



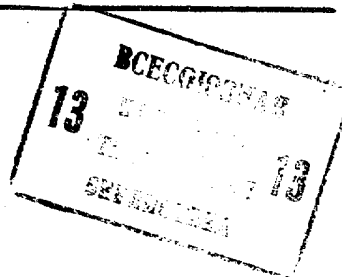
СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1209035** **A**

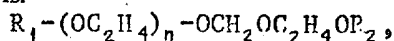
(51) 4 C 08 G 65/32

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

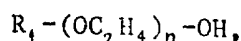


- (21) 3211174/05  
(62) 2747452/05  
(22) 04.12.80  
(23) 21.03.79  
(31) Р 2812443,8  
(32) 22.03.78  
(33) DE  
(46) 30.01.86. Бюл. № 4  
(71) Хехст АГ (DE)  
(72) Рольф Клебер и Зигфрид Вилленштайн (DE)  
(53) 678.644'142-9.02(088.8)  
(56) Патент США № 3997450, кл. 252-8,7, опублик. 1976.  
(54) (57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СМЕШАННЫХ ФОРМАЛЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ общей формулы

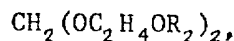


где  $R_1$  -  $C_8-C_{22}$ -алкил, олеил;  
 $R_2$  -  $C_1-C_4$ -алкил;  
 $n$  - 3-15,

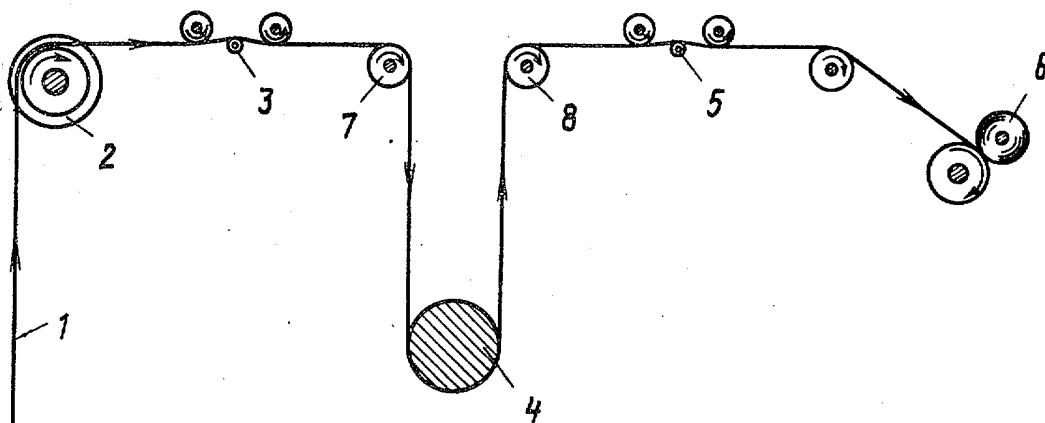
з а к л ю ч а ю щ и й с я в том,  
что 0,35-1,0 моль оксиэтилатов жир-  
ного спирта общей формулы



где  $R_1$  и  $n$  имеют указанные значе-  
ния, подвергают взаимодействию с  
0,88-2,5 моль ди-(алкилгликоль)-фор-  
малами общей формулы



где  $R_2$  имеет указанное значение  
в массе при 150-160°C в присутствии  
0,3-0,5 мас.% от смеси реагентов  
серной кислоты или смеси хлористого  
цинка с фосфиновой кислотой при их  
массовом соотношении 1:1 - 2:1 в  
качестве катализатора с последующим  
охлаждением реакционной массы до  
70-100°C, нейтрализацией катализато-  
ра едким натром, отгонкой из реак-  
ционной массы непрореагировавших ди-  
-(алкилгликоль)-формалей при 100-  
160°C под вакуумом 15-20 мбар и отде-  
лением целевого продукта от образовав-  
шихся при нейтрализации солей филь-  
трацией.



(19) **SU** (11) **1209035** **A**

Изобретение относится к получению смесанных формалей полиэтиленгликоля общей формулы  $R_1-(OC_2H_4)_n-OCH_2OC_2H_4OR_2$ , где  $R_1 - C_8-C_{22}$ -алкил, олеил;  $R_2 - C_4-C_4$ -алкил,  $n = 3-15$ , и может быть использовано в химической промышленности, а формали для отделки волокон.

