



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 137751

(51) Int. Cl.² C 07 C 45/24

(21) Patensøknad nr. 753472

(22) Inngitt 15.10.75

(23) Løpedag 28.06.72

(62) Avdelt fra søknad nr. 2310/72
(Patent nr. 135636)

(41) Alment tilgjengelig fra 02.01.73

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 09.01.78

(30) Prioritet begjært 29.06.71, Frankrike, nr. 71/23793

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte til stabilisering
av vandige formaldehydløsninger.

(71)(73) Søker/Patenthaver SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES C.D.F. CHIMIE,
Tour Aurore-Cedex No. 5,
F-92080 Paris la Défense,
Frankrike.

(72) Oppfinner JEAN CROISIER, Bethune,
PIERRE COUDERC, Aix Noullette,
DANIEL ROUSSEL, Bully-les-Mines,
Frankrike.

(74) Fullmektig A/S Bergen Patentkontor, Bergen.

(56) Anførte publikasjoner BRD patent nr. 1235282, 1235882

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte til stabilisering av vandige formaldehydløsninger.

Telomerisasjon er en reaksjon mellom en telogenforbindelse YZ og flere umettete molekyler som benevnes taksogen, til dannelsen av produkter av formelen $Y(A)_nZ$ hvor A er den bivalente rest i en taksogenenhet, hvori etylendobbelbindingen er åpen. Man anser generelt at når polymerisasjonsreaksjonen for den umettete forbindelse utføres i nærvær av en reaktiv forbindelse (telogenet), er tallet n i den kjemiske formel for det oppnådde produkt relativt lavt.

Det er kjent at konsentrerte vandige formaldehydløsninger ikke er stabile uten spesielle forholdsregler, idet det etter noen timer, i beste fall noen dagers lagring, danner seg en utfelling av uønskete polymerer som gjør løsningene grumset. For å redusere utfellingen er det nødvendig å oppbevare formaldehydløsningene ved relativt høye temperaturer (50 til 60°C). Det oppstår i så fall andre reaksjoner såsom disproporsjonering av formaldehydet i maursyre og metanol, noe som selvsagt ikke er ønskelig.

For å unngå disse ulemper har man lenge søkt etter og funnet forskjellige stabilisatorer for kalde, vandige formaldehydløsninger, for eksempel metanol, urea, melamin etc., men slike produkter har generelt utilstrekkelig stabiliserende virkning.

Nylig har man anbefalt å stabilisere vandige formaldehydløsninger ved tilsetning av polyvinylformal. Uheldigvis er de kjente polymerer av denne type praktisk talt uløselig i vandige formaldehydløsninger, noe som gjør denne fremgangsmåte ineffektiv og anvendelsen upålitelig.

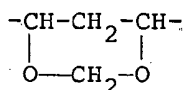
Fra DT-AS 1.235.282 og DT-AS 1.235.882 er det kjent fremgangsmåter til stabilisering av vandige formaldehydløsninger ved tilsetning av podopolymerisater av estere og vinylalkohol eller

137751

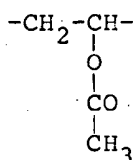
2

polyalkylenoksyder og polyacetalter. Disse podepolymerisater er imidlertid vanskelig å fremstille, og anvendelsen av dem nødvendigvis oppvarming av formaldehydløsningen. Dessuten er deres stabiliseringsvirkning ikke alltid tilfredsstillende.

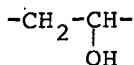
Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kjennetegnes ved at det til løsningene tilsettes fra 0,0005 til 0,05 vektprosent av en telomer, som er fremstilt ved telomerisasjon av vinylacetat med en klorholdig telogenforbindelse, behandling av det dannede produkt med et oksydasjonsmiddel og etterfølgende acetalisering med formaldehyd i nærvær av en mineralsyre, idet telomeren inneholder minst 10 vektprosent 1,3-dioksangrupper med formelen



og 5-25 vektprosent klor, idet kloratomene stort sett er fordelt på de endestilte karbonatomer, mens resten av telomeren stort sett består av acetatgrupper med formelen

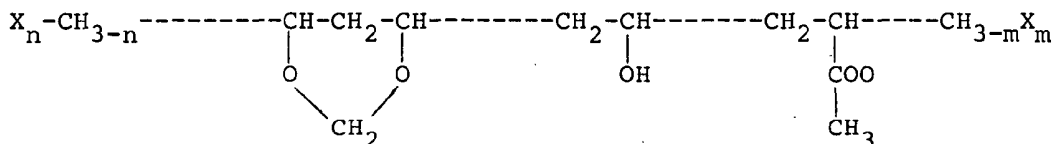


og alkoholgrupper med formelen



idet telomerene har et grenseviskositetstall bestemt i dimetylformamid ved 30°C på 2 - 10 cm³/g.

