



**NORGE**

**[NO]**

**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 135636**

(51) Int. Cl.<sup>2</sup> C 08 F 218/08, C 08 F 8/28

(21) Patensøknad nr. 2310/72  
(22) Inngitt 28.06.72  
(23) Løpedag 28.06.72

(41) Alment tilgjengelig fra 02.01.73  
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 24.01.77  
(30) Prioritet begjært 29.06.71, Frankrike, nr. 71/23793

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte til fremstilling  
av telomerer.

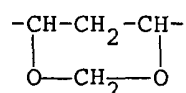
(71)(73) Søker/Patenthaver SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES - C.D.F. CHIMIE,  
F-92 Courbevoie,  
Tour Aurore-Paris Défense,  
Frankrike.

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

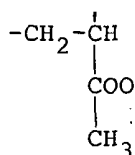
(74) Fullmektig A/S Bergen Patentkontor, Bergen.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

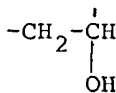
Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av telomerer som omfatter minst 10 vektspersent 1,3-dioksangrupper med formelen



og fra 5 til 25 vektspersent klor, mens resten består av acetatgrupper med formelen



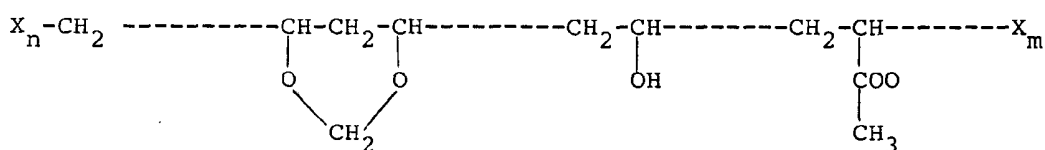
og alkoholgrupper med formelen



og hvor telomerene har et grenseviskositetstall i dimetylformamid ved 30°C på mellom 2 og 10 cm<sup>3</sup>/g.

Telomerisasjon er en reaksjon mellom en telogenforbindelse YZ og flere umettete molekyler som kalles taksogen, til dannelse av produkter av formelen Y(A)<sub>n</sub>Z 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.

Disse telomerer kan angis med følgende kjemiske formel:



hvori X er et kloratom, og det skal forståes at de forskjellige

grupper og kloratomer 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 ifølge oppfinnelsen kjennetegnes ved at det først gjennomføres en telomerisasjon av vinylacetat og karbontetraklorid i nærvær av en forbindelse som frembringer frie radikaler, at den således fremstilte telomer deretter får reagere i løsning med hydrogenperoksyd, hvorved den anvendte mengde er 1 ekvivalent hydrogenperoksyd pr. ekvivalent klor i polymeren, at det deretter gjennomføres acetalisering av det oppnådde produkt ved å behandle dette i mineralsyremiljø med formaldehyd, samt at sluttproduktet deretter frembringes ved hjelp av nøytralisering og utfelling.

Polymerisasjonsgraden for telomeren som dannes ved telomerisasjonen av vinylacetat og karbontetraklorid beregnes ved å utgå fra innholdet bundet klor bestemt av forholdet:

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

Det største problem ved fremgangsmåten er å erstatte et visst antall acetatgrupper i vinylacetattelomeren med 1,3-dioksangrupper. Ved kjent acetalisering med formaldehyd, utført i løsning i nærvær av en mineralsyre oppnås ikke det ønskete produkt, men tjæreaktige produkter som følge av betydelig harpiksdannelse.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen unngås harpiksdannelse ved anvendelsen av hydrogenperoksyd. Under disse betingelser muliggjøres acetaliseringen, og sluttproduktet har et relativt høyt innhold av 1,3-dioksangrupper, som kan nå opp til 30-40%.

Produktet som fremstilles ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er særlig anvendbart for stabilisering av vandige formaldehydløsninger.

De etterfølgende eksempler illustrerer 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 reaksjonen 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 acetaliseringstiden 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).

Man vil se at visse produkter som er fremstilt ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen inneholder tydeligvis andre "radikaler" enn de som er nevnt i tabell I. Dette er særlig tydelig når varigheten av acetaliseringen er relativt lang

(for eksempel 16 timer) hvor summen av tilførte "radikaler" bare utgjør 77 vektspersent av det totale materiale. Selv om man ikke nøyaktig kjenner til hvilke de ikke tilsatte "radikaler" er, kan man med rimelighet sette frem den hypotese at de fremkommer ved intermolekylære kondensasjoner eller forskjellige polymerisasjoner.

Alle disse polymerer er meget gode stabilisatorer for vandige formaldehydløsninger. Imidlertid er de beste resultater registrert med prøver som er oppnådd etter tidsrom for acetalisering på mellom 6 og 10 timer.

#### Eksempel 2

For å kunne kontrollere polymerisasjonsreaksjonen for vinylacetat er det å foretrekke å tilsette reaksjonsdeltakerne suksessivt.

