

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

71232

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o,11

Zgłoszono: 11.10.1967 (P. 138283)

Pierwszeństwo: _____

MKP-C07c 51/56

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 23.09.1974

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego

Twórcy wynalazku: Piotr Penczek, Henryk Staniak, Zbigniew Łazowski
Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania mieszanin bezwodników i polibezwodników kwasowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania mieszanin bezwodników i polibezwodników kwasowych.

Znane są polibezwodniki kwasowe i mieszaniny bezwodników i polibezwodników kwasowych wytwarzane z alifatycznych kwasów dwukarboksylowych i stosowane jako uelastyczniające środki sieciujące do tworzyw termoutwardzalnych, zwłaszcza do żywic epoksydowych. Jako przykłady takich polibezwodników kwasowych i mieszanin bezwodników i polibezwodników kwasowych można wymienić znane produkty wytwarzane z kwasu adypinowego, azelainowego, sebacynowego i brasyłowego przez ogrzewanie z bezwodnikiem octowym i oddestylowanie powstałego w wyniku reakcji kwasu octowego.

Przy użyciu znanych polibezwodników kwasowych i mieszanin bezwodników i polibezwodników kwasowych do sieciowania żywic termoutwardzalnych uzyskuje się po utwardzeniu produkty, które do niektórych zastosowań są zbyt mało elastyczne i mają zbyt wysoką temperaturę kruchości. Produkty o większej elastyczności można uzyskać przez zastosowanie dimeryzowanych kwasów tłuszczowych jako uelastyczniających środków sieciujących, jednakże uzyskiwane produkty mają stosunkowo słabe własności wytrzymałościowe.

Obecnie stwierdzono, że mieszaniny bezwodników i polibezwodników kwasowych, nadające się bardzo dobrze do stosowania jako uelastyczniające środki sieciujące do termoutwardzalnych tworzyw sztucznych, można uzyskać przez ogrzewanie dimeryzowanych, polimeryzowanych lub kopolimeryzowanych kwasów tłuszczowych lub produktów częściowego lub prawie całkowitego uwodornienia dimeryzowanych, polimeryzowanych lub kopolimeryzowanych nienasyconych kwasów tłuszczowych z bezwodnikiem octowym i oddestylowanie powstałego kwasu octowego i nadmiaru bezwodnika octowego.

Mieszaniny bezwodników i polibezwodników kwasowych wytwarzanych sposobem według wynalazku składają się przypuszczalnie z cyklicznych wewnątrzcząsteczkowych bezwodników kwasowych o kilkunastoczłonowych pierścieniach i z liniowych i wielkopierścieniowych polibezwodników kwasowych.

W zależności od pożądanego działania uelastyczniającego i od dostępności surowców stosuje się jako produkty wyjściowe do syntezy mieszanin bezwodników i polibezwodników kwasowych według wynalazku różne znane produkty dimeryzacji, polimeryzacji lub kopolimeryzacji nienasyconych kwasów tłuszczowych.

Grupę produktów, nadających się bardzo dobrze do otrzymywania mieszanin bezwodników i polibezwod-

ników kwasowych sposobem według wynalazku, stanowią produkty termicznej dimeryzacji i polimeryzacji nienasyconych kwasów tłuszczowych pozbawione całkowicie lub prawie całkowicie związków monofunkcyjnych. Są to mieszaniny, składające się głównie z dimerów i trimerów powstających przez reakcję dienową nienasyconych kwasów tłuszczowych ze sprzężonymi układami wiązań podwójnych, zawartych w wyjściowej mieszaninie nienasyconych kwasów tłuszczowych lub tworzących się w wyniku izomeracji termicznej. Związki o charakterze dimerów zawierają w cząsteczce w wyniku reakcji dienowej jeden pierścień cykloheksenowy, a związki o charakterze trimerów — dwa takie pierścienie.