Disse nye telomerer kan angis med følgende kjemiske formel:



hvor X er et kloratom, og det skal forstås at de forskjellige grupper kan være fordelt på tilfeldig måte og at visse kondensasjoner kan inntreffe, noe som innebærer at summen av prosentandelene for de forskjellige bestanddeler som er angitt ovenfor

(forskjellige grupper og klor) kan være mindre enn 100.

Fremgangsmåten for fremstilling av disse forbindelser er følgende:

Man syntetiserer først en vinylacetat-telomer ved å la vinylacetat reagere med karbontetraklorid i nærvær av en polymerisasjonsinitiator, idet telomerens polymerisasjonsgrad regnes ved å utgå fra innholdet av bundet klor bestemt av forholdet:

$$\overline{DP} = \frac{7100}{43 \times} - \frac{78}{43} \quad x = \% \text{ klor (I)}$$

deretter lar man det oppnådde produkt reagere i løsning med et oksydasjonsmiddel, fortrinnsvis hydrogenperoksyd, hvorved mengden som anvendes er stort sett 1 ekvivalent hydrogenperoksyd pr. 1 ekvivalent klor i produktet,

deretter gjennomfører man en acetalisering av det oppnådde produkt ved å behandle produktet med formaldehyd i nærvær av en mineralsyre,

og deretter oppnår man sluttprodukt ved nøytralisering og utfelling.

Under utførelsen av denne fremgangsmåte er den mest problematiske operasjon å erstatte et visst antall acetatgrupper i vinylacetattelomeren med 1,3-dioksangrupper. Forsøk viser at en kjent acetalisering ved hjelp av formaldehyd, utført i løsning i nærvær av en mineralsyre, ikke leder til det ønskete produkt, men til tjæreaktige produkter som følge av betydelig harpiksdannelse.

For å unngå denne harpiksdannelse tilsettes det samtidig med løsningsmidlet én ekvivalent hydrogenperoksyd pr. klorekvivalent i telomeren man ønsker å behandle. Under disse betingelser muliggjøres acetaliseringen, og sluttproduktene har relativt høyt innhold av 1,3-dioksangrupper, som kan nå opptil 30 til 40%.

I det etterfølgende vil det bli beskrevet tre eksempler på fremstilling av en telomer som kan anvendes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Eksempel 1

Fremstillingen av telomeren ble utført på følgende måte:

I en seks liters ballong som var utstyrt med en rører og en anordning for registrering av temperaturen og var plassert

i et termostatert bad, ble det samtidig tilført:

850 g friskt destillert vinylacetat,

150 g karbontetraklorid,

8,5 g benzoylperoksyd.

Polymerisasjonens varighet var fire timer og tretti minutter under følgende temperaturbetingelser:

a) fra 0 til 30 minutter ble temperaturen i beholderen gradvis hevet fra 20 til 70°C,

b) fra 30 minutter til 3 timer og 30 minutter ble temperaturen holdt på mellom 70 og 75°C,

c) fra 3 timer og 30 minutter til 4 timer og 30 minutter ble temperaturen gradvis hevet til 85°C.

Ved å ta hensyn til disse reaksjonsbetingelser har ikke reaksjonene tendens til å løpe løpsk, og utbyttet ved overføring fra vinylacetat til polyvinylacetat er praktisk talt kvantitativt.

