

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 26.IV.1968 (P 152 880)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 28.II.1974

Kl. 39b⁴,15/02

MKP C08f 15/02

Twórca wynalazku: Henryk Sibiński

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

Sposób wytwarzania kopolimerów alkoholu winylowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych kopolimerów eterów winylowych i alkoholu winylowego. Otrzymywanie kopolimerów eterów winylowych i alkoholu winylowego nie jest znane.

Według wynalazku, kopolimery eterów winylowych i alkoholu winylowego otrzymuje się na drodze reakcji polieterów winylowych jak polieteru winylo-t-butyłowego lub polieteru winylo-benzylowego z kompleksem eteru etylowego i trójfluorku boru $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Polieter winylo-t-butyłowy lub polieter winylo-benzylowy rozpuszczony w rozpuszczalniku organicznym poddaje się reakcji z kompleksem eteru etylowego i fluoru boru w temperaturze od -78°C do 50°C z tym, że stosunek molowy $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ do polieteru winylo-t-butyłowego lub winylo-benzylowego wynosi 0,04—0,45.

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. Zaznaczyć należy, że stosowany rozpuszczalnik organiczny może zawierać wodę jedynie w ilości nie przekraczającej stężenia określającego rozpuszczalność wody w tym rozpuszczalniku.

W celu wytrącenia otrzymanego kopolimeru eteru winylowego i alkoholu winylowego ze środowiska reakcji, do mieszaniny reakcyjnej dodaje się alkohol, korzystnie alkohol metylowy, w ilości odpowiadającej objętości mieszaniny reakcyjnej. Uzyskane w ten sposób płatki kopolimeru odsączają się i przemywa alkoholem.

2

Ze względu na to, że do wytwarzania kopolimerów eterów winylowych i alkoholu winylowego stosuje się sposobem według wynalazku kompleks eteru etylowego i trójfluorku boru $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, który jest również stosowany jako katalizator polimeryzacji eterów winylowych w procesie wytwarzania polieterów winylowych, to można prowadzić zarówno polimeryzację eteru jak i przekształcenie otrzymanego polieteru w kopolimer eteru winylowego i alkoholu winylowego również 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 3 minut monomer ulega całkowitej polimeryzacji, a przekształcenie polieteru winylowego w kopolimer eteru winylowego i alkoholu winylowego jest procesem znacznie wolniej zachodzącym, to dzięki temu reakcje polimeryzacji eteru winylowego i przekształcenie polieteru mogą kolejno po sobie przebiegać.

Stwierdzono doświadczalnie, że stosując dla różnych prób różne ilości $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ wzrastające w granicach 0,04—0,45 w stosunku do polieteru winylowego, otrzymuje się kopolimery o wzrastającej ilości grup hydroksylowych i co za tym idzie o wzrastającej zdolności pęcznienia w wodzie, co umożliwia ewentualne ich zastosowanie do wytwarzania włókien metodą przędzenia z półstopu lub do wytwarzania mas plastycznych.

Sposób według wynalazku pozwala na wytwarzanie kopolimerów eterów winylowych i alkoholu winylowego o dowolnej zawartości grup hydroksylowych, co z

kolei umożliwia dowolną modyfikację produktu pod względem powinowactwa do wody i do barwników.

Znane są widma w podczerwieni zarówno polieteru winylo-t-butyłowego jak również widma polialkoholu winylowego. Najbardziej charakterystycznym pasmem widma polialkoholu winylowego jest pasmo drgań rozciągających grupy OH w zakresie 3378 cm^{-1} . Pasma tego nie obserwuje się w widmie polieteru winylo-t-butyłowego.

Przy wzrastających ilościach dodawanego $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ do polieteru winylo-t-butyłowego, otrzymane sposobem według wynalazku kopolimery alkoholu winylowego wykazywały wzrastającą intensywność drgań rozciągających grupy OH co ilustrują widma pokazane na wykresach 1, 2, 3 i 4. Sposób wytwarzania kopolimerów eterów winylowych i alkoholu winylowego ilustrują bliżej przykłady:

Przykład I. Do kolby reakcyjnej zawierającej 90 ml benzenu wprowadza się w temperaturze pokojowej 0,4 g polieteru winylo-t-butyłowego i miesza intensywnie przez okres 30 minut. Do tak otrzymanego roztworu dodaje się 10 ml roztworu kompleksu eterowego trójfluorku boru w toluenie, zawierającego w 1 ml $4 \cdot 10^{-5}$ mola czystego $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ i miesza przez dalsze 30 minut. Następnie dodaje się 100 ml metanolu i otrzymany kopolimer odsącza się na lejku Schotta G-2 przemywając go niewielkimi ilościami metanolu i wody. Otrzymany kopolimer charakteryzuje się widmem w podczerwieni pokazanym na wykresie 1. Pęcznienie w wodzie tak otrzymanego kopolimeru oznaczone metodą wirówkową wynosi 15%.

