



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

262091

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 08 F 222/40

[22] Přihlášeno 18 05 87
[21] (PV 3576-87.Z)

[40] Zveřejněno 15 07 88

[45] Vydáno 15 05 89

(75)

Autor vynálezu

LOKAJ JAN ing. CSc., BLEHA MIROSLAV ing. CSc., BÍLÁ JITKA ing.,
PRAHA

viz odst 2 odst 1)

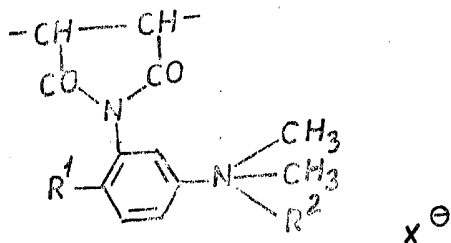
(54) **Kopolymery dimethylalkyl(3-maleinimidofenyl)amonium halogenidu a způsob jejich výroby**

1

Vynález se týká kopolymerů dimethylalkyl(3-maleinimidofenyl)amonium halogenidů a způsobu jejich výroby.

Kopolymery dimethylalkyl(3-maleinimidofenyl)amonium halogenidu nebyly dosud připraveny.

Podstatou vynálezu jsou kopolymery dimethylalkyl(3-maleinimidofenyl)amonium halogenidu obsahující opakující se jednotky obecného vzorce I,



(I)

v němž

R¹ je atom vodíku nebo skupina CH₃,

R² je skupina CH₃ či C₂H₅ a

X znamená atom jodu, bromu nebo chloru s nenasycenými sloučeninami obsahujícími terminální skupinu -CY=CH₂, v níž Y je

262091

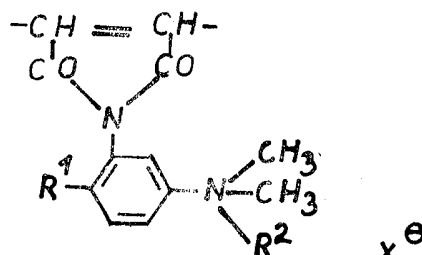
2

vodík nebo methylová skupina, zvolenými ze souboru zahrnujícího vinylaromatické a akrylové monomery, konjugované dieny a isobutylen, přičemž molární poměr jednotek vzorce I k jednotkám komonomeru je od 1 do 0,01.

Nenasycenými sloučeninami mohou být monomery, které radikálově homopolymerují nebo kopolymerují, jako je styren, methylmethakrylát, akrylonitril, isobutylen, N-(3-dimethylaminoaryl)maleinimid a butadien.

Kopolymery podle vynálezu lze v závislosti na požadovaném složení připravit následujícími způsoby:

Způsob výroby kopolymerů podle vynálezu obsahujících opakující se jednotky obecného vzorce I, kde R¹ má shora uvedený význam, R² je CH₃ a X představuje jod, spočívá v tom, že se na směs monomeru obecného vzorce II,



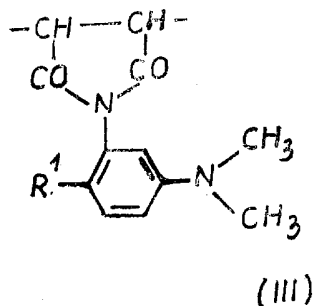
X[⊖]

(II)

kde

R^1 , R^2 a X mají shora uvedený význam, s nenasycenými sloučeninami obsahujícími terminální skupinu $-CY=CH_2$, v níž Y je atom vodíku či skupina CH_3 , zvolenými ze souboru zahrnujícího vinylaromatické monomery, akrylové monomery, konjugované dieny a isobutylem, přičemž molární poměr jednotek II k jednotkám komonomeru je od 1 do 0,01, působí iniciátorem radikálové polymerace při teplotě rozkladu iniciátoru na iniciační polymerační centra. K iniciaci kopolymerace může být použito všech běžných iniciátorů nebo iniciačních soustav, užívaných při radikálové polymeraci známých monomerů s olefinickým $C=C$ vazbami v molekule. Molární poměr trimethyl(3-maleinimido-fenyl)amonium jodidu ke komonomeru se může měnit od 1 do 0,01. K homogenizaci reakční směsi se přidává rozpouštědlo, například dimethylformamid, acetonitril nebo dimethylsulfoxid. V závislosti na charakteru použitého iniciátoru se volí taková teplota polymerace, aby aktivní iniciační centra vznikala dostatečnou rychlostí.