Den oppnådde polymer ble deretter ved 65°C løst i 2964 g iseddik som inneholdt 432 g hydrogenperoksyd. Til denne løsning ble det tilsatt 470 g av en 47 prosentig formaldehydløsning og 60 g konsentrert svovelsyre (98%). Acetaliseringen ble gjennomført ved 75°C. Antallet 1,3-dioksangrupper som ble dannet økte i begynnelsen med reaksjonstiden, og stabiliserte seg deretter i et tidsrom på over 8 timer.

Etter reaksjonen ble det tilsatt 120 g konsentrert ammoniakk, og deretter ble polymeren utfelt ved å helle den endelige løsning i 68 liter vann i nærvær av 136 g soda.

Etter tørking under vakuum og maling ble det oppnådd 500 g av et lyst okerfarget pulver hvis kjemiske og fysiske egenskaper som funksjon av acetaliseringstider er angitt i tabell I.

Disse produkter ble karakterisert ved hjelp av infrarød-spektrografi. Spektrene som vises på den medfølgende tegning viser både nærvær av grupper som er innført ad kjemisk vei og de fundamentale strukturforskjeller som eksisterer mellom disse produkter (II) og en kjent polyvinylformal (I).

Eksempel 2

For å kunne kontrollere polymerisasjonsreaksjonen for vinylacetat er det å foretrekke å tilsette reaksjonsdeltakere sukssesivt.

Teknikken som ble benyttet var følgende:

I en seks liters beholder som var utstyrt med et røreverk,

en anordning for registrering av temperaturen, samt pumpe for tilførsel av reaksjonsdeltakerne og som var plassert i et termostattert bad, ble det tilført 60 cm³ av en blanding som besto av

880 g nylig destillert vinylacetat,

120 g karbontetraklorid,

8,8 g benzoylperoksyd.

Begynnelsetemperaturen i beholderen var 72°C.

Temperaturen ble suksessivt hevet til omtrent 80°C, og deretter ble resten av reaksjonsdeltakerne tilsatt i en mengde på 220 cm³/time. Etter at tilsetningen var avsluttet ble reaksjonen fullført ved å øke temperaturen til 85-86°C.

Den oppnådde telomer ble deretter ved 60°C opptatt i 3026 g iseddik som inneholdt 353 g hydrogenperoksyd i 110 volumdeler.

Acetaliseringen ble gjennomført ved 75°C ved å innføre i løsningen 63 g konsentrert svovelsyre (98%) og 499 g av en 47,4 prosentig vandig formaldehydløsning. Reaksjonsvarigheten ble i dette forsøk fastsatt til 8 timer.

Sluttproduktet ble oppnådd på samme måte som ifølge eksempel 1. Det ble således oppnådd 400 g av et lyst pulver hvis fysiske og kjemiske egenskaper er angitt i tabell II.

Eksempel 3

Teknikken for fremstilling av telomeren var den samme som ifølge eksempel 2. Bare mengdene av reaksjonsdeltakere ble forandret. Denne gang ble det anvendt:

860 g destillert vinylacetat,

95,5 g karbontetraklorid,

8,6 g benzoylperoksyd.

Etter polymerisasjonen ble telomeren behandlet ved 60°C med en blanding som inneholdt 2766 g iseddik og 268 g hydrogenperoksyd.

Det ble i dette eksempel bekreftet at det var mulig å erstatte svovelsyren med saltsyre. Beregnet på de foran angitte vekter av reaksjonsdeltakere var de mengder syre og formaldehyd som skulle tilføres henholdsvis:

156 g HCl (38%) + 469 g HCHO (47,4%) og

59 g H₂SO₄ (98%) + 469 g HCHO (47,4%).

Sluttproduktet fra reaksjonen ble oppnådd ifølge samme teknikk som ifølge eksempel 1 eller på annen kjent måte.

Det ble oppnådd omtrent 450 g av et lyst pulver som etter acetaliseringen hadde de kjemiske og fysiske egenskaper som er

angitt i tabell III.

I de etterfølgende eksempler vil det bli beskrevet anvendelse av telomerene ifølge eksempel 1, 2 og 3 for stabilisering av vandige formaldehydløsninger.

Den teknikk som ble anvendt for å stabilisere de vandige løsninger var følgende:

Først ble stabilisatoren løst i et løsningsmiddel, fortrinnsvis metanol eller metyletylketon for å frembringe en løsning med fra 1 til 5% stabilisator. Denne løsning ble deretter under omrøring og uten andre forsiktighetsregler tilsatt til formaldehydløsningen som skulle stabiliseres.