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 termostatert bad, ble det tilført 60 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup>/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 derved oppnådd 400 g av et lyst pulver hvis fysiske og kjemiske egenskaper er angitt i tabell II.

Sluttproduktet viste seg å være en meget god stabilisator for vandige formaldehydløsninger.

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 i 110 volumdeler.

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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%) + 469 g HCHO (47,4%).

Sluttproduktet fra reaksjonen ble oppnådd ifølge samme teknikk som ifølge eksempel 1 eller på vilkårlige andre kjente måter.

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.

Disse forskjellige prøver har overfor vandige formaldehydløsninger sterkt stabiliserende virkning.

TABELL I.

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

125636

TABELL II

| Prøve                                                                                                                           | % Cl | % vinyl-<br>acetat-<br>grupper | % vinyl-<br>alkohol-<br>grupper | % 1,3-<br>dioksan-<br>grupper | %<br>svovel | $\eta$ cm <sup>3</sup> /g grense-<br>viskositets-<br>tall | Teoretisk DP<br>beregnet ved<br>hjelp av lik-<br>ningen I. |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| Telomer frem-<br>stilt under<br>betingelsene<br>ifølge eksem-<br>pel 2 etter<br>innvirkning<br>av H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 8    |                                |                                 |                               |             | i acetone ved<br>25°C 4,4                                 | 19                                                         |
| Produkt opp-<br>nådd etter<br>8 timers ace-<br>talisering                                                                       | 10,5 | 46                             | 5                               | 16,5                          | <0,1        | i dimetylfor-<br>mamid ved<br>30°C 7,0                    |                                                            |

TABELL III

| Prøve                                                                                                                           | % Cl | % vinyl-<br>acetat-<br>grupper | % vinyl-<br>alkohol-<br>grupper | % 1,3-diok-<br>sangrupper | $\eta$ cm <sup>3</sup> /g grense-<br>viskositetstall | Teoretisk Dp be-<br>regnet ved hjelp<br>av likningen I |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Telomer frem-<br>stilt under<br>betingelsene<br>ifølge eksem-<br>pel 3 etter<br>innvirkning<br>av H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 8,5  |                                |                                 |                           | i acetone ved<br>25°C 3,6                            | 18                                                     |
| Produkt opp-<br>nådd etter 4<br>timers aceta-<br>lisering i nær-<br>var av HCl                                                  | 10   | 44                             | 4,5                             | 20                        | 0,3 x)                                               |                                                        |
| Produkt opp-<br>nådd etter 4<br>timers aceta-<br>lisering i<br>nærvar av H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                         | 8    | 61                             | 4,5                             | 12                        | 7,5 x)                                               |                                                        |
| Produkt opp-<br>nådd etter 8<br>timers aceta-<br>lisering i<br>nærvar av HCl                                                    | 9,5  | 33                             | 4,5                             | 21                        | 7,4 x)                                               |                                                        |
| Produkt opp-<br>nådd etter 8<br>timers aceta-<br>lisering i<br>nærvar av H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                         | 9,5  | 41                             | 5                               | 19                        | 8,3 x)                                               |                                                        |

x) i dimetylformamid ved 30°C.

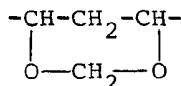
| Prøve                                                                                                     | % Cl | % vinyl-<br>acetat-<br>grupper | % vinyl-<br>alkohol-<br>grupper | % 1,3-diok-<br>sangrupper | $\eta$ cm <sup>3</sup> /g grense-<br>viskositetstall | Teoretisk DP be-<br>regnet ved hjelp<br>av likning I |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| Produkt opp-<br>nådd etter 12<br>timers aceta-<br>lisering i<br>nærvær av HCl                             | 10   | 32,5                           | 3,5                             | 17,5                      | 8,9 x)                                               |                                                      |
| Produkt opp-<br>nådd etter<br>12 timers<br>acetalisering<br>i nærvær av<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 8,5  | 33                             | 4                               | 19                        | 7,5 x)                                               |                                                      |

x) i dimetylformamid ved 30°C.

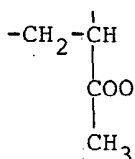
135636

P A T E N T K R A V.