Produkty termicznej dimeryzacji nienasyconych kwasów tłuszczowych stosowane do wytwarzania mieszaniny bezwodników i polibezwodników kwasowych sposobem według wynalazku powinny zawierać w cząsteczce co najmniej jeden pierścień cykloheksenowy, to znaczy powinny się składać ze związków, zawierających w cząsteczce co najmniej dwie reszty kwasu tłuszczowego. Z produktów o dużej zawartości trimerów otrzymuje się mieszaniny bezwodników i polibezwodników kwasowych o dużej lepkości i o zmniejszonej efektywności uelastyczniania. Z tego względu w sposobie według wynalazku jako produkty wyjściowe stosuje się najkorzystniej produkty dimeryzacji względnie polimeryzacji termicznej o jak największej zawartości dimerów, wynoszącej powyżej 70%, a najkorzystniej powyżej 88% dimerów.

Drugą grupę produktów, które można stosować do otrzymywania mieszanin bezwodników i polibezwodników kwasowych sposobem według wynalazku, stanowią produkty kationowej dimeryzacji, polimeryzacji i kopolimeryzacji nienasyconych kwasów tłuszczowych. Produkty te nie zawierają w cząsteczce pierścieni cykloalifatycznych, dzięki czemu odznaczają się one dużą efektywnością uelastyczniania.

Jako przykład produktu kationowej dimeryzacji nienasyconych kwasów tłuszczowych można podać związek o wzorze jak na fig. 1.

Jako produkty kationowej kopolimeryzacji (kooligomeryzacji) nienasyconych kwasów tłuszczowych stosuje się zwłaszcza produkty reakcji ze styrenem. Dobre własności uzyskuje się z produktów wyjściowych, w których dwie cząsteczki nienasyconych kwasów tłuszczowych połączone są mostkiem styrenowym, na przykład ze związku o wzorze jak na fig. 2.

Mieszaniny bezwodników i polibezwodników kwasowych wytwarzanych sposobem według wynalazku ze składników wyjściowych zawierających wiązania nienasycone są podatne na utlenienie. Z tego względu w sposobie według wynalazku jako produkty wyjściowe korzystnie stosuje się częściowo lub prawie całkowicie uwodornione produkty termicznej lub kationowej dimeryzacji, polimeryzacji lub kopolimeryzacji nienasyconych kwasów tłuszczowych.

Do wytwarzania mieszanin bezwodników i polibezwodników kwasowych sposobem według wynalazku stosuje się w szczególności produkty termicznej lub kationowej dimeryzacji, polimeryzacji lub kopolimeryzacji nienasyconych kwasów tłuszczowych otrzymane przy użyciu estrów metylowych tych kwasów jako produktów wyjściowych.

Wyjściowe produkty dimeryzacji, polimeryzacji lub kopolimeryzacji nienasyconych kwasów tłuszczowych, ewentualnie częściowo lub prawie całkowicie uwodornione, mają — zależności od budowy chemicznej i stosunku zawartości dimerów i trimerów — ciężar cząsteczkowy od 560 do 850, a zwłaszcza od 590 do 675.

W zależności od ciężaru cząsteczkowego i budowy chemicznej wyjściowych produktów dimeryzacji, polimeryzacji lub kopolimeryzacji nienasyconych kwasów tłuszczowych i od warunków, w których prowadzi się syntezę mieszaniny bezwodników i polibezwodników kwasowych sposobem według wynalazku, mieszaniny te mają średni ciężar cząsteczkowy od 545 (w wypadku mieszaniny składającej się prawie wyłącznie z cyklicznych wewnątrzcząsteczkowych bezwodników kwasowych z wielocząsteczkowymi pierścieniami bezwodnikowymi) do 5000, a zwłaszcza od 700 do 2000. Nie zawierają one prawie wcale wolnych grup karboksylowych.