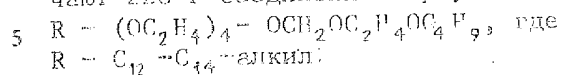
**Пример 1.** В круглодонную колбу емкостью 2 л, снабженную термометром и аппаратурой для удаления из цикла процесса, помещают 446 г (1 моль) продукта взаимодействия 1 моль жирного спирта  $C_{12}-C_{14}$  с 5 моль этиленоксида, 410 г (2,5 моль) ди-(метилгликоль)-формаль и 3 г концентрированной серной кислоты и перемешивают в течение примерно 6 ч при  $150^\circ C$ . Одновременно пропускают очень слабый ток азота. Охлаждают до  $90^\circ C$  и полученные в реакционной смеси кислые частицы катализатора нейтрализуют порошкообразный  $NaOH$ .

Затем избыточный ди-(метилгликоль)-формаль и образовавшийся метилгликоль отгоняют при  $100^\circ C$  и вакууме 15 мбар. Целевой продукт в виде остатка после перегонки путем фильтрации освобождается от содержащихся в нем солей. Получают 510 г (96% от теории) соединения формулы  $R-(OC_2H_4)_5-OCH_2OC_2H_4OCH_3$ , причем  $R$  представляет собой смесь  $C_{12}-C_{14}$ -алкильных групп, которые имеются в кокосовой жирной кислоте. Остаточное гидроксильное число составляет 15. Продукт при  $20^\circ C$  представляет собой светлую жидкость, которая легко растворяется в холодной воде.

**Пример 2.** В пол-литровую колбу с мешалкой, снабженную термометром, закладывают совместно 193 г (0,5 моль) продукта реакции между 1 моль жирного спирта с 12-14 атомами углерода с 4 моль этиленоксида, 273 г (1,1 моль) ди-(бутилгликоль)-формаль и 1 г хлорида цинка, 8,2 г параформальдегида (0,25 моль), а также 1 г  $H_3PO_2$  при  $150^\circ C$  перемешивают в течение 3 ч. Одновременно над поверхностью пропускают очень слабый поток азота.

После охлаждения до  $70^\circ C$  нейтрализуют содержащиеся в реакционной смеси катализаторы порошком едкого натра. Избыточный ди-(бутилгликоль)-формаль отгоняют под вакуумом 20 мбар при  $160^\circ C$ .

Остающийся после отгонки на дне конечный продукт фильтрацией освобождают от содержания солей. Получают 228 г соединения формулы



Гидроксильное число остатка составляет 22, что соответствует 86%-ной степени превращения. При  $20^\circ C$  продукт в виде желто-коричневой жидкости.

**Пример 3.** В 2-литровую колбу, снабженную мешалкой и термометром, помещают 460 г (0,5 моль) продукта реакции 1 моль олеилового спирта с 15 моль окиси этилена, 211 г (1,1 моль) ди-(этилгликоль)-формаль, 8,5 г параформальдегида, 1,35 г хлористого цинка и 1,35 г  $H_3PO_2$  и перемешивают при  $150^\circ C$  6 ч. Охлаждают до  $100^\circ C$  и содержащуюся в реакционной смеси кислотную долю катализатора нейтрализуют порошкообразной гидроокисью натрия.

Затем избыток ди-(этилгликоль)-формаль и образовавшийся этилгликоль при  $100^\circ C$  отгоняют под вакуумом 15 мбар. Целевой продукт в виде остатка после перегонки освобождают от содержащихся в нем солей. Получают 490 г (96% от теории) соединения формулы  $R-(OC_2H_4)_5-OCH_2OC_2H_4OC_2H_5$ , где  $R$  - олеил ( $C_{18}$ -алкенил). Продукт при  $20^\circ C$  представляет собой светлую жидкость, легко растворимую в холодной воде.

