

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

109 667

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 13.02.78 (P. 204626)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 18.12.78

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1981

Int. Cl.² C08G 59/10

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego
Państwa Polskiej Ludowej

Twórcy wynalazku: Kazimierz Kozłowski, Dorota Janota,
Jadwiga Jagłowska, Henryk Maślowski, Jerzy Gaca

Uprawniony z patentu tymczasowego: Akademia Techniczno-Rolnicza im. J. J. Śniadeckich,
Bydgoszcz (Polska)

Sposób otrzymywania żywicy epoksydowej

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania żywicy epoksydowej.

Znane są sposoby otrzymywania żywic epoksydowych i epichlorohydryny i dioli. Żywice takie mają bardzo szerokie zastosowanie jako półprodukty do żywic poliestrowych i dianowych. Znane są żywice z fenoli wielowodorotlenowych, żywice epoksynowolakowe, estry glicydowe, żywice epoksydowe z alkoholi wielowodorotlenowych, cyanurowe żywice epoksydowe, żywice epoksydowe z amin i dwuamidów. Reakcja epichlorohydryny z aminą aromatyczną przebiega bardzo wolno, bez katalizatorów od 7–15 dni (Sorokin M. F. Szodz L. T. Flasticheskije Massy, Nr 10, 28, 1968, Penczek P., Wirpsza Ż. Polimery, Nr 15, 139, 1970). Jako katalizator reakcji epichlorohydryny z aminami znany jest trójetanolooaminotytanian (opis patentowy ZSRR nr 363719). Katalizator ten skraca czas reakcji do 7–10 godzin. Żywice epoksydowe, związki dwuepoksydowe i wielopaksydowe otrzymuje się z różnych amin i dwuamin aromatycznych. Znane są produkty otrzymane z p,p'-dwuaminodwufenylometanu i epichlorohydryny.

Wadą i niedogodnością znanych sposobów jest zbyt długi czas reakcji.

Celem wynalazku jest usunięcie znanych wad i niedogodności przez opracowanie sposobu otrzymywania żywicy epoksydowej. Istota wynalazku polega na tym, że dwuaminy aromatyczne, najkorzystniej 2,4-toluilenodwuaminę, 2,6-toluilenodwuaminę, o,p-, m-fenilenodwuaminę, benzydynę, 4,4'-dwuaminodwufenylosulfon, 4,4'-dwuaminodwufenylometan, 4,4'-dwuaminoeterdwufenyloowy, 4,4'-dwuaminodwufenylosiarczek, 1,1,1-trójkloro-2,2-dwufenylo-(4,4'-dwuamino)-etan poddaje się reakcji z epichlorohydryną w temperaturze 50–85°C w czasie od 2–7 godzin w obecności wody i układu katalitycznego składającego się z trójetylenodwuaminy i trójetyloaminy, przy czym zawartość układu katalitycznego w stosunku do dwuaminy wynosi 20–60% wagowych, zawartości trójetylenodwuaminy wynosi od 2–100%, korzystnie 20–70% wagowych w stosunku do trójetyloaminy.

Zaletą żywicy epoksydowej, otrzymanej sposobem według wynalazku, jest większa odporność termiczna w porównaniu z żywicą dianową. Żywica ma dużą lepkość i bardzo małą chłonność wody (0,01%). Właściwości wytrzymałościowe i dielektryczne w temperaturze normalnej są zbliżone do dianowych żywic epoksydowych, utwardzonych tymi samymi utwardzaczami. Sposobem według wynalazku można otrzymać żywice epoksydowe

z dwuamin aromatycznych takich jak: 2,4-toluilenodwuamina, 2,6-toluilenodwuamina, 4,4'-dwuaminodwufenylometan, 4,4'-dwuaminobenzofenon, 4,4'-dwuaminoeterdwufenylowy, 4,4'-dwuaminodwufenylosiarczek, 1,1,1-trójkloro-2,2-dwufenylo-(4,4'-dwuamino)-etan, o-, p-, m-fenilenodwuaminy, benzydyny, 4,4'-dwuamino-dwufenylosulfonu.

Przykład 1. 10,8 g p-fenilenodwuaminy, 60 cm³ epichlorohydryny, 0,5 g trójetilenodwuaminy (Dabco), 2 g trójetyloaminy, ogrzewa się mieszając w temperaturze 50–55°C przez 1 godzinę, a następnie w temperaturze 80–85°C przez 0,5 godziny. Dehydrochlorowanie prowadzi się wodnym roztworem NaOH sporządzonym z 17 g NaOH i 25 cm³ wody. Wkroplenie roztworu ługu prowadzi się przy energicznym mieszaniu w temperaturze 40°C. Po wkropleniu ługu całość ogrzewa się jeszcze przez 1 godzinę w temperaturze 40–50°C. Następnie całość zobojętnia się roztworem 10% kwasu solnego. Warstwę organiczną oddziela się od warstwy wodnej, przemywa się wodą. Z warstwy organicznej oddestylowuje się nadmiar epichlorohydryny, otrzymano ciemnobrązową żywicę, rozpuszczalną w pirydynie, nierozpuszczalną w dioksanie o liczbie epoksydowej LE=1,19.