Przykład II. Do kolby reakcyjnej zawierającej 85 ml ksyleny wprowadza się w temperaturze 50°C 0,4 g polieteru winylo-t-butyłowego i intensywnie mieszając przez 30 minut powoduje się rozpuszczenie polimeru. Dalej postępuje się jak w przykładzie 1, z tym, że do rozpuszczonego w ksylenie polimeru dodaje się 15 ml roztworu kompleksu eterowego trójfluorku boru w toluenie zawierającego w 1 ml $4 \cdot 10^{-5}$ mola czystego $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ i miesza przez 15 minut. Otrzymany kopolimer charakteryzuje się widmem w podczerwieni pokazanym na wykresie 2. Pęcznienie w wodzie tak otrzymanego kopolimeru oznaczone metodą wirówkową wynosi 17%.

Przykład III. Do kolby reakcyjnej zawierającej 80 ml toluenu wprowadza się w temperaturze pokojowej 0,5 g polieteru winylo-benzylowego. Dalej postępuje się jak w przykładzie I z tym, że do otrzymanego roztworu polimeru dodaje się 20 ml roztworu kompleksu eterowego trójfluorku boru w toluenie zawierającego w 1 ml $4 \cdot 10^{-5}$ mola czystego $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ i miesza 30 minut.

Otrzymany kopolimer charakteryzuje się widmem w podczerwieni pokazanym na wykresie 3. Pęcznienie w wodzie tak otrzymanego kopolimeru oznaczone metodą wirówkową wynosi 20%.

Przykład IV. Do kolby reakcyjnej zawierającej 75 ml toluenu wprowadza się 25 ml roztworu kompleksu eterowego trójfluorku boru w toluenie zawierającego $4 \cdot 10^{-5}$ mola czystego $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ w 1 ml i mieszaninę oziębia się do temperatury -78°C . Następnie wprowadza się 0,4 g eteru winylo-t-butyłowego i intensywnie mieszając roztwór prowadzi się najpierw polimeryzację, a następnie przekształcenie polieteru w kopolimer eteru i alkoholu winylowego przez 60 minut. Następnie do kolby reakcyjnej wprowadza się 200 ml metanolu i odsącza otrzymany kopolimer na lejku Schotta G-2 przemywając go niewielkimi ilościami metanolu i wody. Widmo w podczerwieni otrzymanego kopolimeru przedstawiono na wykresie 4. Pęcznienie w wodzie tak otrzymanego kopolimeru oznaczone metodą wirówkową wynosi 22%.