Způsob výroby kopolymerů podle vynálezu obsahujících jednotky obecného vzorce I, kde R^1 a R^2 mají shora uvedený význam a X představuje jod nebo brom, spočívá v tom, že se na kopolymery N-(3-dimethylaminofenyl)maleinimidu obsahující opakující se jednotky obecného vzorce III,



kde

R^1 má shora uvedený význam, s nenasycenými sloučeninami obsahujícími koncovou skupinu $-CY=CH_2$, v níž Y má výše uvedený význam, zvolenými ze souboru zahrnujícího vinylaromatické monomery, akrylové monomery, konjugované dieny a isobutylem, přičemž molární poměr jednotek III k jednotkám komonomeru je od 1 do 0,01, kvartérizuje alkylhalogenidy obecného vzorce R^2X , kde R^2 má význam uvedený shora a X je atom jodu nebo bromu. Kvartérizace se provádí při pokojové nebo zvýšené teplotě v přítomnosti polárního rozpouštědla jako je aceton, dimethylformamid, acetonitril a methanol. Koncentraci alkylačního činidla lze měnit podle požadovaného stupně kvartérizace.

Způsob výroby kopolymerů podle vynálezu obsahujících opakující se jednotky obecného vzorce I, kde R^1 a R^2 mají výše uvedený význam a X představuje chlor, spočívá v tom, že se na kopolymery podle vynálezu, kde v obecném vzorci I R^1 a R^2 mají výše uvedený význam a X představuje brom nebo jod, působí vodným roztokem hydroxidu amonného, popřípadě hydroxidu sodného, přičemž se nejdříve zamění brom či jod za hydroxylovou skupinu, která se pak vymění účinkem zředěné kyseliny chlorovodíkové za chlor. Koncentrace používaných vodných roztoků hydroxidu amonného (NH_4OH), respektive hydroxidu sodného ($NaOH$) a kyseliny chlorovodíkové (HCl) se pohybuje v rozmezí 2 až 5 % hmotnostních.

Způsob výroby kopolymerů dimethylalkyl-(3-maleinimidofenyl)amonium halogenidu je objasněn na následujících příkladech.

Příklad 1

Polymerní násada obsahující 1 g trimethyl-(3-maleinimido-4-methylfenyl)amonium jodidu o t. t. 192 °C, 2 g styrenu a 0,03 g 2,2'-azo-bis-(isobutyronitrilu) v 10 cm³ dimethylformamidu se ve skleněné ampuli zbaví vzdušného kyslíku střídavou evakuací a propylchováním dusíkem, ampule se zataví a ponechá v termostatu 24 hodin při 50 °C. Reakční směs se potom zahustí na vakuové odparce a šestinásobným množstvím ethanolu se vysráží bílý kopolymer (1,37 g, tj. 45,7 % konverze). Po extrakci ethanolom, promytí vodou a vysušení obsahuje 17,39 % J, což odpovídá 51 % hmotnostních (22,55 % molárního) trimethyl(3-maleinimido-4-methylfenyl)amonium jodidu v kopolymeru.

Příklad 2

Stejným způsobem jako v příkladu 1 se polymeruje 1 g trimethyl(3-maleinimido-4-methylfenyl)amonimu jodidu, 2 g methylmethakrylátu a 0,03 g 2,2'-azo-bis-(isobutyronitrilu) v 7 cm³ dimethylformamidu. Získaný kopolymer (1,61 g, tj. 53,7 % konverze) se přesráží ethanolom z chloroformového roztoku. Nalezený obsah 5,67 % J odpovídá 16,63 % hmotnostního (4,51 % molárního) trimethyl(3-maleinimido-4-methylfenyl)amonium jodidu v kopolymeru.