Przykład 2. 10,8 g o-fenilenodwuaminy, 60 cm³ epichlorohydryny, 12 cm³ wody, 2 g trójetyloaminy, 0,5 g trójetilenodwuaminy (Dabco) ogrzewa się mieszając w temperaturze 50–55°C przez 2 godziny a następnie w temperaturze 80–85°C przez 1 godzinę. Dehydrochlorowanie przeprowadza się roztworem ługu sporządzonego z 17 g NaOH i 25 cm³ wody, przy intensywnym mieszaniu w temperaturze 40–50°C przez 1 godzinę. Mieszaninę zobojętnia się roztworem kwasu solnego, warstwę organiczną oddziela się od wody, przemywa się wodą. Nadmiar epichlorohydryny oddestylowuje się. Pozostaje ciemnobrązowa żywica o temperaturze mięknienia 90–95°C.

Przykład 3. 91,5 g m-fenilenodwuaminy dwuchlorowodorku, 300 cm³ epichlorohydryny, 60 cm³ wody, 2,5 g trójetilenodwuaminy (Dabco) i 10 g trójetyloaminy ogrzewa się mieszając w temperaturze 60–65°C w ciągu 3 godzin. Dehydrochlorowanie prowadzi się 125 cm³ 40% wodnym roztworem wodorotlenku sodowego w temperaturze 40°C przez 2 godziny. Warstwę organiczną oddziela się od warstwy wodnej i oddestylowuje nadmiar epichlorohydryny. Otrzymano żywicę koloru bordowego o masie cząsteczkowej 867.

Przykład 4. 54 g benzydyny, 300 cm³ epichlorohydryny, 60 cm³ wody, 2,5 g trójetilenodwuaminy (Dabco) i 10 g trójetyloaminy ogrzewa się mieszając w temperaturze 60–65°C przez 1 godzinę. Dehydrochlorowanie prowadzi się 225 cm³ 40% wodnym roztworem wodorotlenku sodowego w temperaturze 40°C w ciągu 1 godziny. Otrzymano twardą żywicę epoksydową koloru beżowego o temperaturze płynięcia 91–93°C.

Przykład 5. 12,5 g 4,4'-dwuaminodwufenylosulfonu i 44 cm³ epichlorohydryny, 6 cm³ wody, 2,5 g trójetilenodwuaminy (Dabco) i 3,6 g trójetyloaminy ogrzewa się podczas mieszania w temperaturze 50–60°C przez 2 godziny a następnie w temperaturze 85–90°C przez 5 godzin. Dehydrochlorowanie prowadzi się wodnym roztworem NaOH sporządzonym z 8,5 g NaOH i 12,5 cm³ wody. Roztwór ługu wkrapla się do mieszaniny reakcyjnej podczas mieszania w temperaturze 50–60°C. Po dodaniu całej ilości ługu mieszaninę reakcyjną wygrzewa się w temperaturze 50–60°C przez 2 godziny. Następnie mieszaninę reakcyjną zobojętnia się 10% kwasem solnym, przemywa wodą. Odwirowuje się na wirówce żywicę. Celem uwolnienia śladów epichlorohydryny wygrzewa się żywicę w temperaturze 110°C pod zmniejszonym ciśnieniem 50 mmHg. Otrzymano 17,5 g żywicy o temperaturze płynięcia 128–130°C i liczbie epoksydowej LE=0,22.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania żywicy epoksydowej z dwuamin aromatycznych i epichlorohydryny, z n a m i e n n y t y m , że dwuaminy aromatyczne najkorzystniej 2,4-toluilenodwuaminę, 2,6-toluilenodwuaminę, o-, p-, m-fenilenodwuaminy, benzydinę, 4,4'-dwuaminodwufenylosulfon, 4,4'-dwuaminodwufenylometan, 4,4'-dwuaminoeterdwufenylowy, 4,4'-dwuaminodwufenylosiarczek, 1,1,1-trójkloro-2,2-dwufenylo-(4,4'-dwuamino)-etan poddaje się reakcji z epichlorohydryną w temperaturze 50–85°C w czasie od 2 do 7 godzin w obecności wody i układu katalitycznego składającego się z trójetilenodwuaminy i trójetyloaminy, przy czym zawartość układu katalitycznego w stosunku do dwuaminy wynosi 20–60% wagowych a zawartość trójetilenodwuaminy wynosi od 2 do 100 korzystnie 20–70% wagowych w stosunku do trójetyloaminy.