

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

54561

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30. XII. 1965 (P 112 269)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5. II. 1968

Kl. 39 ~~2191~~ ^{64,7/04}

MKP C 08 f ,



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

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania estrowych telomerów styrenu

1

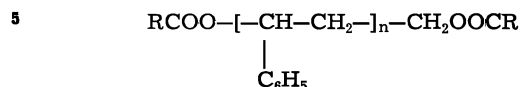
Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania estrowych telomerów styrenu o ciężarze cząsteczkowym nie przekraczającym 5000.

Dotychczasowe metody wytwarzania tych produktów polegają na tym, że styren miesza się z zawiesiną albo roztworem paraformaldehydu w jednokarboksylowym kwasie organicznym zawierającym silny kwas mineralny lub katalizator z grupy kwasów Lewisa. W takich warunkach powstają dwuacyloalkileny, odgrywające rolę telogenów. W innym wariantcie tej metody wytwarza się najpierw odpowiednie dwuacyloalkileny, z którymi prowadzi się następnie telomeryzację styrenu.

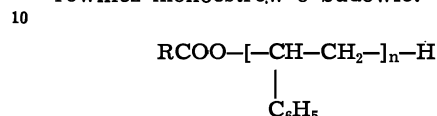
Zarówno proces, w którym dwuacyloalkileny powstają „in situ” jak i proces wymagający ich wstępnego przygotowania nastręczają szereg trudności. W pierwszym wariantcie trudno jest uzyskać roztwór paraformu w kwasie octowym, przy czym rozpuszczenie oznacza częściowe utworzenie dwuestrów glikolu metylenowego. Zastosowanie natomiast szybciej depolimeryzującego paraformu o mniejszym ciężarze cząsteczkowym prowadzi do powstania niekorzystnych dla procesu telomeryzacji monoestrów glikolu metylenowego. W drugiej grupie metod podstawową niedogodność stanowi synteza dwuacyloalkilenów. Związki te otrzymuje się przy udziale bezwodników kwasowych, proces ten jest więc znacznie droższy od procesu z użyciem kwasów karboksylowych.

2

Wadą obydwu metod jest również powstawanie w nich obok pożądaných dwuestrów o budowie:



również monoestrów o budowie:



15 Produkt zawierający zbyt duże stężenie monoestrów do wielu celów nie może być w ogóle zastosowany. Mieszaniny te są jednocześnie bardzo trudne do rozdzielania.

20 W wyniku badań i prób stwierdzono, że wymienione telomery, zawierające głównie dwuestry, mogą być wytwarzane w sposób pozbawiony omówionych wad, jeśli do procesu użyć jako źródło aldehydu odpowiedni cykliczny acetal. Jako cykliczny acetal stosuje się korzystnie m-dioksan lub dioksolan, lub podstawiony m-dioksan, lub podstawiony dioksolan otrzymany w reakcji glikolu lub związku nienasyconego styrenu z odpowiednim aldehydem: formaldehydem, lub aldehydem octowym, lub chloralem.

30 Według wynalazku 100 części wagowych styre-

nu miesza się z odpowiednim cyklicznym aceta-
lem użytym w ilości 5–100 części wagowych i na-
stępnie mieszaninę wprowadza się do roztworu
katalizatora-kwasu mineralnego: H_2SO_4 , HCl ,
 $HClO_4$, H_3PO_4 i inne, lub kwasu Lewisa: $AlCl_3$,
 $AlBr_3$, kompleksów BF_3 , $SnCl_4$ i inne w kwasie
jedenokarboksylowym tak, aby roztwór w przeli-
czeniu na monomery miał stężenie 10–90%. Jako
katalizatora również używa się wymiennicy jon-
owych kationitów oraz kwaśnych ziem aktywnych.
Proces prowadzi się, w zależności od aktywności
użytego katalizatora i stosunku molo-
wego zastosowanych monomerów styrenu i związ-
ku cyklicznego, w temperaturze -30 do $+50^\circ C$
i kończy wówczas, kiedy według danych analizy
cały monomer cykliczny zostaje wyczerpany.

Proces prowadzi się w środowisku jednorodnym,
a dodatkową zaletą jest łatwa możliwość
regulacji stężeń składników w szerokich grani-
cach. Należy jeszcze podkreślić, że prowadząc pro-
ces sposobem według wynalazku uzyskuje się
znaczne zwiększenie wydajności telomerów z jed-
nostki objętości aparatu.

Przykład. Mieszaninę 181,0 części wagowych
4-fenylo-dioksanu-1,3- i 104,0 części wagowych
styrenu wkrapla się w ciągu 30 minut do mie-
szaniny 480,0 części wagowych kwasu octowego
lodowatego, zawierającego 48,0 części wagowych
kwasu siarkowego 96%-owego. Temperaturę w
czasie wkraplania utrzymuje się poniżej $15^\circ C$. Po
upływie 48 godzin w temperaturze pokojowej ma-
sę reakcyjną wylewa się do 2000 części wagowych
wody, fazę organiczną oddziela się, rozpuszcza
się ją w 500 częściach wagowych benzenu i prze-
mywa wodą aż do uzyskania obojętnego odczynu.
Roztwór poddaje się destylacji. Po oddestylowa-
niu benzenu i wody otrzymuje się następujące
frakcje:

Otrzymane frakcje telomerów są bezbarwnymi

Nr frak- cji	Tempera- tura wrzenia $^\circ C$	Ilość gra- mów	Liczba zmydle- nia	Średni ciężar cząstecz- kowy*
I	do 120° /2 mm Hg	60,0	186	174
II	120–150 /1,8 mm Hg	190,0	383	214
III	pozosta- łość	74	250	317

*) metodą krioskopową

cieczami (III lekko żółtawa) o specyficznym za-
pachu. Frakcja III jest praktycznie bezwonna.
Produkty wytwarzane sposobem według wynalaz-
ku mogą znaleźć zastosowanie jako surowce po-
mocnicze w przemyśle tworzyw sztucznych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania estrowych telomerów styrenu z alifatycznym kwasem jedenokarboksylowym i ze związkiem stanowiącym źródło aldehydu, w obecności katalizatorów kwaśnych, zwłaszcza H_2SO_4 , H_3PO_4 , kationitów, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, **znamienny tym**, że stosuje się cykliczny acetal jako związek będący źródłem aldehydu, przy czym proces telomeryzacji prowadzi się w temperaturze $-30^\circ C$ do $+50^\circ C$.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako cykliczny acetal stosuje się m-dioksan lub dioksolan.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako cykliczny acetal stosuje się podstawiony m-dioksan lub podstawiony dioksolan otrzymany w reakcji glikolu lub styrenu z paraformaldehydem lub aldehydem octowym, lub chloralem.