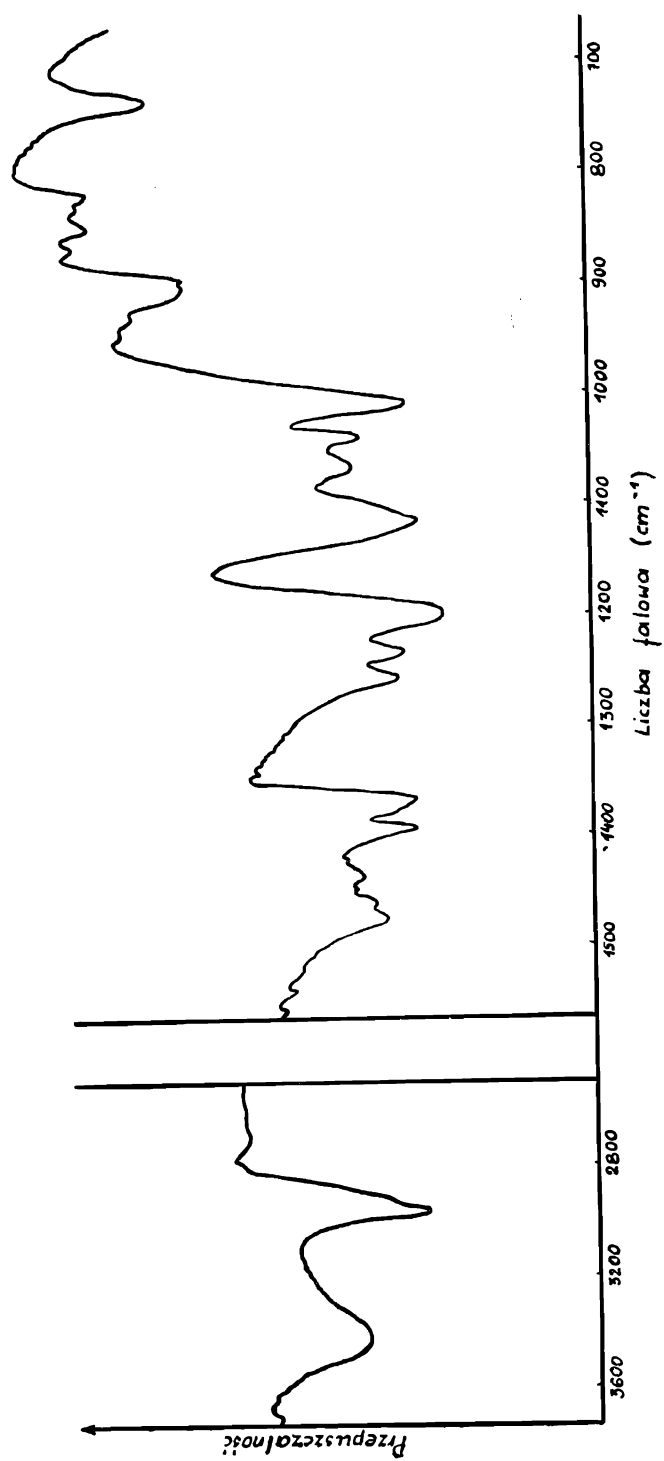
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kopolimerów alkoholu winylowego, **znamienny tym**, że polieter winylo-t-butyłowy lub polieter winylo-benzylowy rozpuszczone w rozpuszczalniku organicznym poddaje się reakcji z kompleksem eteru etylowego i fluorku boru w temperaturze od -78 do 50°C , z tym, że stosunek molowy $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ do polieteru winylo-t-butyłowego lub winylo-benzylowego wynosi $0,04-0,45$.

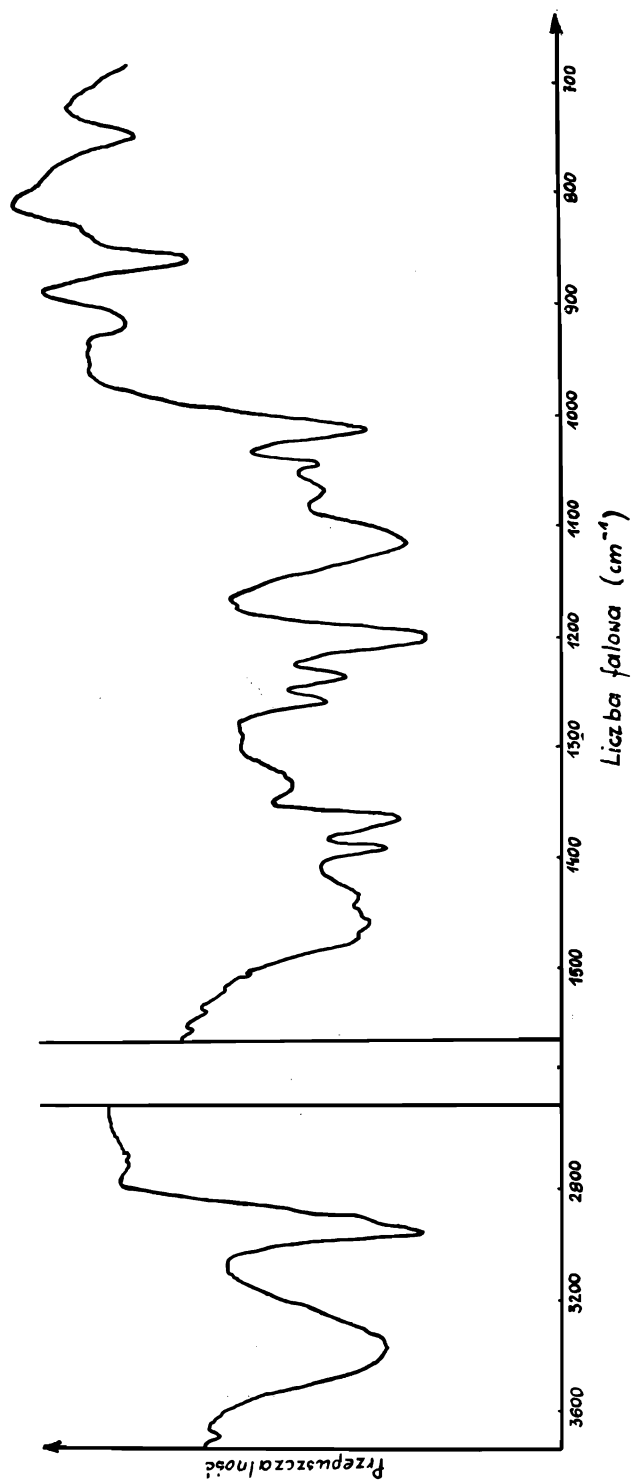
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stężenie polieteru winylo-t-butyłowego lub polieteru winylo-benzylowego w rozpuszczalniku organicznym wynosi $2 \cdot 10^{-3}$ do 5 moli/l.

