



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.06.72 (P. 156331)

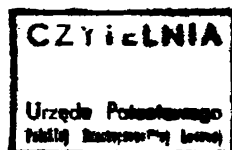
Pierwszeństwo: 29.06.71 (Francja)

Zgłoszenie ogłoszono: 10.05.73

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1977

MKP C08f 27/00

Int. Cl.²
C08F 18/08



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Société Chimique des Charbonnages C.d.F. Chi-
mie, Paryż (Francja)

Sposób otrzymywania nowych telomerów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych telomerów chlorowanych na bazie octanu winylu, które są stosowane do stabilizacji wodnych roztworów formaldehydu.

Nowe telomery wytwarzane sposobem według wynalazku określa wzór 4, w którym X oznacza atom chloru i w którym n i m oznaczają liczby całkowite dające w sumie liczbę 4, przy czym te nowe telomery zawierają co najmniej 10% wagowych grup dioksanowych 1—3 o wzorze 1, od 5 do 25% wagowych chloru, grup octanowych o wzorze 2 i grup alkoholowych o wzorze 3.

W związku o wzorze 4, w którym X jest atomem chloru, inne grupy i atomy chloru mogą być rozłożone w sposób przypadkowy i mogą zająć pewne reakcje kondensacji, co powoduje, że suma procentów różnych części składowych określonych powyżej (różnych grup i chloru) może być niższa od 100.

Nowe telomery według wynalazku mają graniczny wskaźnik lepkości (η cm³/g) zawarty między 2 i około 10, określony w dwumetyloformamidzie w temperaturze 30°C.

Sposób według wynalazku polega na tym, że prowadzi się telomeryzację octanu winylu i czterochlorku węgla w obecności generatora wolnych rodników, takich jak nadtlenek, prowadząc reakcję w temperaturze 20—90°C, przy zastosowaniu czynników takich jak octan winylu i czterochlorek wę-

2

gla w stosunku molowym 10:1, następnie przeprowadza się reakcję w środowisku rozpuszczalnika w temperaturze 50—75°C, otrzymanego w ten sposób telomeru z utleniaczem, w szczególności z wodą utlenioną, której użyta ilość jest dokładnie równa 1 ekwiwalentowi wody utlenionej na 1 ekwiwalent chloru zawartego w polimerze, następnie prowadzi się acetalizację otrzymanego produktu, traktując ten produkt formaldehydem w środowisku kwasu nieorganicznego, a następnie wydziela się produkt końcowy przez zobojętnienie i wytrącanie polimeru w rozpuszczalniku takim jak woda.

W sposobie według wynalazku syntetyzuje się przede wszystkim telomer z octanu winylu prowadząc jednocześnie reakcję octanu winylu i czterochlorku węgla w obecności inicjatora polimeryzacji. Stopień polimeryzacji telomeru oblicza się wychodząc ze średniej ustalonej zawartości chloru w zależności

$$\frac{DP}{X} = \frac{7100}{43X} - \frac{78}{43}$$

X — % chloru

w dalszym ciągu prowadzi się reakcję jak podano wyżej w roztworze otrzymanego produktu z utleniaczem, zwłaszcza z wodą utlenioną, następnie przeprowadza się acetalizację otrzymanego w ten sposób produktu traktując go formaldehydem w środowisku kwasu nieorganicznego, następnie odzyskuje się otrzymany produkt finalny przez neutralizację i wytrącenie.

Najwrażliwsza operacja w sposobie według wynalazku polega na zastąpieniu w telomerze z octanu winylu pewnej liczby grup octanowych przez grupy dioksanu 1—3. Doświadczenie wskazuje, że acetalizacja klasyczna formaldehydem przeprowadzana w roztworze w obecności kwasu nieorganicznego nie prowadzi do produktu pożądanego ale do produktów smolistych, wynikających ze znacznego zżyczenia.