Příklad 3

Stejným způsobem jako v příkladu 1 se polymeruje roztok 0,7 g trimethyl(3-maleinimidofenyl)amonium jodidu o t. t. 199 °C, 2 g akrylonitrilu a 0,03 g 2,2'-azo-bis-(isobutyronitrilu) v 8 cm³ dimethylformamidu. Připravený kopolymer (2,55 g, tj. 94,4 % konverze) obsahuje po extrakci ethanolom 8,22 procenta J, tj. 23,20 % hmotnostního (4,28 procenta molárního) trimethyl(3-maleinimidofenyl)amonium jodidu.

Příklad 4

Stejným způsobem jako v příkladu 1 se polymeruje násada 0,8 g trimethyl(3-maleinimido-4-methylfenyl)amonium jodidu, 0,28 g isobutylenu a 0,03 g 2,2'-azo-bis-(isobutyronitrilu) v 8 cm³ dimethylformamidu. Získá se 0,60 g (65,2 % konverze) alternačního kopolymeru s obsahem 29,63 % J.

Příklad 5

Podle čs. autorského osvědčení č. 176 842 se připraví kopolymer N-(3-dimethylamino-6-methylfenyl)maleinimidu se styrenem obsahující 56,85 % hmotnostního (37,34 % molárního) imidu, jehož limitní viskozitní číslo stanovené při 20 °C v dimethylformamidu má hodnotu 53,0 cm³ g⁻¹. K 0,80 g tohoto kopolymeru v 10 cm³ acetonu se přidá 0,42 gramu methyljodidu a roztok se ponechá stát při pokojové teplotě 24 hodin. Vyloučený produkt (0,90 g) se extrahuje ethanolem. Nalezený obsah 5,35 % N a 15,76 % J odpovídá 46,22 % hmotnostního (22,18 % molárního) trimethyl(3-maleinimido-4-methylfenyl)amonium jodidu, 38,42 % hmotnostního (65,90 % molárního) styrenu a 15,36 % hmotnostního (11,92 % molárního) nezreagovaného imidu v kopolymeru.

Příklad 6

Stejným způsobem jako v příkladu 5 se připraví a kvarternizuje kopolymer s obsahem 39,89 % hmotnostního (21,28 % molárního) N-(3-dimethylaminofenyl)maleinimidu a 60,11 % hmotnostního (78,72 % molárního) methylmethakrylátu, jehož limitní viskozitní číslo v dimethylformamidu při 20 °C je 30,7 cm³ g⁻¹. Z 1 g tohoto kopolymeru v 10 cm³ acetonu se působením 1 g methyljodidu získá po 48 hodinách 1,20 g kvarternizovaného produktu. Podle nalezeného obsahu 3,87 % N a 16,02 % J obsahuje připravený kopolymer po extrakci ethanolem 45,22 procenta hmotnostního (17,28 % molárního) trimethyl(3-maleinimidofenyl)amonium jodidu, 52,50 % hmotnostního (81,09 % molárního) methylmethakrylátu a 2,58 % hmotnostního (1,63 % molárního) nezreagovaného imidu.

Příklad 7

Stejným způsobem jako v příkladu 5 se připraví a kvarternizuje alternační kopolymer N-(3-dimethylamino-6-methylfenyl)maleinimidu s butadienem, jehož limitní viskozitní číslo v dimethylformamidu při 20 °C má hodnotu 19,3 cm³ g⁻¹. Působením 1 g methyljodidu na 0,65 gramu tohoto kopolymeru v 5 cm³ acetonu se za 70 hodin při pokojové teplotě získá 0,80 g produktu, který po extrakci ethanolem obsahuje 6,55 % N a 29,7 % J. Odpovídá alternačnímu kopolymeru

trimethyl(3-maleinimido-4-methylfenyl)amonium jodidu s butadienem.

Příklad 8

Stejným způsobem jako v příkladu 5 se připraví a kvarternizuje alternační kopolymer N-(3-dimethylamino-6-methylfenyl)maleinimidu s isobutylenem, jehož limitní viskozitní číslo v dimethylformamidu při pokojové teplotě je 8,4 cm³ g⁻¹. Z 1 g tohoto kopolymeru se získá působením 1 g methyljodidu za 48 hodin při pokojové teplotě 1,35 gramu kvarternizovaného produktu. Nalezený obsah 6,51 % N a 29,50 % J odpovídá alternačnímu kopolymeru trimethyl(3-maleinimido-4-methylfenyl)amonium jodidu s isobutylenem.

