



**Patent dodatkowy
do patentu**

Zgłoszono: 17.III.1965 (P 107 966)

Pierwszeństwo: 07.VII.1964 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 15.VII.1969

Kl. 39 c, 18

MKP C 08 g

33/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: dr Hans Schübel, dr Heinz Ratz, dr Gerhard Bier

Właściciel patentu: Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Troisdorf (Niemiecka Republika Federalna)

**Sposób przekształcenia polihydroksymetyleny i związków
makrocząsteczkowych posiadających w przeważającym stopniu
strukturę polihydroksymetyleny w postać rozpuszczalną
w środowisku wodnym**

1

Wiadomo, że polihydroksymetylen ($-\text{CHOH}-$)_n nie rozpuszcza się w żadnym ze znanych i praktycznie stosowanych rozpuszczalników łącznie z dwumetyloformamidem i sulfotlenkiem dwumetylu. Nie wykazuje rozpuszczalności również w rozcieńczonych i stężonych roztworach kwasów mineralnych, w wodnych roztworach rodanków i chlorku litowego oraz w dwuetylenoczteroaminie, który jest dobrym rozpuszczalnikiem dla polialkoholu winylowego, i w odczynniku Schweizera.

Jedynie w gorącym 20%-owym ługu sodowym i w 35%-owym wodnym roztworze wodorotlenku benzylotrójmetyloamoniowego rozpuszcza się 1 do najwyżej 2% wagowych polihydroksymetyleny, zależnie od ciężaru cząsteczkowego użytego polimeru, który jednak natychmiast ulega wytrąceniu, jeżeli roztwór rozcieńczy się wodą lub zneutralizuje (H. C. Haas i N.W. Schuler, J. Polymer Sci. 31, 237 (1958)).

Według nowszych danych polihydroksymetylen rozpuszcza się nieco w stopionym moczniku w temperaturze 140°C, ale również ulega wytrąceniu gdy roztwór ten wprowadzi się do wody (H. L. Marder i C. Schuerch, J. Polymer Sci. 44, 129 (1960); N. D. Field i J. R. Schaefgen, J. Polymer Sci. 58, 533 (1962)).

Nieoczekiwanie stwierdzono, że przez poddanie polihydroksymetyleny reakcji z dwusiarczkiem węgla i substancjami alkalicznymi przeprowadza się

2

go w ksantogeniany, które rozpuszczają się w wodnych roztworach alkali, a przy rozcieńczaniu wodą nie ulegają wytrąceniu. W celu wytwarzania tych rozpuszczalnych pochodnych polihydroksymetyleny poddaje się na przykład najpierw pęcnieniu w 20—50%-wym wodnym roztworze zasady jak wodorotlenek sodowy lub potasowy, wodorotlenek czteroetyloamoniowy, trójmetyloetyloamoniowy, trójmetylobutyloamoniowy, trójbutyloetyloamoniowy, trójmetylo-p-toliloamoniowy, trójmetylobenzyloamoniowy lub tp., w temperaturze pokojowej lub do 40°C przez okres 3—70 godzin, zależnie od ciężaru cząsteczkowego użytego polimeru, po czym nadmiar zasady odwirowuje się i galaretowatą pozostałość zadaje dwusiarczkiem węgla.

Mieszaninę poddaje się reakcji w ciągu 3 do 12 godzin stosując mieszanie mechaniczne, przy czym jej barwa zmienia się poprzez pomarańczowo-czerwona do ciemno-czerwonej. Nadmiar dwusiarczku węgla usuwa się pod próżnią. W przypadku, gdy w reakcji ksantogenowania stosuje się zasadę organiczną, celowym jest otrzymaną galaretowatą masę ksantogenianu doprowadzać do stężenia odpowiedniego w dalszej przeróbce przez rozpuszczenie i rozcieńczenie roztworu alkali. Również w przypadku ksantogenowania przy użyciu roztworów alkali wskazane jest dalsze rozpuszczanie i rozcieńczenie ksantogenianu zawsze wtedy, gdy ilość ługu użyta początkowo w reakcji nie wystarcza do

tego, aby otrzymać roztwór ksantogenu dobry do przeróbki.

Rezultat osiąga się szybciej, gdy polihydroksymetylen traktuje się najpierw dwusiarczkiem węgla w temperaturze pokojowej na przykład w ciągu 2 godzin i dopiero wtedy dodaje zasadę. Następnie reakcję prowadzi się przez dalsze 3 godziny w temperaturze pokojowej stosując mieszanie, usuwa pod próżnią nieprzereagowany dwusiarek węgla i w razie potrzeby, pozostałość zadaje ługiem alkalicznym. Otrzymuje się trwały roztwór ksantogenu, polihydroksymetylen, który można rozcieńczyć wodą.