Nieoczekiwanie znaleziono środek umożliwiający uniknięcie tego zżyczenia i co jest istotą sposobu według wynalazku, środek ten polega na wprowadzeniu równocześnie z rozpuszczalnikiem ekwiwalentu wody utlenionej na ekwiwalent chloru ~~oktano~~ w otrzymywanym telomerze.

W tych warunkach acetalizacja jest możliwa powtarzalnie i produkty finalne mają zawartość grupy dioksanowej 1—3 względnie wysoką, mogącą osiągać 30 do 40%.

Nowy produkt otrzymany sposobem według wynalazku szczególnie nadaje się do wykorzystania w stabilizacji wodnych roztworów formaldehydu.

Wiadomo, że bez szczególnych ostrożności stężone roztwory wodne formaldehydu nie są trwałe, ponieważ po kilku godzinach lub po kilku dniach magazynowania wytwarza się osad niepożądanych polimerów, który powoduje zmętnienie tych roztworów. Ażeby ograniczyć wytrącanie się osadu należy przechowywać roztwory formaldehydu we względnie podwyższonych temperaturach (50 do 60°C). Zachodzą również inne reakcje, takie jak dysmutacja formaldehydu na kwas mrówkowy i metanol, co jest oczywiście niepożądane.

Ażeby uniknąć tych niedogodności badano od dłuższego czasu i znaleziono różne stabilizatory zimnych wodnych roztworów formaldehydu, jak na przykład: metanol, mocznik, melamina itd., jednak te produkty mają na ogół niedostateczne działanie stabilizujące.

Ostatnio zalecano stabilizować wodne roztwory formaldehydu przez dodanie poliacetalu winylowego formaldehydu. Niestety znane polimery tego typu są praktycznie nierozpuszczalne w wodnych roztworach formaldehydu, co czyni tę metodę nieskuteczną i jej zastosowanie niepewne.

Stwierdzono, że można stabilizować wodne roztwory formaldehydu i to w takich temperaturach, w jakich te ostatnie są przechowywane, dodając do nich roztwór zawierający nowy produkt otrzymany sposobem według wynalazku; ten nowy produkt jest używany w stosunku od 0,0005% do 0,05% wagowych w odniesieniu do wodnego roztworu formaldehydu.

Poniższe przykłady ilustrują wynalazek.

Przykład I. Syntezę telomeru prowadzi się w następujący sposób: W kolbie sześciolitrowej zaopatrzony w mieszadło i przyrząd rejestrujący temperaturę i umieszczony w łaźni termostatycznej umieszcza się jednocześnie 650 g octanu winylu świeżo destylowanego, 150 g czterochlorku węgla, oraz 8,5 g nadtlenu benzoilu. Czas trwania polimeryzacji wynosi 4 godz. 30 min. w następujących warunkach:

od 0 do 50 min. podnosi się stopniowo temperaturę w reaktorze od 20 do 70°C;

od 30 min. do 3 godz. 30 min. otrzymuje się temperaturę między 70 a 75°C;

od 3 godz. 30 min. do 4 godz. 30 min. podnosi się stopniowo temperaturę aż do 85°C.

5 Gdy przestrzega się tych warunków prowadzenia procesu reakcja nie przebiega zbyt gwałtownie i przemiana octanu winylu w polioctan winylu jest praktycznie ilościowa.

Otrzymany polimer rozpuszcza się w temperaturze 65°C w 2964 g lodowatego kwasu octowego zawierającego 432 g wody utlenionej w 110 objętościach. Do tego roztworu dodaje się 470 g 47% roztworu formaldehydu i 60 g stężonego kwasu siarkowego (98%). Acetalizację prowadzi się w temperaturze 75°C. Ilość tworzonych grup dioksanu 1—3 wzrasta w trakcie trwania reakcji i następnie stabilizuje się dla czasów trwania reakcji dłuższych od 8 godzin.

Po reakcji dodaje się ponownie 120 g stężonego amoniaku i następnie strąca się polimer wlewając roztwór końcowy do 68 litrów wody w obecności 136 g sody.