Příklad 9

V 10 cm³ se rozpustí 1 g kopolymeru N-(3-dimethylamino-6-methylfenyl)maleinimidu se styrenem, popsáného v příkladu 5 a k roztoku se přidá 1,10 g ethylbromidu. Reakční směs se ponechá stát tři dny při pokojové teplotě, potom se zahustí do sucha ve vakuové odparce a zbylý kopolymer extrahuje ethanolem. Obsahuje 2,51 % Br a 6,84 % N, což odpovídá 10,69 % hmotnostního (4,98 % molárního) dimethylethyl(3-maleinimido-4-methylfenyl)amonium bromidu, 40,34 % hmotnostního (61,34 % molárního) styrenu a 48,97 % hmotnostního (33,68 % molárního) imidu.

Příklad 10

Na 0,5 g kopolymeru s obsahem 46,22 % hmotnostního (22,18 % molárního) trimethyl(3-maleinimido-4-methylfenyl)amonium jodidu, 38,42 % hmotnostního (65,90 % molárního) styrenu a 15,36 % hmotnostního (11,92 % molárního) N-(3-dimethylamino-6-methylfenyl)maleinimidu, jehož příprava je popsána v příkladu 5, se působí střídavě ve čtyřhodinových intervalech při pokojové teplotě 100 cm³ 0,05 N hydroxidu amonného (NH₄OH) a 100 cm³ 1 N kyseliny chlorovodíkové (HCl). Po trojnásobném opakování tohoto postupu se kopolymer promyje vodou do neutrální reakce. Koncentrace chloridových iontů, zaměněných za ionty jodidové ve výchozím kopolymeru, se stanoví titračně: Kopolymer se ponechá stát 16 hodin ve 100 cm³ 4% neutrálního vodného roztoku dusičnanu sodného (NaOH₃), který se potom titruje 0,01 N chloristanem rtuťnatým [Hg(ClO₄)₂]. Nalezený obsah 1,2 miliekvivalentu g⁻¹ Cl⁻ svědčí o úplném převedení výchozího jodidu na chlorid.

Příklad 11

Stejným způsobem jako v příkladu 10 se provede iontovýměnná reakce s 0,8 g kopo-

lymeru dimethylethyl(3-maleinimido-4-methylfenyl)amonium bromidu, jehož přípravu popisuje příklad 9. Stanovený obsah 0,3 miliekvivalentu g^{-1}Cl^- odpovídá úplnému převedení výchozího bromidu na chlorid.

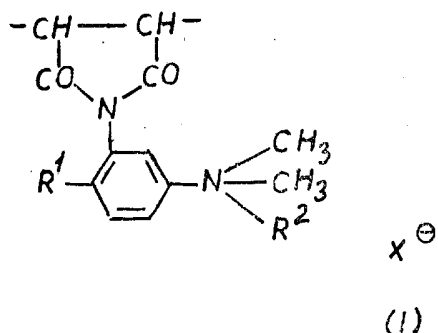
Kopolymery dimethylalkyl(3-maleinimido-aryl)amonium halogenidu mohou najít uplatnění jako iontovýměnné materiály (anexy) a materiály pro selektivně permeační a elektrochemicky aktivní membrány. Lze též očekávat jejich využití jako adhezív, flokulačních, emulzifikačních a disperzních činidel.