**Пример 4.** В 1-литровую колбу с мешалкой, оборудованной термометром, загружают 350 г (0,64 моль) продукта реакции 1 моль жирного спирта  $C_{12}-C_{14}$  с 8 моль этиленоксида, 262 г (1,6 моль) ди-(метилгликоль)-формаль, 2,4 г хлорида цинка и 1,2 г  $H_3PO_2$  и перемешивают при  $150^\circ C$  в течение 6 ч. Одновременно над поверхностью пропускают слабый поток азота. После охлаждения до  $70^\circ C$  производят нейтрализацию и затем отгонку избыточного ди-(метилгликоль)-формаль при  $160^\circ C$  под вакуумом. После фильтрации конечного продукта получают 375 г желтоватой жидкости малой вязкости при  $20^\circ C$ , которая соответствует формуле  $R-(OC_2H_4)_8-OCH_2OC_2H_4OCH_3$ , где  $R - C_{12}-C_{14}$ -алкил.

Остаточное гидроксильное число составляет 19, что соответствует 81%-ной степени превращения, 1%-ный

водный раствор имеет точку помутнения 55°C.

**Пример 5.** В пол-литровую колбу с мешалкой одновременно загружают 270 г (1 моль) продукта реакции 1 моль жирного спирта  $C_8$  с 3 моль этиленоксида, 360 г (2,2 моль) ди-(метилгликоль)-формаль и 1,2 г хлорида цинка; 16,5 г параформальдегида (0,5 моль), а также 1,2 г  $H_3PO_2$  при 160°C и перемешивают в течение 3 ч. Одновременно над поверхностью пропускают очень слабый поток азота.

После охлаждения до 70°C содержащиеся в реакционной смеси составляющие катализатора нейтрализуют порошком едкого натра. Затем избыточный ди-(метилгликоль)-формаль отгоняют под вакуумом 20 мбар при 160°C.

Остающийся на дне после отгонки конечный продукт фильтрацией освобождается от содержащихся солей. Получают 340 г соединения формулы  $C_8H_{17}-(OC_2H_4)_3-OSCH_2OC_2H_4OSCH_3$ .

**Пример 6.** В полулитровую колбу, оборудованную мешалкой и термометром, загружают 308 г (0,4 моль) продукта реакции 1 моль жирного спирта  $C_{15}$  с 12 моль окиси этилена, 164 г (1 моль) ди-(метилгликоль)-формаль и 1 г хлорида цинка, 6,6 г параформальдегида (0,25 моль), а также 1 г  $H_3PO_2$  и при 150°C перемешивают примерно 3 ч. Одновременно над поверхностью пропускают очень слабый поток азота.

После охлаждения до 70°C нейтрализуют содержащиеся в реакционной смеси компоненты катализатора с помощью порошка едкого натра. Затем избыточный ди-(метилгликоль)-формаль отгоняют при 160°C под вакуумом 15 мбар. Остающийся в осадке конечный продукт фильтрацией освобождается от содержащихся солей. Получают 326 г соединения формулы  $C_{16}H_{33}-(OC_2H_4)_2-OSCH_2OC_2H_4OSCH_3$ .

**Пример 7.** В пол-литровой колбе, снабженной мешалкой и термометром, одновременно помещают 336 г (0,35 моль) продукта реакции 1 моль жирного спирта  $C_{20}-C_{22}$  с 15 моль этиленоксида, 144 г (0,88 моль) ди-(метилгликоль)-формаль и 0,95 г хлорида цинка, 5,8 г параформальдегида, а также 0,95 г  $H_3PO_2$ , перемешивают при 150°C в течение 3 ч. Одновремен-

но пропускают очень слабый поток азота.

После охлаждения до 70°C содержащиеся в реакционной смеси составляющие катализатора нейтрализуют порошком едкого натра. Затем избыточный ди-(метилгликоль)-формаль отгоняют при 160°C под вакуумом 20 мбар. Остающийся в колбе после отгонки конечный продукт фильтрацией освобождается от содержащихся солей. Получают 350 г соединения формулы  $R-(OC_2H_4)_{15}-OSCH_2OC_2H_4OSCH_3$ , где  $R-C_{20}-C_{22}$ -алкил.

Условия получения смешанных формалей по примерам 1-7 сведены в таблицу.

**Пример 8.** Отделка волокон.

Полученные согласно указанным примерам смешанные формали наносят из водного раствора концентрации 0,7-1,0 вес.% на мононить из полиамида-6 и ее трение скольжения (трение нить-металл) после высушивания определяют следующим образом (см. чертеж).