1. Fremgangsmåte for fremstilling av telomerer som omfatter minst 10 vektsprosent 1,3-dioksangrupper med formelen



og fra 5 til 25 vektsprosent klor, mens resten består av acetatgrupper med formelen

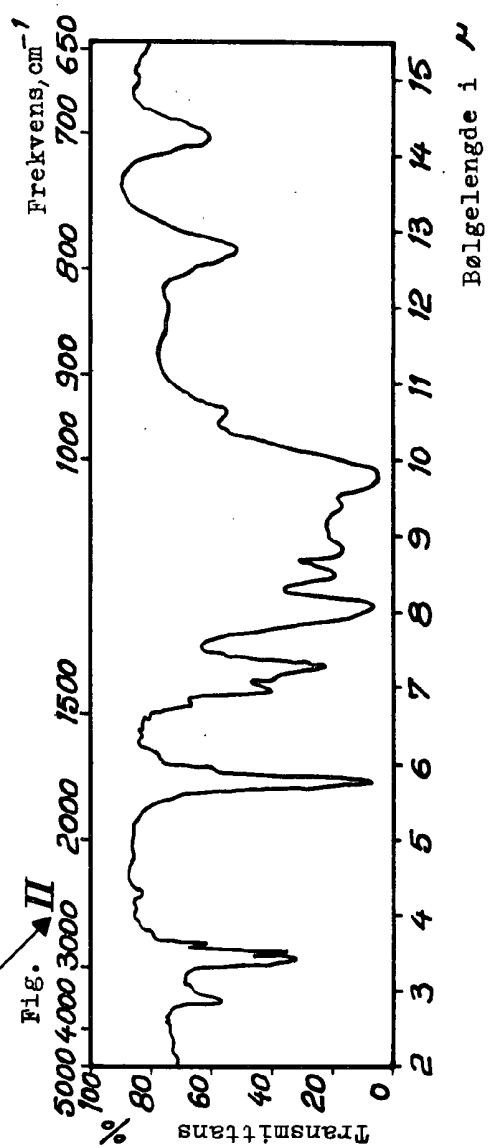
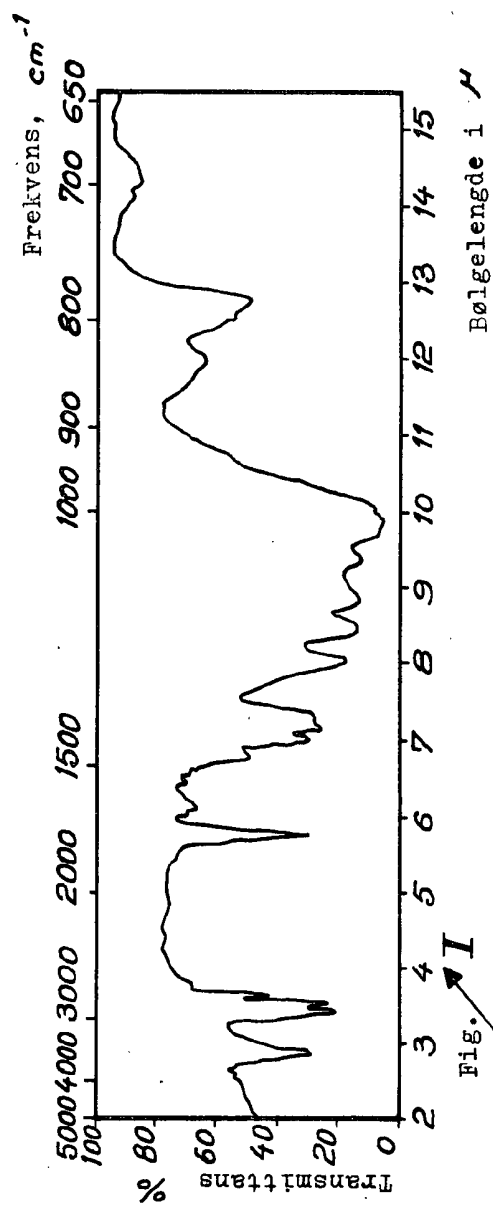


og alkoholgrupper med formelen

$$\begin{array}{c} \text{-CH}_2\text{-CH} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$$

og hvor telomerene har et grenseviskositetstall i dimetylformamid ved 30°C på mellom 2 og 10 cm<sup>3</sup>/g, k a r a k t e r i - s e r t v e d at det først gjennomføres en telomerisasjon av vinylacetat og karbontetraklorid i nærvær av en forbindelse som frembringer frie radikaler, at den således fremstilte telomer deretter får reagere i løsning med hydrogenperoksyd, hvorved den anvendte mengde er 1 ekvivalent hydrogenperoksyd pr. ekvivalent klor i polymeren, at det deretter gjennomføres acetalisering av det oppnådde produkt ved å behandle dette i mineral-syremiljø med formaldehyd, samt at sluttproduktet deretter frembringes ved hjelp av nøytralisering og utfelling.

2. Fremgangsmåte i samsvar med krav 1, k a r a k t e r i - s e r t v e d at telomerisasjonen av vinylacetat gjennomføres ved en temperatur på mellom 20 og 90°C og tilsetningen av hydrogenperoksyd til den således fremstilte telomer gjennomføres ved en temperatur på mellom 50 og 75°C i iseddik, mens acetaliseringen gjennomføres ved en temperatur på mellom 60 og 80°C i nærvær av en mineralsyre såsom svovelsyre og salpetersyre.



135636