

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68 077

Patent dodatkowy
do patentu _____

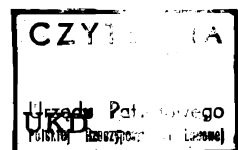
Kl. 39b⁴, 3/36

Zgłoszono: 26.IV.1968 (P 126 659)

Pierwszeństwo: _____

MKP C08f 3/36

Opublikowano: 10.VI.1973



Twórca wynalazku: Henryk Sibiński

Właściciel patentu: Instytut Włókien Sztucznych i Syntetycznych, Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania izotaktycznego polialkoholu winylowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania izotaktycznego polialkoholu winylowego z polieteru winylo-t-butyloвого lub polieteru winylo-benzylowego.

Znany sposób otrzymywania izotaktycznego polialkoholu winylowego z polieterów winylowych polega na tym, że polieter winylo-t-butyłowy lub polieter winylo-benzylowy rozpuszcza się w rozpuszczalniku organicznym np. w chloroformie lub toluenie i następnie przez tak otrzymany roztwór przepuszcza się gazowy bromowódór HBr. W wyniku reakcji polieterów winylowych z HBr następuje wymiana grupy t-butyłowej lub benzylowej na wodór i w ten sposób powstaje polialkohol winylowy.

Izotaktyczny polieter winylo-t-butyłowy i izotaktyczny polieter winylo-benzylowy uzyskuje się wobec kompleksu eteru etylowego i fluorku boru $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ w temperaturze -78°C .

Znany jest również sposób otrzymywania izotaktycznego polialkoholu winylowego polegający na tym, że polieter winylo-t-butyłowy lub polieter winylo-benzylowy rozpuszcza się w rozpuszczalniku organicznym np. w toluenie, traktuje bezwodnikiem octowym wobec katalizatora Friedel Crafts'a, po czym uzyskany polioctan winylowy wyodrębnia się ze środowiska reakcji, a następnie rozpuszcza i zmydla znanymi sposobami, uzyskując w ten sposób izotaktyczny polialkohol winylowy.

Wytwarzany opisanymi wyżej metodami izotaktyczny polialkohol winylowy jest dobrze rozpuszczalny nawet w zimnej wodzie, co jest zdecydowanie niekorzystnym zjawiskiem w przypadku stosowania go do wytwarzania włókien lub mas plastycznych.

2

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania izotaktycznego polialkoholu winylowego z polieteru winylo-t-butyłowego lub polieteru winylo-benzylowego, nierozpuszczalnego w wodzie.

Zadanie techniczne wytyczone dla osiągnięcia tego celu zostało rozwiązane zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że polieter winylo-t-butyłowy lub polieter winylo-benzylowy rozpuszcza się w rozpuszczalniku organicznym i traktuje kompleksem eteru etylowego i fluorku boru w temperaturze od -78°C do 50°C , z tym że stosunek molowy $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ do polieteru winylo-t-butyłowego lub polieteru winylo-benzylowego wynosi powyżej 0,45 do 2.

Jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się benzen, toluen lub ksylen, przy czym stężenie polieteru winylo-t-butyłowego lub polieteru winylo-benzylowego w rozpuszczalniku organicznym wynosi $2 \cdot 10^{-3}$ do 5 moli/l. Stosowany rozpuszczalnik organiczny może zawierać wodę jedynie w ilości nie przekraczającej stężenia określającego rozpuszczalność wody w tym rozpuszczalniku.

Dla wytrącenia tak otrzymanego izotaktycznego polialkoholu winylowego, do mieszaniny reakcyjnej dodaje się alkohol, korzystnie alkohol metylowy, w ilości odpowiadającej objętości mieszaniny reakcyjnej. Wytrącone płatki poli-alkoholu winylowego odsącza się i przemywa alkoholem.

Ze względu na to, że do wytwarzania izotaktycznego polialkoholu winylowego sposobem według wynalazku stosuje się $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, który stosowany jest również jako katalizator reakcji polimeryzacji eterów winylowych w procesie wytwarzania polieterów winylowych, można prowadzić zarówno polimeryzację eteru winylowego jak i przekształcanie

otrzymanego polieteru w izotaktyczny polialkohol winylowy w jednej operacji bez osobnego wyodrębniania czystego polieteru winylowego.

Ponieważ proces polimeryzacji jonowej eterów winylowych zachodzi bardzo szybko, gdzie w temperaturze -78°C po upływie już 3 minut monomer ulega całkowitej polimeryzacji, a przekształcenie polieteru winylowego w izotaktyczny polialkohol winylowy jest procesem znacznie wolniej zachodzącym, to dzięki temu reakcje polimeryzacji eteru winylowego i przekształcenie polieteru w polialkohol winylowy mogą kolejno po sobie przebiegać.

