



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 16.VIII.1965 (P 110 488)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10.XI.1967

Kl.

120, 2/01

~~221, 1/01~~

120, 2/01

MKP C-09 f

CO7c 23/18

UKD

Twórca wynalazku: dr inż. Ryszard Tadeusz Sikorski

Właściciel patentu: Politechnika Wrocławska (Katedra Technologii Two-
rzyw Sztucznych), Wrocław (Polska)

Sposób otrzymywania chlorowanej kalafonii i chlorowanych estrów kalafonii

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania chlorowanej kalafonii i chlorowanych estrów kalafonii, mających zastosowanie do otrzymywania zwłaszcza spoiw powłokowych i klejowych.

Według dotychczas znanych sposobów otrzymuje się chlorowaną kalafonię przez działanie gazowego chloru lub fosgenu, często w obecności czterochloru węgla, III rzędowych amin lub wodnych roztworów alkaliów. Przeprowadzane w takich warunkach chlorowanie odznacza się stosunkowo dużym zużyciem czynnika chlorującego na reakcje uboczne oraz przebiegiem, który niekorzystnie wpływa na właściwości końcowego produktu chlorowania. Ten niekorzystny wpływ polega na stosunkowo znacznym pociemnieniu produktu chlorowania oraz jego degradacji, a otrzymanie produktu o dużej zawartości chloru możliwe jest jedynie przy osiągnięciu małych wydajności procesu. Otrzymane produkty nie odznaczają się dobrą stabilnością, gdyż pod działaniem czynników agresywnych lub w podwyższonej temperaturze chlor uwalnia się w postaci chlorowodoru, lub chloru rodnikowego. Ponadto występowanie w produktach chlorowania nie zablockowanych wiązań podwójnych również sprzyja nietrwałości polimeru w trakcie jego eksploatacji. Otrzymywana dotychczas znanymi sposobami chlorowana kalafonia ze względu na występowanie w niej wolnej grupy karboksylowej nie może

2 być użyta bezpośrednio do wielu celów, co stanowi jej dodatkową wadę. Dotychczasowe sposoby otrzymywania nie przewidują jednak innych rozwiązań, pozostawiając jedynie ewentualność zablockowywania wolnej grupy karboksylowej dopiero po chlorowaniu, jednakże operacja ta jest mało celowa ze względu na przebieganie reakcji w temperaturach przewyższających termiczną stabilność produktu chlorowania kalafonii. Dalszą wadą dotychczas znanych sposobów otrzymywania chlorowanej kalafonii jest stosunkowo duża toksyczność środków chlorowania, zwłaszcza fosgenu.

15 Celem wynalazku jest sposób otrzymywania chlorowanej kalafonii i chlorowanych estrów kalafonii pozbawiony wad dotychczas znanych sposobów.

20 Cel ten został osiągnięty przez rozpuszczenie kalafonii lub estrów kalafonii takich jak ester etylowy, glicerynowy, a zwłaszcza pentaerytrytowo-glicerynowy w rozpuszczalnikach organicznych takich jak benzen dla kalafonii a czterochlorek węgla dla estrów w ilości do 10% wagowych dla kalafonii i do 80% wagowych dla estrów w stosunku do rozpuszczalnika, ogrzanie do temperatury ok. 75°C, dodanie inicjatora rodnikotwórczego w postaci nadtlenu benzoilu dla kalafonii a wodorotlenku kumenu dla estrów kalafonii w ilości około 0,01 mola na mol substancji chloro-
25 wanej, wkroplenie w nadmiarze środka chlorującego w postaci chlorku siarczyny i mieszanie

aż do uzyskania produktu końcowego.

