowe rozpuszczone w sulfotlenku dwumetylowym poddaje się reakcji z alkoholanem, zwłaszcza z alkoholanem metali alkalicznych, po czym produkt reakcji traktuje się halogenkiem alkilowym, alkenylowym, aralkilowym lub aralkiloalkenylowym. Zeteryfikowanie związków polihydroksylowych sposobem według wynalazku jest łatwe do przeprowadzenia. Zależnie od rozpuszczalności związków polihydroksylowych otrzymuje się różny stopień zeteryfikowania, na ogół zostaje przeeteryfikowane 20—30% grup hydroksylowych.

Rozpuszczalność otrzymanych ze związków polihydroksylowych eterów w organicznych rozpuszczalnikach, na przykład: w alkoholu, lodowatym kwasie octowym, dwumetyloformamidzie wzrasta wraz ze wzrostem stopnia zeteryfikowania. Przy wytwarzaniu eterów z niższymi związkami alkilowymi i alkenyłowymi otrzymuje się produkty końcowe w postaci powstałej masy, podczas gdy etery z grupami aralkilowymi i aralkenyłowymi otrzymuje się przeważnie jako produkty stałe.

Sposób według wynalazku w porównaniu ze znanymi sposobami ma tę zaletę, że można wytwarzać większe ilości eterów przy mniejszych nakładach.

technicznych. Unika się niewygodnego i nieekonomicznego manipulowania ciekłym amoniakiem i metalicznym sodem. Poza tym wynalazek umożliwia wytwarzanie ze związków polihydroksylowych eterów o stosunkowo wysokim stopniu zetyfikowania.

Następujące przykłady wyjaśniają bliżej wynalazek.

Przykład I. 2,3 metalicznego sodu rozpuszcza się w 50 ml absolutnego etanolu i część alkoholu odparowuje pod próżnią całkowicie wolną od wilgoci i tlenu. Otrzymany w ten sposób alkohol sodowy rozpuszcza się w 50 ml sulfotlenku dwumetylu przy zastosowaniu suchego azotu jako gazu ochronnego i odparowuje resztę alkoholu pod zmniejszonym ciśnieniem.

Do otrzymanej mieszaniny dodaje się podczas energicznego mieszania roztwór 4,4 g alkoholu poliwinylowego o ciężarze cząsteczkowym 35—40 00 w 70 ml sulfotlenku dwumetylowego. Związek sodowy alkoholu poliwinylowego wytrąca się w postaci galaretowatej masy. W celu usunięcia resztek alkoholu w ciągu około 1 godziny przepuszcza się pod zmniejszonym ciśnieniem przez stale poruszaną mieszaninę słaby strumień azotu wolnego od wilgoci i tlenu. Następnie przy silnym mieszaniu dodaje się 30 g jodku etylu, przy czym związek sodowy przy słabym ogrzewaniu przechodzi do roztworu. Po jednogodzinnym mieszaniu mieszaninę reakcyjną przelewa się do 500 ml acetonu, przy czym powstały eter etylo-poliwinylowy wytrąca się w postaci kłaczkowatej masy, którą oddziela się przez odwirowanie. Eter alkoholu poliwinylowego jest nierozpuszczalny w zimnej wodzie, rozpuszczalny w gorącej wodzie i metanolu. Stopień zetyfikowania wynosi przeciętnie 15—20%.

Przykład II. 10 g metalicznego sodu rozpuszcza się w 200 ml absolutnego etanolu. Nadmiar alkoholu odparowuje się pod próżnią całkowicie wolną od wilgoci i tlenu. Otrzymany alkohol sodowy

przy zachowaniu tych samych środków ostrożności rozpuszcza się w 200 ml sulfotlenku dwumetylowego. Do tego roztworu dodaje się porcjami przy silnym mieszaniu roztwór 19 g alkoholu poliwinylowego w 400 ml sulfotlenku dwumetylowego. Pochodna sodowa alkoholu poliwinylowego wytrąca się w postaci galaretowatej masy. W celu usunięcia powstałego alkoholu w ciągu godziny przepuszcza się przez stale mieszaną mieszaninę reakcyjną pod zmniejszonym ciśnieniem słaby strumień azotu wolnego od wilgoci i tlenu. Następnie przy silnym mieszaniu dodaje się powoli 90 g bromku allilowego, przy czym powoli rozpuszcza się pochodna sodowa. Jednocześnie powstaje osad bromku sodowego. Po jednogodzinnym mieszaniu całą mieszaninę wylewa się do nadmiaru wody i w celu zmydlenia nieprzeszeregowanego bromku allilowego ogrzewa się w ciągu pół godziny. Eter alkoholu poliwinylowego wypada z roztworu jako nierozpuszczalna w wodzie kłaczkowata masa i zostaje oddzielona od cieczy przez odwirowanie. Stopień zetyfikowania wynosi około 23%.

Przykład III. Do roztworu alkohol sodowego otrzymanego w sposób opisany w przykładzie II dodaje się roztwór 150 g bromku cynamylu w sulfotlenku dwumetylowym w takich samych warunkach jak w przykładzie II. Dalsze postępowanie jest analogiczne do opisanego w przykładzie I. Stopień zetyfikowania wynosi około 20%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania eterów, zwłaszcza z wysoko-cząsteczkowych związków polihydroksylowych, znamienny tym, że związki polihydroksylowe rozpuszcza się w sulfotlenku dwumetylowym, poddaje reakcji z alkoholem, zwłaszcza z alkoholem metali alkalicznych, po czym produkt reakcji traktuje się halogenkiem alkilowym, alkenylo-
aralkilowym lub aralkenylo-
aralkenylo-
aralkenylo-