

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57574

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20. X. 1967 (P 123 126)

Pierwszeństwo: 28. X. 1966 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 31. VII. 1969

Kl. 12 o, 23/01

MKP C 07 c

143/08

UKD

Współtwórcy wynalazku: prof. dr Friedrich Wolf, dr Eherhard Taeger,
Reiner KochWłaściciel patentu: VEB Farbenfabrik Wolfen, Wolfen (Niemiecka Re-
publika Demokratyczna)Sposób wytwarzania soli metali alkalicznych kwasu β ,
 β -dwuchloroetanosulfonowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania soli metali alkalicznych kwasu β , β -dwuchloroetanosulfonowego. Sole te posiadają znaczenie jako produkty pośrednie w procesie wytwarzania barwników i otrzymywania soli kwasu β -chlorowinylosulfonowego.

Bezpośrednie wytwarzanie soli kwasu β , β -dwuchloroetanosulfonowego nie było dotychczas znane. Wiadomo jednak, że β -chloroetanosulfonian sodowy powstaje w wyniku reakcji chlorku winylu i wodorosiarczyny sodowej w obecności układów oksydacyjno-redukcyjnych. Dalsza obróbka β -chloroetanosulfonianu sodowego poprzez odszczepienie chlorowodoru daje winylosulfonian sodowy, który wykazuje stosunkowo małą skłonność do homopolimeryzacji.

Celem wynalazku jest otrzymanie związku, analogicznego do β -chloroetanosulfonianu sodowego, który po odszczepieniu chlorowodoru tworzyłby związek nadający się do polimeryzacji i zawierający czynny atom chlorku, wykorzystywany, na przykład przy sieciowaniu.

Stwierdzono, że β , β -dwuchloroetanosulfonian sodowy wytwarza się na skalę techniczną korzystnie na drodze bezpośredniej syntezy, wychodząc z chlorku winylidenu i kwaśnego siarczyny sodowego, przy czym wydajność produktu wynosi 60—85% wydajności teoretycznej, a zanieczyszczenia produktu końcowego solami nieorganicznymi przy użyciu substancji wyjściowych technicznie

2

czystych są minimalne. Podobne wyniki uzyskuje się stosując zamiast kwaśnego siarczyny sodowego inne kwaśne siarczyny metali alkalicznych, na przykład kwaśny siarczyn potasowy lub aminowy.

Według wynalazku kwaśny siarczyn sodowy poddaje się reakcji z chlorkiem winylidenu, w ilościach równoważnikowych, w środowisku wodno-alkoholowym, w obecności katalizatorów utleniająco-redukujących, składających się z substancji utleniających i siarczyny sodowej. Jako alkoholowe składniki rozpuszczalnika stosuje się niższe alkanole alifatyczne, takie jak metanol i etanol, najkorzystniej metanol. Stosunek składników środowiska reakcyjnego wynosi 1 część objętościową wody na 0,5—1,5 części objętościowych alkoholu. Użycie mieszaniny rozpuszczalników umożliwia rozpuszczenie obu składników reakcji, co jest bardzo korzystne, gdyż dzięki temu reakcja przebiega w fazie jednorodnej.

Jako utleniające katalizatory stosuje się chlorki, bromiany, azotyny i azotany metali alkalicznych, jak i mieszaniny tych dwóch ostatnich, dalej nadsiarczan sodowy lub potasowy. Katalizatory te rozpuszcza się w wodzie w ilościach 6—25 g na mol kwaśnego siarczyny sodowego i dodaje podczas trwania reakcji. Stwierdzono, że najlepsze wydajności uzyskuje się stosując chloran sodowy, azotyn sodowy, i nadsiarczan potasowy, przede wszystkim w postaci nasyconych roztworów. Nadsiarczan potasowy stosuje się w po-

staci stałej, ze względu na jego małą rozpuszczalność w wodzie.

Ilość siarczynu sodowego wprowadzonego do roztworu reakcyjnego wynosi 0,06–0,2 mola, a zwłaszcza 0,06–0,1 mola na jeden mol kwaśnego siarczynu sodowego. Reakcję prowadzi się z wyeliminowaniem światła, ażeby nie dopuścić do polimeryzacji chlorku winylidenu, a składniki te wkrapla się do mieszaniny reakcyjnej w sposób ciągły.

Czas trwania reakcji wynosi około 5–7 godzin, przy czym utleniający składnik katalizatora dodaje się w ciągu 3–5 godzin. Reakcję prowadzi się w temperaturze nieco podwyższonej, zwłaszcza w temperaturze 35–45°C. W przypadku stosowania wodno-alkoholowego przesyconego roztworu kwaśnego siarczynu sodowego, wytrąca się podczas reakcji znaczna ilość tworzącego się β , β -dwuchloroetanosulfonianu sodowego, który z łatwością odsącza się pod koniec reakcji.