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

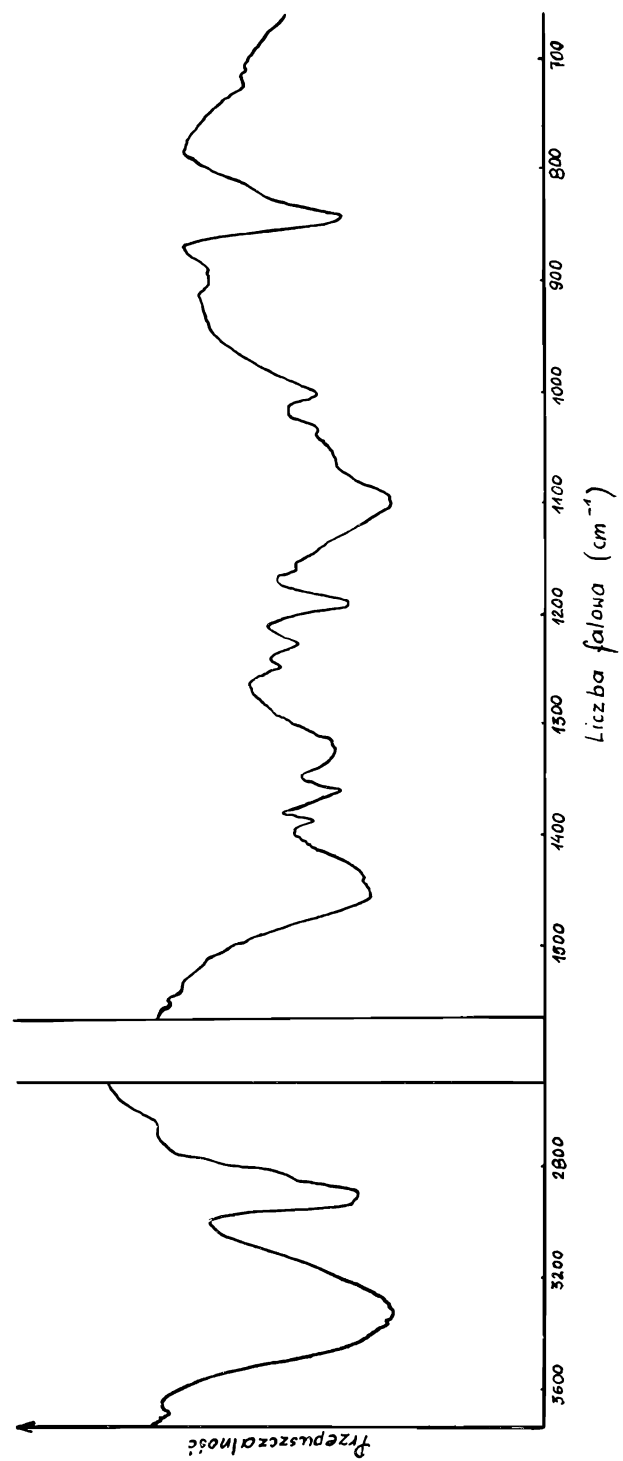
Wykres 1



Wykres 2



Wykres 3



Wykres 4