Мононить 1 идет от нитеподачи через нитенатяжное устройство 2, создающее постоянное натяжение 50 гс, к первой измерительной головке 3 и оттуда через фрикционный элемент 4 из твердохромированной нержавеющей стали к второй измерительной головке 5 и отсюда мононить направляют к нитеприемному органу 6.

Динамический коэффициент трения  $f$  получают из натяжения нити  $t_1$  (перед фрикционным элементом 4) и  $t_2$  (после фрикционного элемента 4) соответственно уравнению

$$f = \frac{1}{\alpha} (l_{nt_2} - l_{nt_1}).$$

где  $\alpha$  - угол охвата, который устанавливают с помощью нитеводителя 7 и 8 равным 180°C. Указанное значение для динамического трения (трение нить-металл) представляет собой среднее значение из замеренных значений при быстрой съемке 25 и 100 м/мин.

Полученные значения динамического коэффициента трения ( $f$ ) составляют соответственно для смешанных формалей по примерам: 1 - 0,205-0,270; 2 - 0,210-0,280; 4 - 0,225-0,280.

Коэффициент трения для мононити, отделанной известным смешанным форма-

лем по прототипу формулы  $C_{12}-C_{14}-$   
 $(OCH_2H_4)_5 - OCH_2C_4H_9$  составляет  
 0,240-0,310, т.е. значительно выше.

Как видно из примеров, предлагае-  
 мые смешанные формали более эффектив-  
 ны для отделки, чем известные.

| При-<br>мер | Исходные реагенты                |    |                          |                |                         | Темпе-<br>ратура<br>реак-<br>ции,<br>°C | Катализатор                    |                                 |                                                | Тем-<br>пера-<br>тура<br>ох-<br>лажде<br>ния,<br>°C | Тем-<br>пера-<br>тура<br>от-<br>гон-<br>ки,<br>°C | Ва-<br>ку-<br>ум,<br>мбар |
|-------------|----------------------------------|----|--------------------------|----------------|-------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------|
|             | Оксалат спирта                   |    |                          | Формаль        |                         |                                         | При-<br>рода                   | Коли-<br>чест-<br>во,<br>мас. % | Соот-<br>ноше-<br>ние<br>компо-<br>нен-<br>тов |                                                     |                                                   |                           |
|             | R <sub>1</sub>                   | n  | Коли-<br>чество,<br>моль | R <sub>2</sub> | Коли-<br>чество<br>моль |                                         |                                |                                 |                                                |                                                     |                                                   |                           |
| 1           | C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> | 5  | 1,0                      | C <sub>1</sub> | 2,5                     | 150                                     | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0,3                             | -                                              | 90                                                  | 100                                               | 15                        |
| 2           | "                                | 4  | 0,5                      | C <sub>4</sub> | 1,1                     | "                                       | ZnCl <sub>2</sub>              | 0,4                             | 1:1                                            | 70                                                  | 160                                               | 20                        |
| 3           | Олеил                            | 15 | "                        | C <sub>2</sub> | "                       | "                                       | H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> | "                               | "                                              | 100                                                 | 100                                               | 15                        |
| 4           | C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> | 8  | 0,64                     | C <sub>1</sub> | 1,6                     | "                                       | "                              | 0,5                             | 2:1                                            | 70                                                  | 160                                               | -                         |
| 5           | C <sub>8</sub>                   | 3  | 1                        | C <sub>1</sub> | 2,2                     | 160                                     | "                              | 0,4                             | 1:1                                            | "                                                   | "                                                 | 20                        |
| 6           | C <sub>16</sub>                  | 12 | 0,4                      | C <sub>1</sub> | 1,0                     | 150                                     | "                              | "                               | "                                              | "                                                   | "                                                 | 15                        |
| 7           | C <sub>20</sub> -C <sub>22</sub> | 15 | 0,35                     | C <sub>1</sub> | 0,88                    | "                                       | "                              | "                               | "                                              | "                                                   | "                                                 | 20                        |

Составитель А. Горячев

Редактор М. Недолуженко

Техред А. Кикемезей

Корректор Л. Патай

Заказ 310/61

Тираж 471

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4