De fastsatte stabiliseringsbetingelser var følgende:

- a) stabiliseringstemperatur: 22°C
- b) varighet for stabiliseringen: én måned eller mer.

For formaldehydløsninger med innhold på over 44% er dette forsøk tilstrekkelig strengt til å bedømme stabilisatorens effektivitet.

Eksempel 4

Det ble anvendt telomerer fremstilt ifølge eksempel 1. Best resultat ble iaktatt med prøver som ble oppnådd etter acetalisering på mellom 6 og 10 timer.

Stabilisatorprøvene som tilsvarte acetaliseringsvarigheter på ti timer gjorde det mulig å vise at:

- a) 6 ppm var tilstrekkelig for å stabilisere 44 prosentig vandig formaldehyd,
- b) 28 ppm var tilstrekkelig for å stabilisere 45 prosentig vandig formaldehyd,
- c) 50 ppm var tilstrekkelig for å stabilisere 46 prosentig vandig formaldehyd,
- d) 90 ppm var tilstrekkelig for å stabilisere 47 prosentig vandig formaldehyd.

Eksempel 5

Det ble anvendt telomerer ifølge eksempel 2. Ved å benytte den ovenfor beskrevne stabiliseringsteknikk ble det funnet at det var tilstrekkelig med:

- a) 3 ppm for å stabilisere 44 prosentig vandig formaldehyd,
- b) 10 ppm for å stabilisere 45 prosentig vandig formaldehyd,

- c) 25 ppm for å stabilisere 46 prosentig vandig formaldehyd,
- d) 75 ppm for å stabilisere 47 prosentig vandig formaldehyd.

Eksempel 6

Det ble anvendt telomerene ifølge eksempel 3. De forskjellige prøver hadde overfor vandige formaldehydløsninger sterkt stabiliserende virkning. Aktiviteten for produktene var stort sett den samme uavhengig av varigheten av og fremgangsmåten for acetaliseringen (unntatt ved acetaliseringen på 4 timer i nærvær av svovelsyre). Det ble bekreftet ved stabilitetsforsøkene at det var tilstrekkelig med

- a) 3 ppm for å stabilisere en 44 prosentig vandig formaldehydløsning,
- b) 10 ppm for å stabilisere en 45 prosentig vandig formaldehydløsning,
- c) 30 ppm for å stabilisere en 46 prosentig vandig formaldehydløsning,
- d) 85 ppm for å stabilisere en 47 prosentig vandig formaldehydløsning.

Det er viktig å legge merke til at disse produkter gjør det mulig å stabilisere løsninger med høyt formaldehydinnhold ved andre temperaturer enn 22°C, og særlig temperaturer under 22°C.

For eksempel er det tilstrekkelig med 50 ppm av de foregående prøver for å fullstendig stabilisere en 44 prosentig formaldehydløsning i en måned ved 15°C.

En annen meget viktig egenskap for disse produkter skal nevnes: Dersom man feller ut formaldehydløsninger som er stabilisert ifølge den foreliggende oppfinnelse ved å anbringe disse på en temperatur under stabiliseringstemperaturen, oppnår man en utfelling av paraformaldehyd som ikke klumper seg sammen og som lettvisst løser seg igjen ved oppvarming av løsningen til 50-55°C (et fenomen som man ikke har kunnet observere tidligere med andre stabilisatorer).

Løsningen etter gjenopløsning har de samme stabiliserings-egenskaper som den opprinnelige løsning når den oppbevares ved den valgte stabiliseringstemperatur.

TABELL I.