Zasadniczą korzyścią techniczną wynikającą ze stosowania sposobu według wynalazku jest to, że proces chlorowania przebiega bez zużywania środka chlorującego na reakcje uboczne a warunki chlorowania zapewniają uniknięcie daleko posuniętej destrukcji produktów chlorowania, w rezultacie czego uzyskuje się produkt chlorowania ze stosunkowo dużą wydajnością, wynoszącą 95—98% wagowych. Wskutek zablokowania wiązań podwójnych przez atomy chloru otrzymane produkty chlorowania są odporne na działanie czynników agresywnych i starzejących, są niepalne, odporne na działanie bakterii, dzięki czemu nadają się do zastosowania na wyroby lakierowe i klejowe, przeznaczone zwłaszcza do użytkowania w strefie klimatu tropikalnego.

Wynalazek zostanie bliżej objaśniony na przykładach jego wykonania.

Przykład I. 100 g kalafonii rozpuszcza się w 900 g czystego benzenu. Otrzymany roztwór wlewa się do czteroszylnej kolby kulistej o pojemności 3 litrów, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, uszczelnienie hydrauliczne, dwunasto-kulkową chłodnicę zwrotną, termometr do 120°C, oraz wkraplacz o pojemności około 0,5 litra. Kolbę ogrzewa się na łaźni wodnej do 75°C, mieszając jej zawartość mieszadłem z szybkością około 60 obr/min. wsypuje się do kolby około 0,5 g nadtlenu benzoilu. Następnie stopniowo, aby uniknąć niebezpiecznych przegrzań, wkrapla się około 400 g chlorku siarczowego. Po wkropleniu całej porcji chlorku siarczowego, reakcję prowadzi się jeszcze przez około 6 godzin aż do zablokowania wiązań podwójnych co sprawdza się na drodze analitycznej w pobranej próbce. Następnie oddestylowuje się z mieszaniny nadmiar nieprereagowanego chlorku siarczowego, a pozostały w kolbie roztwór wylewa się stopniowo na powierzchnię wrzącej wody, w celu wytrącenia produktu chlorowania. Wytrącony produkt zbiera się z wody, przemycza kilkakrotnie wodą do zniknu

odczynu kwaśnego w przesoczku i następnie suszy na powietrzu.

Przykład II. 200 g estru pentaerytrylowo-glicerynowego kalafonii rozpuszcza się w 800 g czystego czterochlorku węgla, wodoronadtlenku kumenu i wlewa do czteroszylnej kolby kulistej o pojemności 3 litrów, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, uszczelnienie hydrauliczne, dwunasto-kulkową chłodnicę zwrotną, termometr do 120°C oraz wkraplacz o pojemności 1 litra. Kolbę ogrzewa się na łaźni wodnej do około 65°C mieszając z szybkością około 60 obr/min. wsypuje się do kolby 0,4 g wodorotlenku kumenu. Następnie stopniowo wkrapla się 600 g chlorku siarczowego. Po wkropleniu całej porcji chlorku siarczowego reakcję prowadzi się przez dalsze 4 godziny aż do zablokowania wiązań podwójnych co sprawdza się na drodze analitycznej w pobranej próbce. Następnie roztwór wylewa się stopniowo na powierzchnię wrzącej wody, oddziela przez filtrację produkt chlorowania, rozdrabnia i suszy na powietrzu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania chlorowanej kalafonii i chlorowanych estrów kalafonii, **znamienny tym**, że kalafonię lub estry kalafonii rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych takich jak benzen dla kalafonii a czterochlorek węgla dla estrów w ilości do 10% wagowych dla kalafonii i do 80% wagowych dla estrów w stosunku do rozpuszczalnika, następnie ogrzewa się do temperatury około 75°C, dodaje się około 0,01 mola inicjatora rodnikotwórczego, najlepiej nadtlenu benzoilu dla kalafonii a wodorotlenku kumenu dla estrów kalafonii, na mól substancji chlorowanej i wkrapla się w czterokrotnym nadmiarze środek chlorujący w postaci chlorku siarczowego oraz reakcję prowadzi się aż do zablokowania wiązań podwójnych a produkt końcowy wytrąca się z roztworu jednym ze znanych sposobów, oddziela od roztworu i suszy.