Po suszeniu pod próżnią i zmieleniu otrzymuje się 500 g proszku koloru żółtej ochry, którego charakterystyki fizyko-chemiczne w funkcji czasu acetalizacji są zebrane w tablicy 1.

Te produkty badano przy pomocy spektrografu podczerwonego. Widma uwidocznione na pojedynczej planszy potwierdzają obecność funkcji wniesionych na drodze chemicznej i wskazują wyraźnie zasadnicze różnice struktur, które istnieją między tymi produktami i klasycznym poliacetalem winylowym formaldehydu.

Przykład II. Przy polimeryzacji octanu winylu korzystnie wprowadza się reagenty stopniowo.

Do reaktora sześciolitrowego wyposażonego w mieszadło, przyrząd do rejestracji temperatury, pompę pozwalającą wprowadzać reagenty i umieszczonego w łaźni termostatowej wprowadza się 60 cm³ mieszaniny utworzonej z 680 g octanu winylu świeżo destylowanego, 120 g czterochlorku węgla i 8,8 g nadtlenu benzoilu.

Początkowo temperatura reaktora wynosi 72°C. Podnosi się ją stopniowo aż dotąd, dopóki nie osiągnie ona około 80°C i wprowadza się następnie resztę mieszaniny reagentów, utrzymując natężenie przepływu 20 cm³/h. Kiedy wprowadzanie reagentów jest zakończone, kończy się reakcję podnosząc temperaturę do 85—86°C.

50 Następnie wydziela się otrzymany telomer w temperaturze 60°C przez wprowadzenie 3026 g lodowatego kwasu octowego zawierającego 353 g wody utlenionej w 110 objętościach.

Acetalizację prowadzi się w temperaturze 75°C przez wprowadzenie do podwyższonego roztworu 63 g stężonego kwasu siarkowego (98%), i 499 g wodnego roztworu formaldehydu o stężeniu 47,4%. Czas trwania reakcji został ustalony dla tej próby na 8 godzin.

60 Produkt końcowy odzyskuje się w ten sposób, jak w przykładzie I. Otrzymuje się w ten sposób 400 g żółtego proszku, którego charakterystyki fizyko-chemiczne są podane w tablicy 2.

Otrzymany produkt jest bardzo dobrym stabilizatorem wodnych roztworów formaldehydu. Tech-

nika stabilizacji i próba kontrolna możliwości stabilizatora są takie same, jak w przykładzie I. W tych warunkach stwierdzono, że wystarczy 3 ppn aby stabilizować wodny roztwór formaldehydu o stężeniu 44%, 10 ppn aby stabilizować wodny roztwór formaldehydu o stężeniu 45%, 25 ppn aby stabilizować wodny roztwór formaldehydu o stężeniu 48%, 75 ppn aby stabilizować wodny roztwór formaldehydu o stężeniu 47%.

Przykład III. Technika otrzymywania telomeru jest taka sama, jak w przykładzie II. Jedynie proporcje używanych reagentów zostały zmodyfikowane.

Tym razem zastosowano 860 g octanu winylu świeżo destylowanego, 95,5 g czterochlorku węgla i 8,6 g nadtlenu benzoilu.

Po polimeryzacji telomer traktuje się w temperaturze 60°C mieszaniną, zawierającą 2766 g lodowatego kwasu octowego i 266 g wody utlenionej na 110 objętości.

Na tym przykładzie sprawdzono, czy jest możliwe zastąpienie kwasu siarkowego kwasem chlorowodorowym. Biorąc pod uwagę masy poprzednich reagentów, ilości kwasu i formaldehydu sprowadzonego są odpowiednio: 156 g HCl (38%) + 469 g HCHO (47,4%) lub 39 g H₂SO₄ (98%) + 469 g HCHO (47,4%).

Końcowy produkt reakcji odzyskuje się według tej samej techniki, jak w przykładzie I lub innymi znanymi środkami.

Otrzymuje się około 450 g żółtego proszku, który w zależności od czasu trwania acetalizacji posiada charakterystyki fizyko-chemiczne opisane w zamieszczonej tablicy 3.