Przykład. 400 g dimeryzowanych kwasów tłuszczowych o zawartości 95% dimerów i 5% trimerów ogrzewa się do wrzenia z 1000 g bezwodnika octowego w ciągu 5 godz. Następnie oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem kwas octowy i nadmiar bezwodnika octowego. Otrzymuje się 370 g mieszaniny bezwodników i polibezwodników kwasowych w postaci lepkiej cieczy o ciężarze cząsteczkowym 1200.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania mieszaniny bezwodników i polibezwodników kwasowych, znamienny tym, że dimeryzowane, polimeryzowane lub kopolimeryzowane kwasy tłuszczowe lub produkty częściowego lub prawie całkowitego uwodornienia nienasyconych kwasów tłuszczowych ogrzewa się z bezwodnikiem octowym i oddestylowuje się powstały kwas octowy i nadmiar bezwodnika octowego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako dimeryzowane i polimeryzowane kwasy tłuszczowe stosuje się pozbawione całkowicie lub prawie całkowicie związków monofunkcyjnych produkty termicznej dimeryzacji lub polimeryzacji nienasyconych kwasów tłuszczowych, zawierające w cząsteczce co najmniej jeden pierścień cykloheksenowy.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że jako produkty termicznej dimeryzacji lub polimeryzacji nienasyconych kwasów tłuszczowych, zawierające w cząsteczce co najmniej jeden pierścień cykloheksenowy, stosuje się mieszaniny zawierające powyżej 70%, a najkorzystniej powyżej 88% dimerów.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako dimeryzowane, polimeryzowane i kopolimeryzowane nienasycone kwasy tłuszczowe stosuje się produkty kationowej dimeryzacji i kopolimeryzacji nienasyconych kwasów tłuszczowych.

5. Sposób według zastrz. 1 i 4, znamienny tym, że jako produkty kationowej kopolimeryzacji stosuje się mieszaninę, której głównym składnikiem są związki, zawierające w cząsteczce dwie reszty nienasyconych kwasów tłuszczowych połączone mostkiem styrenowym.

6. Sposób według zastrz. 1–5, znamienny tym, że jako wyjściowe produkty dimeryzacji, polimeryzacji lub kopolimeryzacji nienasyconych kwasów tłuszczowych stosuje się mieszaniny o średnim ciężarze cząsteczkowym od 560 do 850, a zwłaszcza od 590 do 675.

7. Sposób według zastrz. 1–6, znamienny tym, że uzyskuje się mieszaniny bezwodników kwasowych o średnim ciężarze cząsteczkowym od 545 do 5000, a zwłaszcza od 700 do 2000.

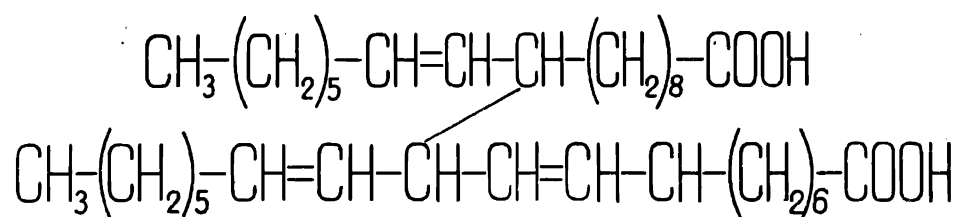


Fig. 1

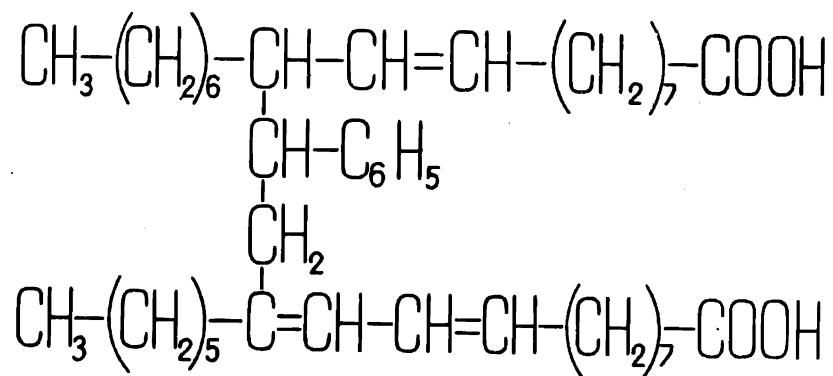


Fig. 2