



POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57840

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 39 c, 30

Zgłoszono: 22.VI.1966 (P 115 241)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 08 g

30/00

Opublikowano: 25.VIII.1969

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Piotr Penczek, inż. János Vasvár, mgr inż. Zbigniew Brojer, mgr inż. Krystyna Janicka

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania cykloalifatycznych żywic epoksydowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania cykloalifatycznych żywic epoksydowych, zawierających 2—4 grup epoksydowych w cząsteczce, i utwardzających się przez ogrzewanie ze znanymi utwardzaczami żywic epoksydowych, a zwłaszcza z bezwodnikami kwasowymi.

Odporność termiczna większości znanych żywic epoksydowych jest niewystarczająca do szeregu zastosowań, zwłaszcza w izolacjach elektrycznych wysokiego napięcia, laminatach i klejach konstrukcyjnych. Największą odporność termiczną wykazują niektóre cykloalifatyczne żywice epoksydowe, a zwłaszcza oparte na dwutlenku dwucyklopentadienu, które po utwardzeniu bezwodnikiem maleinowym z dodatkiem gliceryny mają odporność termiczną około 250°C. Wadą dwutlenku dwucyklopentadienu jest to, że sublimuje przy ogrzewaniu oraz, że utwardzone odlewy są stosunkowo kruche.

Stwierdzono, że cykloalifatyczne żywice epoksydowe o wysokiej odporności termicznej i dobrych własnościach mechanicznych po utwardzeniu otrzymuje się przez ogrzewanie bisfenoli z dwucyklopentadieniem wobec kwaśnego katalizatora, wydzielanie produktu reakcji i ogrzewanie go z kwasem nadoctowym. W zależności od użytej ilości dwucyklopentadienu w stosunku do ilości wyjściowego bisfenolu otrzymuje się produkty o różnej ilości grup cykloalifatycznych w cząsteczce. W zależności od żądanej ilości tych grup bierze się do reakcji od 1 do 4,5 mola dwucyklopentadienu, a najkorzy-

2

stnieć od 2,2 do 4,2 mola dwucyklopentadienu na 1 mol wyjściowego bisfenolu.

Jako wyjściowe bisfenole stosuje się związki z dwiema fenolowymi grupami wodorotlenowymi przy dwóch różnych pierścieniach aromatycznych, połączonych między sobą bezpośrednio lub poprzez grupę sulfonową, tioeterową, eterową, cykloheksyloidenową, metylenową lub metylenową z atomami wodoru podstawionymi przez jedną lub dwie grupy metylowe lub etylowe, a zwłaszcza 4,4'-dihydroksydwufenyl, 4,4'-dihydroksydwufenylosulfon, tioeter p-hydroksyfenylowy, eter p-hydroksyfenylowy, 4,4'-dihydroksydwufenylo-1, 1-cykloheksan, 4,4'-dihydroksydwufenylometan, 4,4'-dihydroksydwufenylo-2,2-propan, lub 4,4'-dihydroksydwufenylo-2,2-butan.

Jako kwaśny katalizator reakcji wyjściowych bisfenoli z dwucyklopentadieniem stosuje się kwas siarkowy lub kwasy bezprotonowe (tzw. kwasy Lewis); reakcja przebiega szybko zwłaszcza przy zastosowaniu trójfluorku boru jako katalizatora.

Ponieważ wyjściowe bisfenole nie rozpuszczają się w dwucyklopentadienie, a ilość dwucyklopentadienu jest w stosunku do ilości wyjściowego bisfenolu niewystarczająca do zapewnienia dobrego mieszania zawiesiny, reakcję bisfenoli z dwucyklopentadieniem przeprowadza się w rozpuszczalniku organicznym. Dogodne jest użycie takiego rozpuszczalnika, w którym rozpuszcza się wyjściowy bisfenol, jak również mieszanina wyjściowego bisfe-

noła z dwucyklopentadienem. Dobre wyniki uzyskuje się przy zastosowaniu dwuchloroetanu i octanu etylu.

W zależności od użytego katalizatora i od pożądanej szybkości reakcji ogrzewanie wyjściowego bisfenolu z dwucyklopentadienem z dodatkiem kwaśnego katalizatora prowadzi się w temperaturze 60–120°C, a najkorzystniej 75–85°C; w tej temperaturze reakcja przebiega szybko, ale bez znacznego ściemnienia produktu, występującego w wyższych temperaturach.

Przez ogrzewanie z kwasem nadoctowym produktów reakcji wymienionych bisfenoli i dwucyklopentadienu otrzymuje się żywice epoksydowe. W zależności od ilości użytego kwasu nadoctowego w stosunku do podwójnych wiązań otrzymuje się żywice epoksydowe, zawierające w cząsteczce wiązania epoksydowe i wiązania nienasycone albo żywice epoksydowe, zawierające tylko wiązania epoksydowe i nie zawierające podwójnych wiązań. Stosuje się 0,2–1,3 mola kwasu nadoctowego na 1 mol podwójnych wiązań zawartych w produkcie reakcji wyjściowego bisfenolu z dwucyklopentadienem. Stosując powyżej 1 mola kwasu nadoctowego na 1 mol podwójnych wiązań, otrzymuje się żywice epoksydowe, nie zawierające wiązań nienasyconych, lecz tylko grupy epoksydowe. Do epoksydowania używa się wodny roztwór kwasu nadoctowego lub roztwór kwasu nadoctowego w rozpuszczalniku organicznym, zwłaszcza w octanie etylu. Temperatura epoksydowania wynosi 30–77°C, a najkorzystniej 45–55°C.

