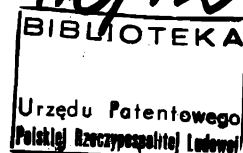


C08g 30/02
Opublikowano dnia 20 sierpnia 1963 r.

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47180

Kl. 39 ^{6, 30/02}
Kl. internat. C 08 g

Inventa AG. für Forschung und Patentverwertung*)

Lucerna, Szwajcaria

Sposób wytwarzania utwardzalnych żywic epoksydowych

Patent trwa od dnia 1 lipca 1960 r.

Pierwszeństwo: 21 sierpnia 1959 r. (Szwajcaria).

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żywic epoksydowych przez kondensację bisfenoli z epichlorohydryną.

Jak wiadomo, przez działanie epichlorohydryną lub dwuchlorohydrynami na jedno — lub wielopierścieniowe bis — lub polifenole, zwłaszcza fenole typu p,p' — dwuhydroksydwufenylodwumetylometanu („bisfenol A”) powstają produkty kondensacji, które można przez dodanie kwaśnych lub zasadowych utwardzaczy w temperaturze pokojowej lub podwyższonej przetworzyć w nietopliwe i nierozpuszczalne żywice epoksydowe. Te tworzywa epoksydowe ze względu na swoje właściwości znakomicie nadają się do wyrobu odlewów, jako kleje, zwa-

szcza do klejenia metali, szkła lub porcelany, jako materiały izolacyjne i do wytwarzania powłok ochronnych. Poza prostymi bisfenolami znane jest również stosowanie do tej reakcji produktów kondensacji fenolu z formaldehydem, które poddaje się reakcji bądź z nieutwardzonymi żywicami epoksydowymi wytworzonymi z bisfenolu i epichlorohydryny, bądź bezpośrednio z epichlorohydryną lub dwuchlorohydrynami w roztworze zasadowym. Otrzymane żywice utwardza się następnie tak, jak żywice otrzymane z „bisfenolu A” za pomocą kwasów, ich bezwodników lub zasad, w żywice epoksydowe o podobnym do tamtych zakresie stosowania.

Stwierdzono, że można wytwarzać utwardzalne żywice sztuczne, poddając reakcji alkohol waniliowy w środowisku kwaśnym z dwiema cząsteczkami fenolu lub krezolu i powstały

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są dr Wilhelm Deiters i dr inż. Manfred Hoppe.

w ten sposób bisfenol kondensować z epichlorohydryną lub dwuchlorohydryną w obecności wodorotlenków metali alkalicznych w znany sposób.

Sposób według wynalazku umożliwia wykorzystanie produktów ubocznych, występujących w dużych ilościach przy chemicznej przeróbce drewna. Alkohol waniliowy może być produkowany z ligniny lub ługu posiarzynowego.

Żywice otrzymane sposobem według wynalazku przewyższają znane żywice epoksydowe pod względem jakości, jak to wynika z podanych poniżej właściwości wytrzymałościowych. Tak np. żywice, wytworzone z bisfenolu A, o równie wysokiej zawartości grup epoksydowych jak wytworzone sposobem według wynalazku (0,446 i 0,448) po utwardzeniu w znany sposób bezwodnikiem kwasu ftalowego wykazują udarność tylko 10—12 kG/cm/cm², podczas gdy żywice według wynalazku charakteryzują się udarnością 15, 45—16, 3 kG/cm/cm².

Produkty kondensacji alkoholu waniliowego i fenolu lub krezolu stanowią zdefiniowane związki o budowie określonej wzorami 1 i 2. W celu wytworzenia bisfenolu o wzorze 1 lub 2 ogrzewa się 1 mol alkoholu waniliowego z 2 molami fenolu lub krezolu przez 1 godz. w temperaturze 90 — 100°, pozostawia mieszaninę do ochłodzenia do temperatury pokojowej i ostrożnie zadaje 20% roztworem kwasu solnego. Następnie natychmiast silna egzotermiczna kondensacja, którą reguluje się przez zewnętrzne chłodzenie, tak by temperatura nie przekroczyła 100°, po czym usuwa się przez destylację wodę i nieprzereagowany fenol lub krezol (reakcja nie przebiega w 100%, tak że pozostają ślady fenolu). Do wytworzenia eteru glicydowego można bądź rozpuścić dwufenol w wodnym roztworze wodorotlenku metalu alkalicznego i zadać go epichlorohydryną, następnie zaś poddać kondensacji, bądź też rozpuścić bisfenol w nadmiarze epichlorohydryny i zadać w podwyższonej temperaturze wodorotlenkiem w stanie stałym. Wielkość cząsteczek i liczba grup epoksydowych w 100 g eteru poliglicydowego zależna jest od pierwotnego stosunku mowego bisfenol: epichlorohydryna. Można również osiągnąć zwiększenie cząsteczek eteru glicydowego przez ogrzanie małącząsteczkowego eteru glicydowego, otrzymanego według następujących przykładów, z użyciem wyżej opisanego bisfenolu.

Po utwardzeniu tych nieutwardzonych żywic epoksydowych za pomocą znanych utwardzaczy, np. kwasów, bezwodników kwasowych,

pierwszo- i drugorzędowych, alifatycznych i aromatycznych, jedno- i wielofunkcyjnych amin, poliamidów itp. otrzymuje się żywice epoksydowe o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych i elektrycznych.