Kvarternizované kopolymery N-(3-dime-

thylaminoaryl)maleinimidu obsahující nezreagované terciární aminoskupiny mohou být zesíťovány účinkem peroxidů a halogenovaných sloučenin. Princip zmíněného síťování je objasněn v publikacích: V. Hynková, J. Lokaj, F. Hrabák: Makromol. Chemie 161, 285 (1972); M. Bezděk, V. Hynková, K. Bouchal, F. Hrabák: Europ. Polymer J. 8, 1333 (1972). Vedle kopolymerace dimethylalkyl(3-maleinimidoaryl)amonium halogenidu s ethylenicky nenasycenými sloučeninami v přítomnosti známých síťovadel (divinylbenzenu, glykoldimethakrylátu) představuje tato metoda další možnost k získání trojrozměrných anionaktivních polymerů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

X. Kopolymery dimethylalkyl(3-maleinimido-fenyl)amonium halogenidu obsahující opakující se jednotky obecného vzorce I,



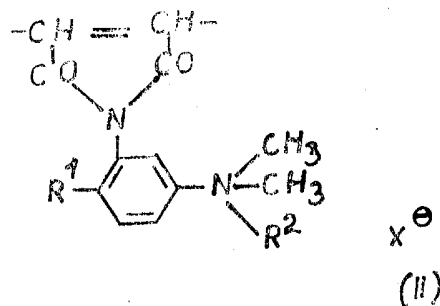
v němž

R^1 je atom vodíku nebo skupina CH_3 ,

R^2 je skupina CH_3 či C_2H_5 a

X znamená atom jodu, bromu nebo chloru, s nenasycenými sloučeninami obsahujícími terminální skupinu $-\text{CY}=\text{CH}_2$, v níž Y je vodík nebo methylová skupina, zvolenými ze souboru zahrnujícího vinylaromatické a akrylové monomery, konjugované dieny a isobutylen, přičemž molární poměr jednotek vzorce I k jednotkám komonomeru je od 1 do 0,01.

2. Způsob výroby kopolymerů podle bodu 1 obsahujících opakující se jednotky obecného vzorce I, kde R^1 má význam uvedený v bodu 1, R^2 je CH_3 a X představuje jod, vyznačený tím, že se na směs monomeru obecného vzorce II,

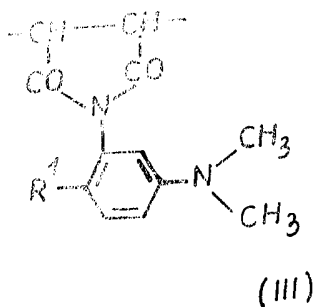


kde

R^1 , R^2 a X mají shora uvedený význam, s nenasycenými sloučeninami obsahujícími terminální skupinu $-\text{CY}=\text{CH}_2$, v níž Y je atom vodíku či skupina CH_3 , zvolenými ze souboru zahrnujícího vinylaromatické monomery, akrylové monomery, konjugované dieny a isobutylen, přičemž molární poměr jednotek II k jednotkám komonomeru je od 1 do 0,01, působí iniciátorem radikálové polymerace při teplotě rozkladu iniciátoru na iniciační polymerační centra.

3. Způsob výroby kopolymerů podle bodu 1, obsahujících jednotky obecného vzorce I, kde R^1 a R^2 mají význam uvedený v bodu 1 a X představuje jod nebo brom, vyznačený tím, že se kopolymery N-(3-dimethylamino-fenyl)maleinimidu obsahující opakující se

jednotky obecného vzorce III,



kde

R^1 má uvedený význam v bodu 1, s nenasycenými sloučeninami obsahujícími koncovou skupinu $-CY=CH_2$, v níž Y má výše uvedený význam, zvolenými ze souboru zahrnujícího vinylaromatické monomery, akry-

lové monomery, konjugované dieny a isobutylene, přičemž molární poměr jednotek III k jednotkám komonometru je od 1 do 0,01, kvarternizují alkylhalogenidy obecného vzorce R^2X , kde R^2 má význam uvedený v bodu 1 a X je atom jodu nebo bromu.

4. Způsob výroby kopolymerů podle bodu 1, obsahujícího opakující se jednotky obecného vzorce I, kde R^1 a R^2 mají význam uvedený v bodu 1 a X představuje chlor, vyznačující se tím, že se na kopolymery charakterizované v bodu 1, kde v obecném vzorci I R^1 a R^2 mají význam uvedený v bodu 1 a X představuje brom nebo jod, působí vodným roztokem hydroxidu amonného, popřípadě hydroxidu sodného, přičemž se nejdříve zamění brom či jod za hydroxylovou skupinu, která se pak vymění účinkem zředěné kyseliny chlorovodíkové za chlor.