Taki sam wynik uzyskuje się podając składniki reakcji od początku razem. Wsad złożony z polihydroksymetylen, dwusiarczku węgla i zasady miesza się dokładnie przez na przykład 3 godziny w temperaturze od pokojowej do najwyżej 40°C. Po usunięciu pod próżnią nadmiaru dwusiarczku węgla i wymieszaniu pozostałości z ługiem alkalicznym otrzymuje się roztwór ksantogenu polihydroksymetylen o opisanych własnościach.

Polihydroksymetylen otrzymuje się z reguły przez alkaliczne zmydlenie poliwęglanu winylenu, po czym jak to opisano powyżej, przeprowadza się go w ksantogenian. Stwierdzono, że zmydlenie, ksantogenowanie i przeprowadzenie do roztworu można zrealizować w jednym etapie względnie w pojedynczym szeregu reakcji następujących. Nie trzeba więc uprzednio wyodrębniać polihydroksymetylen. Przez jednoczesne zmydlenie i ksantogenowanie poliwęglanu winylenu jednym z opisanych wariantów sposobu według wynalazku, otrzymuje się roztwory ksantogenianów o własnościach zasadniczo takich samych jak w przypadku roztworów wytwarzanych z polihydroksymetylen.

W sposobie według wynalazku stosuje się z równie dobrym skutkiem produkty wyjściowe zarówno o wysokim, jak i o niskim ciężarze cząsteczkowym. Reakcji poddaje się poliwęglany winylenu o lepkości względnej od 1,6 do 5,4 albo też otrzymane przez ich zmydlenie polihydroksymetyleny. Jako ług alkaliczny stosuje się najkorzystniej około 50%-owy wodny roztwór wodorotlenku potasowego.

W taki sam sposób przeprowadza się w postaci rozpuszczalną także inne polimery, które w przeważającym stopniu, ale nie wyłącznie, posiadają strukturę $(-\text{CHOH}-\text{CHOH}-)_n$. Stosunkowo łatwo dostępne są polimery, które obok struktury $-\text{CHOH}-\text{CHOH}-$ zawierają elementy strukturalne $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-$. Można je wytwarzać przez zmydlenie kopolimeru węglanu winylenu i octanu winylu. Również w tych przypadkach można bezpośrednio kopolimer poddawać przeróbce sposobem według wynalazku. Z roztworów przez traktowanie kwasami, na przykład przez wytrącanie w kwasach można wytwarzać wyroby kształtowe na przykład folie, włókna, powłoki, gąbki itp.

Przykład 1. 10 g polihydroksymetylenu otrzymanego z poliwęglanu winylenu o lepkości względnej 2,4, zadaje się 200 g 50%-owego ługu potasowego i mieszając pozostawia przez 3 godziny w zamkniętym naczyniu, w temperaturze 21°C. Przez odwirowanie usuwa się nadmiar KOH w ilości 80 g.

Następnie spęczniałą pozostałość intensywnie miesza się z 50 g dwusiarczku węgla w ciągu 3 godzin, przy czym polihydroksymetylen przyjmuje postać przezroczystej galaretowatej masy o czerwonej barwie. Nieprzereagowany CS_2 usuwa się pod próżnią, a pozostałość miesza starannie z 50 g KOH, wskutek czego powstaje lepki roztwór, który można poddać przeróbce bezpośrednio, albo też można go dowolnie rozcieńczyć wodą. Przy wprowadzaniu roztworu do rozcieńczonego kwasu siarkowego wytrąca się ponownie niezmienny polihydroksymetylen, co udowodniono analitycznie i spektroskopowo (w podczerwieni).

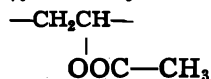
Przykład II. 10 g polihydroksymetylenu otrzymanego z poliwęglanu winylenu o lepkości względnej 5,4 miesza się w zamkniętym naczyniu przez 2 godziny z 50 g dwusiarczku węgla, następnie zadaje 170 g 50%-owego ługu potasowego i dalej kontynuuje mieszanie przez okres 3 godzin. Po usunięciu nadmiaru dwusiarczku węgla otrzymuje się przezroczysty lepki roztwór ksantogenu polihydroksymetylen. Przez wytrącenie w rozcieńczonym kwasie siarkowym otrzymuje się znowu niezmienny polihydroksymetylen.