Przykład I. W kolbie kulistej z chłodnicą zwrotną ogrzewa się 77 g alkoholu waniliowego (0,5 mola) i 94 g fenolu (1 mol) przez godzinę w temperaturze 90—100°. Następnie studzi się mieszaninę reakcyjną do temperatury pokojowej i mieszając zadaje kilkoma kroplami 20% kwasu solnego. Zbyt raptowny wzrost temperatury powstrzymuje się przez chłodzenie zewnętrzne tak, aby utrzymać temperaturę 100°. Po ustaniu reakcji ogrzewa się mieszaninę jeszcze przez dalszą godzinę do 100°, po czym odparowuje się powstałą wodę i następnie w próżni odparowuje się nadmiar fenolu.

Otrzymany tym sposobem bisfenol wykazuje ciężar cząsteczkowy 228—230 (teoretycznie 230) oznaczony przy użyciu acetonu jako rozpuszczalnika. 70 g tegoż bisfenolu rozpuszcza się w 281 g epichlorohydryny (10 moli epichlorohydryny na mol bisfenolu) i ogrzewa przez 1 godzinę w temperaturze 90—100° w aparaturze zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszkadło i termometr. Następnie dodaje się intensywnie mieszając 24 g wodorotlenku sodowego w ciągu 30 minut w tej samej temperaturze i miesza całość dopóki cały wodorotlenek sodowy nie przereaguje. Po ukończeniu reakcji odsącza się wydzielony chlorek sodowy i odparowuje nadmiar epichlorohydryny wpierv pod normalnym ciśnieniem, a następnie w próżni. Otrzymana w ten sposób lepka, klarowna żywica wykazała następujące dane analityczne:

Zawartość grup epoksydowych w 100 g substancji (w gramorównoważnikach)	0,478
Temperatura mięknienia (metodą Hg według Durrana)	23°

30 g nieutwardzonej żywicy epoksydowej miesza się w temperaturze 130° z 18 g bezwodnika ftalowego aż do całkowitego rozpuszczenia, po czym przelewa się mieszaninę do form. Po godzinie utwardzania w temperaturze 200° żywica wykazała udarność 16,3 kG/cm/cm².

Przykład II. W kolbie kulistej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną ogrzewa się 77 g alkoholu waniliowego (0,5 mola) z 108 g o- krezolu (1 mol) przez 1 godzinę w temperaturze 90—100°. Po ostudzeniu do temperatury pokojowej zadaje się mieszaninę ostrożnie kilkoma kroplami 20% roztworu kwasu solnego. Silnej egzotermicznej reakcji kondensacji zapobiega się przez chłodzenie zewnętrzne tak, aby temperatura wynosiła

około 100°. Następnie ogrzewa się mieszaninę przez dalszą godzinę w temperaturze 100°, po czym usuwa się najpierw powstałą wodę przy ciśnieniu normalnym, a następnie nadmiar okrezolu w próżni. Otrzymany w ten sposób bisfenol wykazał ciężar cząsteczkowy 248 (teoretycznie 244). W celu otrzymania nieutwardzonej żywicy epoksydowej ogrzewa się 105 g tego bisfenolu z 398 g epichlorohydryny (10 moli epichlorohydryny na mol bisfenolu) przez 1 godzinę w temperaturze 90—100° w kolbie o trzech szybach, z mieszadłem, chłodnicą zwrotną i termometrem, po czym zadaje się mieszaninę powoli, w małych dawkach, w ciągu 30 minut 34 g wodorotlenku sodowego przy intensywnym mieszaniu. Po przereagowaniu całej ilości wodorotlenku sodowego odsącza się wydzielony chlorek sodowy i przesącz poddaje destylacji. Nadmiar epichlorohydryny oddestylowuje się początkowo pod normalnym ciśnieniem, a następnie w próżni w temperaturze kąpieli około 150°. W kolbie pozostaje nieutwardzona żywica epoksydowa o postaci lepkiej klarownej cieczy i następujących danych analitycznych:

Zawartość grup epoksydowych w 100 g żywicy
(w gramorównoważnikach) 0,446

temperatura mięknięcia (metodą Hg według Durrana) 24°

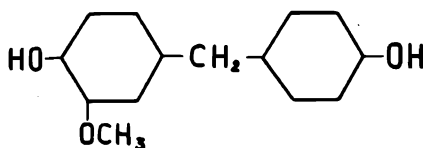
30 g tej nieutwardzonej żywicy epoksydowej dokładnie miesza się w temperaturze 130° z 16,85 g bezwodnika ftalowego aż do otrzymania klarownego roztworu i przelewa się do form. Po godzinie utwardzania w temperaturze 200° żywica epoksydowa wykazała udarność 15,45 kG cm/cm².

Zastrzeżenie patentowe

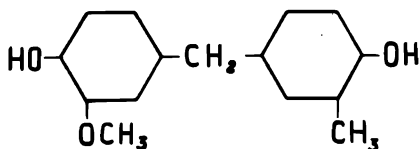
Sposób wytwarzania utwardzalnych żywic epoksydowych przez kondensację bisfenolu z substancjami tworzącymi grupy epoksydowe jak epichlorohydryną, dwuchlorohydryną i dwubromohydryną pod wpływem stechiometrycznych ilości wodorotlenku metalu alkalicznego, znamienny tym, że jako bisfenol stosuje się produkt otrzymany przez reakcję alkoholu waniłowego z dwoma molami fenolu lub krezolu pod wpływem katalitycznych ilości kwasu.

Inventa A.G. für Forschung und
Patentverwertung

Zastępca: mgr B. Kuźnicki
rzecznik patentowy



Wzór 1



Wzór 2