Otrzymany sposobem według wynalazku izotaktyczny polialkohol winylowy nie rozpuszcza się ani w zimnej, ani w gorącej wodzie, rozpuszcza się dopiero pod ciśnieniem w temperaturze 130°C , przy czym po oziębieniu wytrąca się ponownie.

Wyraźnie gorsza rozpuszczalność w wodzie izotaktycznego polialkoholu winylowego, wytwarzanego sposobem według wynalazku, w stosunku do izotaktycznego polialkoholu winylowego wytwarzanego znanymi sposobami jest prawdopodobnie spowodowana występowaniem w tak otrzymanym polimerze resztkowych grup t-butyłowych lub benzyłowych nie wymienionych całkowicie na atomy wodoru w wyniku reakcji polieterów winylowych z $\text{BF}_3\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5/2$.

Otrzymany sposobem według wynalazku izotaktyczny polialkohol winylowy może mieć zastosowanie do wytwarzania włókien polialkoholowinylowych metodą przędzenia z półstopu.

P r z y k ł a d I. Do kolby reakcyjnej zawierającej 150 ml toluenu wprowadza się w temperaturze -78°C 0,4 g polieteru winylo-t-butyłowego i miesza intensywnie przez 30 minut.

Do tak otrzymanego roztworu dodaje się 50 ml roztworu $\text{BF}_3\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5/2$ w toluenie zawierającego w 1 ml $4 \cdot 10^{-5}$ mola $\text{BF}_3\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5/2$ i miesza przez dalsze 60 minut. Następnie do kolby wprowadza się 200 ml metanolu, a wytrącony polialkohol winylowy odsąca się na lejku Schotta G-2 przemawiając go niewielką ilością metanolu i wody.

Pęcnienie w wodzie tak otrzymanego izotaktycznego polialkoholu winylowego oznaczone metodą wirówkową wynosi 31%. Nie rozpuszcza się ani w zimnej, ani w gorącej wodzie, rozpuszcza się dopiero w wodzie pod ciśnieniem w temperaturze 130°C .

P r z y k ł a d II. Do kolby reakcyjnej zawierającej 125 ml ksyleny wprowadza się w temperaturze 50°C 0,4 g polieteru winylo-t-butyłowego i miesza przez 30 minut. Do tak otrzymanego roztworu dodaje się 75 ml roztworu $\text{BF}_3\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5/2$ w toluenie zawierającego w 1 ml $4 \cdot 10^{-5}$ mola $\text{BF}_3\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5/2$ i miesza przez dalsze 15 minut. Dalej postępuje się jak w przykładzie I.

Pęcnienie w wodzie tak otrzymanego izotaktycznego polialkoholu winylowego oznaczone metodą wirówkową wynosi 32%. Nie rozpuszcza się ani w zimnej, ani w gorącej wodzie, rozpuszcza się dopiero pod ciśnieniem w temperaturze 130°C .

P r z y k ł a d III. Do kolby reakcyjnej zawierającej 100 ml benzenu wprowadza się w temperaturze pokojowej 0,5 g polieteru winylo-benzyłowego i miesza intensywnie przez 30 minut. Do otrzymanego roztworu dodaje się 200 ml roztworu $\text{BF}_3\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5/2$ w toluenie zawierającego w 1 ml $4 \cdot 10^{-5}$ mola $\text{BF}_3\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5/2$ i miesza się przez dalsze 30 minut. Dalej postępuje się jak w przykładzie I.

Pęcnienie w wodzie tak otrzymanego izotaktycznego polialkoholu winylowego oznaczone metodą wirówkową wynosi 33%. Nie rozpuszcza się ani w zimnej, ani w gorącej wodzie, rozpuszcza się dopiero w wodzie pod ciśnieniem w temperaturze 130°C .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania izotaktycznego polialkoholu winylowego z polieteru winylo-t-butyłowego lub polieteru winylo-benzyłowego, znamienny tym, że polieter winylo-t-butyłowy lub polieter winylo-benzyłowy rozpuszcza się w rozpuszczalniku organicznym i traktuje kompleksem eteru etylowego i fluorku boru w temperaturze od -78°C do 50°C , przy czym stosunek molowy $\text{BF}_3\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5/2$ do polieteru winylo-t-butyłowego lub polieteru winylo-benzyłowego wynosi powyżej 0,45 do 2.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stężenie polieteru winylo-t-butyłowego lub polieteru winylo-benzyłowego w rozpuszczalniku organicznym wynosi $2 \cdot 10^{-3}$ do 5 moli/l.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się benzen, toluen lub ksylen.