Przykład III. 10 g polihydroksymetylenu otrzymanego z poliwęglanu winylenu o lepkości względnej 1,6 50 g dwusiarczku węgla i 120 g 50%-owego ługu potasowego intensywnie miesza się w zamkniętym naczyniu w temperaturze 20°C w ciągu 4 godzin. Po tym okresie w mieszaninie reakcyjnej nie stwierdza się obecności stałych składników. Dwusiarek węgla usuwa się, a pozostałą przejrzystą lepka masę można rozcieńczyć do dowolnej lepkości dodatkiem 50%-owego roztworu KOH. Przez wytrącenie przy pomocy rozcieńczonego kwasu siarkowego ponownie otrzymuje się niezmienny polihydroksymetylen.

Przykład IV. 14 g poliwęglanu winylenu o lepkości względnej 3,2, 50 g dwusiarczku węgla i 200 g 50%-owego ługu potasowego ogrzewa się mieszając, w temperaturze 40°C przez 8 godzin. W tym okresie poliwęglan winylenu rozpuszcza się tworząc przezroczysty czerwony roztwór, z którego następnie usuwa się pod próżnią nieprzereagowany dwusiarek węgla. Przy wytrącaniu roztworu w rozcieńczonym kwasie siarkowym powstaje polihydroksymetylen, co udowodniono analitycznie i spektroskopowo w zakresie podczerwieni.

Przykład V. 10 g polihydroksymetylen, otrzymanego z poliwęglanu winylenu o lepkości względnej 2,6, zadaje się 200 g 50%-owego ługu sodowego i mieszając pozostawia przez 70 godzin w zamkniętym naczyniu, w temperaturze 21°C. Przez odwirowanie odzyskuje się 68 g NaOH. Pozostałość miesza się z 50 g dwusiarczku węgla w ciągu 12 godzin aż mieszanina reakcyjna uzyska konsystencję określoną w przykładzie 1. Po usunięciu nadmiaru dwusiarczku węgla pozostałość miesza się ze 100 g 50%-owego roztworu NaOH, wskutek czego powstaje lepki roztwór, z którego przy wytrącaniu rozcieńczonym kwasem siarkowym otrzymuje się znowu niezmienny polihydroksymetylen.

Przykład VI. 10 g kopolimeru, który składa się na przykład 90%-ach z jednostek poliwęglanu winylenu i w 10%-ach z jednostek



i ma lepkość względną 1,65 dokładnie miesza się ze 150 g 50%-owego roztworu potasowego i 50 g dwusiarczku węgla przez 6 godzin w temperaturze 30°C. Po upływie tego czasu w mieszaninie reakcyjnej nie stwierdza się obecności ciał stałych. Niezużyty dwusiarek węgla usuwa się pod próżnią, a pozostałość stanowi zabarwiony na czerwono, lepki roztwór ksantogenu. Przy wytrąceniu tego roztworu kwasem siarkowym powstaje taki sam produkt jak przez zmydlenie powyższego polimeru mieszanego. Posiada on w przeważającym stopniu strukturę polihydroksymetyleny jak to stwierdzono przy pomocy analizy i spektralnie w podczerwieni.

Inne makrocząsteczki o przeważającej strukturze polihydroksymetyleny otrzymuje się na przykład przez zmydlenie przed albo w trakcie przemiany sposobem według wynalazku kopolimerów węglanu winylenu ze związkami winylowymi jak styren, chlorek winylu, chlorek winylidenu, akrylonitryl, metakrylonitryl, akrylany, metakrylany, estry winylowe, etery winylowe lub olefiny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przekształcenia polihydroksymetyleny i związków makrocząsteczkowych, posiadających w przeważającym stopniu strukturę polihydroksymetyleny, w postać rozpuszczalną w środowisku wodnym, **znamienny tym**, że polihydroksymetylen lub/ oraz związki makrocząsteczkowe, posiadające w przeważającym stopniu strukturę polihydroksymetyleny, poddaje się w fazie wodnej reakcji z dwusiarczkiem węgla oraz substancjami zasadowymi i powstały produkt w razie potrzeby traktuje ługiem alkalicznym.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję zasadową stosuje się wodorotlenek potasowy.
3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że przed reakcją z dwusiarczkiem węgla polimer poddaje się spęcznieniu pod działaniem substancji zasadowych.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że polihydroksymetylen lub/ oraz związki makrocząsteczkowe posiadające w przeważającym stopniu strukturę polihydroksymetyleny, wytwarza się podczas reakcji przez alkaliczne zmydlenie węglanów.