Przesącz zagęszcza się pod zmniejszonym ciśnieniem do małej objętości, a nie do suchości, ażeby sole nieorganiczne pozostały w roztworze.

Niżej podane przykłady sposobu postępowania wyjaśniają bliżej wynalazek.

Przykład I. Do kolby o czterech szyjkach, zaciemnionej, wyposażonej w mieszałko, dwa wkraplacze (jeden przeznaczony dla chlorku winylidenu, drugi dla roztworu katalizatora) i w chłodnicę zwrotną, zanurzonej w łaźni wodnej, wprowadza się 204 ml nasyconego roztworu technicznie czystego kwaśnego siarczynu sodowego (38% roztwór, zawierający jeden mol = 104 g kwaśnego siarczynu sodowego, 10,4 g (0,083 mola) siarczynu sodowego i 150 ml wody. Następnie, stale mieszając, ogrzewa się do temperatury 30–35°C, przy czym powstaje klarowny roztwór. Zamiast kwaśnego siarczynu sodowego można także dodawać równoważne ilości kwaśnego siarczynu innych metali alkalicznych, na przykład kwaśnego siarczynu potasowego lub amonowego. Z kolei dodaje się 240 ml metanolu i utrzymuje w temperaturze podanej powyżej, przy czym wytrącają się nieznaczne ilości soli.

Następnie dodaje się część roztworu chloranu sodowego (9 g chloranu sodowego w 30 ml wody) oraz wkrapla powoli 98 technicznie czystego chlorku winylidenu (1 mol). Temperaturę podnosi się do 40°C w ten sposób, żeby na chłodnicy było widoczne nieznaczne orosienie. Po upływie 1 godziny, w odstępach czasu wynoszących 15–20 minut, wkrapla się roztwór utleniającego składnika katalizatora. Wkraplanie chlorku winylidenu trwa 5 godzin. Następnie, utrzymując wyżej podaną temperaturę, miesza się nadal w ciągu 2 godzin,

po czym chłodzi się. Część produktu końcowego wytrąca się w postaci białej, krystalicznej masy, którą odsącza się. Przesącz zagęszcza się silnie pod zmniejszonym ciśnieniem. Wytrącony produkt łączy się z pozostałością otrzymaną po odparowaniu przesącza i suszy w czasie 2–3 godzin. Użytkuje się wydajność 135 g = 66,5% wydajności teoretycznej. Otrzymany β , β -dwuchloroetanosulfonian sodowy można przekrystalizować z mieszaniny wody/alkoholu. Produkt rozkłada się w temperaturze 295–300°C. Nie odbarwia roztworu nadmanganianu potasowego.

Przykład II. Postępuje się według sposobu podanego w przykładzie I. Jako katalizator stosuje się 10 g azotynu sodowego, rozpuszczonego w 30 ml wody. Wydajność wynosi 66,7% wydajności teoretycznej.

Przykład III. Postępuje się jak w przypadku przykładu I. Jako utleniający katalizator stosuje się 22,2 g nadsiarczanu potasowego w postaci stałej. Wydajność wynosi 84,3% wydajności teoretycznej. Produkt jest nieco zanieczyszczony siarczanem potasowym.

Przykład IV. Postępuje się jak w przypadku przykładu I. Jako utleniający katalizator stosuje się 6 g bromianu potasowego, rozpuszczonego w 80 ml wody. Wydajność wynosi 44,4% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania soli metali alkalicznych kwasu β , β -dwuchloroetanosulfonowego, **znamienny tym**, że chlorek winylidenu poddaje się reakcji z kwaśnym siarczynem metalu alkalicznego w obecności katalizatorów utleniająco-redukujących, składających się z siarczynu metalu alkalicznego, zwłaszcza siarczynu sodowego oraz składnika utleniającego, zwłaszcza chloranu, bromianu, azotynu lub azotanu metali alkalicznych, albo mieszaniny tych dwóch ostatnich związków, albo też nadsiarczanu sodowego lub potasowego, przy czym stosuje się 0,06–0,2 mola siarczynu metalu alkalicznego i 5–25 g składnika utleniającego na 1 mol kwaśnego siarczynu metalu alkalicznego, a reakcję prowadzi się w środowisku wodno-alkoholowym i bez dostępu światła.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że chlorek winylidenu i utleniający składnik katalizatora dodaje się do mieszaniny reakcyjnej porcjami.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w wodnym roztworze metanolu.