Prøve	% Cl	% vinyl- acetat- grupper	% vinyl- alkohol- grupper	% 1,3- diok- san- grupper	% totalt	% svovel	η cm ³ /g grensevis- kositets- tall	Mn gjennom- snittlig mole- kylvekt bestemt ved hjelp av ebulliometri	Teoretisk DP beregnet ved hjelp av likningen I
Telomer frem- stilt under betingelsen ifølge eksem- pel I.	13,3								11
Telomer etter innvirkning av H ₂ O ₂	11,2						i aceton ved 25°C 3,3		13
Produkt opp- nådd etter 2 timers aceta- lisering	11,5	69	4	15	99,5		i dimetyl- formamid ved 30°C 4,4		
Produkt opp- nådd etter 4 timers aceta- lisering	12,5	57	4	22	95,5		i dimetyl- formamid ved 30°C 4,5	2200	
Produkt opp- nådd etter 6 timers aceta- lisering	13,5	47,5	6	25	92		i dimetyl- formamid ved 30°C 5,4	2300	
Produkt opp- nådd etter 10 timers aceta- lisering	13,5	42	5	30	90,5	<0,1	i dimetyl- formamid ved 30°C 4,6	2350	
Produkt opp- nådd etter 16 timers aceta- lisering	14	33	5	25	77	<0,1	i dimetyl- formamid ved 30°C 6		

TABELL II

Prøve	% Cl	% vinyl- acetat- grupper	% vinyl- alkohol grupper	% 1,3- dioksan- grupper	% svoel	η cm ³ /g grense- viskositets- tall	Teoretisk DP beregnet ved hjelp av lik- ningen I.
Telomer frem- stilt under betingelsene ifølge eksem- pel 2 etter innvirkning av H ₂ O ₂	8					i aceton ved 25°C 4,4	19
Produkt opp- nådd etter 8 timers ace- talisering	10,5	46	5	16,5	<0,1	i dimetylform- amid ved 30°C 7,0	

137751

10

TABELL III

Prøve	% Cl	% vinyl- acetat- grupper	% vinyl- alkohol- grupper	% 1,3-diok- sangrupper	η cm ³ /g grense- viskositetstall	Teoretisk DP beregnet ved hjelp av likningen I.
Telomer frem- stilt under betingelsene ifølge eksem- pel 3 etter innvirkning av H ₂ O ₂	8,5					18
Produkt opp- nådd etter 4 timers aceta- lisering i nær- vær av HCl	10	44	4,5	20	i acetone ved 25°C 3,6 9,3 x)	
Produkt opp- nådd etter 4 timers aceta- lisering i nærvær av H ₂ SO ₄	8	61	4,5	12	7,5 x)	
Produkt opp- nådd etter 8 timers aceta- lisering i nærvær av HCl	9,5	33	4,5	21	7,4 x)	
Produkt opp- nådd etter 8 timers aceta- lisering i nærvær av H ₂ SO ₄	9,5	41	5	19	8,3 x)	
Produkt opp- nådd etter 12 timers aceta- lisering i nær- vær av HCl	10	32,5	3,5	17,5	8,9 x)	

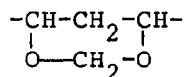
TABELL III (forts.)

Prøve	% Cl	% vinyl- acetat- grupper	% vinyl- alkohol- grupper	% 1,3-diok- sangrupper	η cm ³ /g grense- viskositetstall	Teoretisk DP be- regnet ved hjelp av likningen I.
Produkt opp- nådd etter 12 timers ace- talisering i nærvær av H ₂ SO ₂	8,5	33	4	19	7,5 x)	

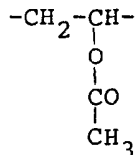
x) i dimetylformamid ved 30°C.

P A T E N T K R A V.

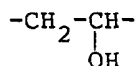
Frengangsmåte til stabilisering av vandige formaldehyd-løsninger, k a r a k t e r i s e r t v e d at det til løsningene tilsettes fra 0,0005 til 0,05 vektsprosent av en telomer, som er fremstilt ved telomerisasjon av vinylacetat med en klorholdig telogenforbindelse, behandling av det dannede produkt med et oksydasjonsmiddel og etterfølgende acetalisering med formaldehyd i nærvær av en mineralsyre, idet telomeren inneholder minst 10 vektsprosent 1,3-dioksangrupper med formelen



og 5-25 vektsprosent klor, idet kloratomene stort sett er fordelt på de endestilte karbonatomer, mens resten av telomeren stort sett består av acetatgrupper med formelen



og alkoholgrupper med formelen



idet telomerene har et grenseviskositetstall bestemt i dimetylformamid ved 30°C på 2 - 10 cm³/g.

137751