Próbki stosowanych produktów wykazują w zetknięciu z wodnymi roztworami formaldehydu wysoką zdolność stabilizacji. Aktywność tych produktów jest wyraźnie taka sama, niezależnie od czasu trwania i sposobu acetalizacji (oprócz produktu acetalizowanego 4 godziny w obecności kwasu siarkowego). Zgodnie z próbą stabilności sprawdzono, że wystarczy:

3 ppn dla stabilizacji wodnego roztworu formaldehydu o stężeniu 44%, 10 ppn dla stabilizacji wodnego roztworu formaldehydu o stężeniu 45%, 30 ppn dla stabilizacji wodnego roztworu formaldehydu o stężeniu 46%, 85 ppn dla stabilizacji wodnego roztworu formaldehydu o stężeniu 47%.

Należy zauważyć, że te produkty pozwalają sta-

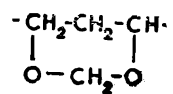
bilizować roztwory formaldehydu o podwyższonym stężeniu w temperaturach różnych od 22°C, a w szczególności niższych od 22°C. Przykładowo wystarczy 50 ppn poprzednich próbek dla całkowitej stabilizacji na okres przeszło 1 miesiąca w temperaturze 44% roztworu formaldehydu.

Należy wskazać inną bardzo ważną właściwość stosowanych produktów: jeśli nastąpi wytrącenie się roztworów formaldehydu stabilizowanych według podanej metody, przy stosowaniu temperatury niższej od temperatury stabilizacji, otrzymuje się osad paraformaldehydu, który nie zestala się w masie i który zanika łatwo podczas ogrzewania roztworu do temperatury 50–55°C (zjawisko, które nie mogło być poprzednio zaobserwowane w przypadku innych stabilizatorów).

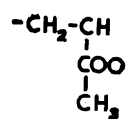
Nowy otrzymany roztwór zachowuje takie same właściwości stabilizacji, jak roztwór ostateczny, gdy jest ona przechowywana w wybranej temperaturze stabilizacji.

Zastrzeżenie patentowe

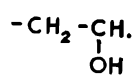
Sposób wytwarzania nowych telomerów o wzorze 4, w którym X oznacza atom chloru i w którym n i m oznaczają liczby całkowite dające w sumie liczbę 4, przy czym te nowe telomery zawierają co najmniej 10% wagowych grup dioksanowych 1–3 o wzorze 1, od 5 do 25% wagowych chloru, grup octanowych o wzorze 2 i grup alkoholowych o wzorze 3, **znamienny tym**, że prowadzi się telomeryzację octanu winylu i czterochlorku węgla w obecności generatora wolnych rodników takich jak nadtlenek, prowadząc reakcję w temperaturze 20–90°C przy zastosowaniu odczynników takich jak octan winylu i czterochlorek węgla w stosunku molowym 10:1, następnie przeprowadza się reakcję, w środowisku rozpuszczalnika w temperaturze 50–75°C otrzymanego w ten sposób telomeru z utleniaczem, w szczególności z wodą utlenioną, której użyta ilość jest dokładnie równa 1 ekwiwalentowi wody utlenionej na 1 ekwiwalent chloru zawartego w polimerze, następnie prowadzi się acetalizację otrzymanego produktu, traktując ten produkt formaldehydem w środowisku kwasu nieorganicznego, a następnie wydziela się produkt końcowy przez zobojętnienie i wytrącenie polimeru w rozpuszczalniku takim jak woda.



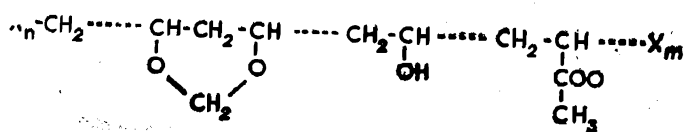
WZÓR 1



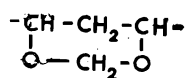
WZÓR 2



WZÓR 3



WZÓR 4



WZÓR 5

