

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51700

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30.XII.1963 (P 103 373)

Pierwszeństwo: _____

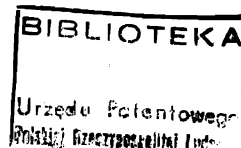
Opublikowano: 30.VII.1966

Kl. 12 o, 11

MKP C 07 c

67/04

UKD



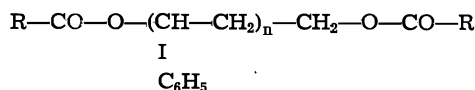
Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Krystyna Płochocka, mgr inż. Stanisław Penczek

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania telomerów styrenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania metodą jonowej telomeryzacji liniowego telomeru styrenu z zastosowaniem paraformaldehydu lub formaliny i alifatycznego kwasu karboksylowego jako telogenów. Telomery, otrzymywane zgodnie z metodą stanowiącą przedmiot wynalazku, mogą być stosowane jako środki pomocnicze w przemyśle tworzyw sztucznych. Związki te mają budowę dwustronów o wzorze:



w którym R oznaczają resztę zastosowanego kwasu.

Znana metoda otrzymywania telomerów styrenu polega na tym, że mieszaninę styrenu, formaliny lub paraformaldehydu miesza się z kwasem octowym i katalizatorem kwasowym. Jako katalizator stosuje się dotychczas kwas nadchlorowy, kwas siarkowy, kompleksowe połączenia BF_3 z eterami, kwasami organicznymi, alkoholami i innymi związkami zawierającymi atomy będące donorami elektronów i inne substancje. Usunięcie tych katalizatorów z telomeru wymaga specjalnych operacji, jak neutralizacja, przemywanie itp. Prócz tego niektóre spośród kwasów mineralnych stosowanych dotychczas jako katalizatory (np. H_2SO_4) brały udział w reakcji np. sulfonowania lub zakończenia łańcucha i wbudowując się w telomer obniżały jego cenne właściwości.

2

Stwierdzono, że pozbawione tych wad telomery można otrzymać, jeśli zastosować do telomeryzacji katalizator nierozpuszczalny w środowisku reakcji — syntetyczny wymiennicz jonowy typu kationitu, który może być łatwo usunięty z roztworu telomeru, a zwłaszcza utwardzoną żywicę fenolo-formaldehydową zawierającą grupy sulfonowe i/lub sulfonowany kopolimer styrenu z dwuwinylobenzenem. Do tej grupy kationitów należą wymiennicz MK-3 oraz „Kationit SD”.

Według wynalazku reakcję telomeryzacji styrenu prowadzi się następująco. do roztworu stałego formaldehydu (paraformu) lub roztworu formaldehydu (np. formaliny) w kwasie alifatycznym (korzystnie w kwasie octowym wziętym w ilości 200—300% wagowych w stosunku do styrenu) dodaje się zgranulowany wymiennicz jonowy i styren. Po dokładnym wymieszaniu składników, nie przerywając mieszania, podnosi się temperaturę do 40—60°C i ogrzewa tak długo, aż wymagana ilość styrenu nie przereaguje na telomer. Czas reakcji niezbędny do uzyskania określonej wydajności telomeru zależy głównie od temperatury reakcji i ilości użytego wymiennicza jonowego.

Po zakończeniu telomeryzacji odsącza się wymiennicz jonowy, a z przesączu, zawierającego nieprzereagowany kwas octowy, styren, formaldehyd, mieszaninę telomerów o różnym stopniu polimeryzacji oraz nieznaczne ilości nienasyconych węglowodorów utworzonych w rezultacie oligome-

ryzacji styrenu (głównie dimer — 1,3-dwufenylobuten-1 oraz trimer — 1,3,5-trójfenyloheksen-1), oddestylowuje się lotne produkty, które zawierają głównie styren, kwas octowy i produkty reakcji formaldehydu z kwasem octowym. Destylat wykorzystuje się w kolejnym procesie telomeryzacji, pozostałość po oddestylowaniu może być bezpośrednio stosowana jako zmiękcacz lub rozcieńczalnik do polimerów wielkocząsteczkowych.

Przykład. Do kolby zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr i wkraplacz wlewa się 480 g kwasu octowego lodowatego, wsypuje się 30 g paraformaldehydu i 50 g wymiennicza jonowego MK3 (w formie kwaśnej). Uruchamia się mieszadło i w ciągu 10–15 minut wkrapla się 208 g styrenu. Następnie zawartość kolby ogrzewa się do 50°C i miesza, utrzymując stałą temperaturę przez 20 godzin — do chwili, gdy cały paraformaldehyd zostanie rozpuszczony. Odśadcza się MK3, oddestylowuje się produkty lotne pod ciśnieniem 15–30 mm Hg, a w końcu pod ciś-

nieniem 0,2–0,5 mm Hg aż temperatura mierzona w cieczy nie osiągnie 100°C. Otrzymuje się 95–100 g produktu (stopień przereagowania styrenu 0,45) o barwie żółtej, liczba kwasowa = 0,0, liczba zmydlenia = 189, średni stopień telomeryzacji wyliczony z liczby zmydlenia wynosi 4–5.

Zastrzeżenia patentowe

- 10 1. Sposób wytwarzania telomerów styrenu przez reakcję katalityczną styrenu z formaldehydem i kwasem karboksylowym **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się syntetyczny wymienniczkę jonowy typu kationitu, najkorzystniej utwardzoną żywicę fenoloformaldehydową zawierającą grupy sulfonowe i/lub sulfonowany kopolimer styrenu z dwuwinylobenzenem.
- 15 2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kwas jednokarboksylowy stosuje się kwas octowy w ilości 200–300% wagowych w stosunku do użytego styrenu.
- 20