Produkty reakcji bisfenolu z dwucyklopentadienem i żywice epoksydowe otrzymywane sposobem według wynalazku wydzielają się z mieszanin po reakcyjnych przy zastosowaniu zwykłych metod takich jak oddestylowanie rozpuszczalników, płukanie i krystalizacja.

Przykład I. W kolbie czteroszylnej z mieszadłem, termometrem, chłodnicą zwrotną i wkraplaczem umieszcza się 114 g (0,5 mola) dianu i 500 ml dwuchloroetanu, dodaje się 2 ml $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ i ogrzewa w 78°C do rozpuszczenia. Do roztworu wkrapla się w ciągu 75 minut 132 g (1 mol) dwucyklopentadienu. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej w czasie wkraplania utrzymuje się w granicach 80–82°C; po wkropleniu dwucyklopentadienu ogrzewa się jeszcze 25 minut w tej samej temperaturze. Po ochłodzeniu płucze się 10%-owym NaOH do usunięcia kwasu, a następnie wodą do obojętnego odczynu. Suszy się bezwodnym Na_2SO_4 i oddestylowuje się rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 238 g produktu zawierającego średnio 2 grupy cykloalifatyczne w cząsteczce, rozpuszczalnego na zimno w acetonie, octanie etylu i w węglowodorach aromatycznych.

49,2 g (0,1 mola) otrzymanego produktu rozpuszcza się w 50 ml octanu etylu i wkrapla się w 50°C w ciągu 60 minut 110 g 17,8%-owego roztworu kwasu nadoctowego w octanie etylu. Po zakończeniu wkraplania wygrzewa się mieszaninę reakcyjną 60 minut w 50°C, a następnie oddestylowuje się octan etylu i kwas octowy; resztki kwasu octowego usuwa się przez azeotropową destylację z ksylenem. Po wysuszeniu otrzymuje się 45,5 g żywicy epoksy-

dowej o temperaturze topnienia 73–80°C; rozpuszczalnej na zimno w pospolitych rozpuszczalnikach organicznych z wyjątkiem benzyny.

Przykład II. W warunkach jak w przykładzie I wkrapla się 1110 g (8,4 mola) dwucyklopentadienu do roztworu zawierającego 456 g (2 mole) dianu i 23 g $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ w 2000 ml dwuchloroetanu. Po wygrzewaniu w 80–82°C, zubożeniu, wysuszeniu i oddestylowaniu rozpuszczalnika i nadmiaru dwucyklopentadienu otrzymuje się 1510 g produktu zawierającego 4 grupy cykloalifatyczne w cząsteczce; sprowy produkt topi się w 58–70°C i jest rozpuszczalny na zimno w acetonie, metyletyloketonie, octanie etylu, benzenie, toluenie, benzynie, eterze naftowym, pirydynie i chlorowanych węglowodorach, a na gorąco także w butanolu i w lodowatym kwasie octowym.

Do 820 g otrzymanego produktu rozpuszczonego w 750 ml octanu etylu wkrapla się w 50°C w ciągu 2 godzin 1565 g 25,15%-owego roztworu kwasu nadoctowego w octanie etylu. Po wygrzewaniu w ciągu 30 minut w 50°C wydzielają się gotowy produkt jak podano w przykładzie I. Otrzymuje się 880 g czteroepoksydu, który po trzykrotnej krystalizacji w etanolu topi się w 153–156°C. Jest on rozpuszczalny na zimno w pospolitych rozpuszczalnikach organicznych z wyjątkiem węglowodorów alifatycznych i niższych alkoholi alifatycznych. Po ogrzaniu ze stechiometryczną ilością bezwodnika maleinowego daje nietopliwy usieciowany polimer.

Przykład III. W warunkach jak w przykładzie I wkrapla się 1110 g (8,4 mola) dwucyklopentadienu do roztworu zawierającego 536 g (2 mole) 4,4'-dihydroksydwufenylo-1, 1-cykloheksanu i 23 g $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ w 1800 ml dwuchloroetanu. Po wygrzewaniu w 80–82°C, zubożeniu i oddestylowaniu wody, rozpuszczalnika i nadmiaru dwucyklopentadienu otrzymuje się 1590 g nienasyconego produktu.

Do 804 g otrzymanego produktu rozpuszczonego w 1000 ml octanu etylu wkrapla się w 50°C w ciągu 2 godzin 1400 g 24%-owego roztworu kwasu nadoctowego w octanie etylu. Po wygrzewaniu w ciągu 30 minut w 50°C wydzielają się gotowy produkt jak podano w przykładzie I. Otrzymuje się 850 g żywicy epoksydowej, która po ogrzaniu ze stechiometryczną ilością bezwodnika maleinowego daje nietopliwy usieciowany polimer,

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania cykloalifatycznych żywic epoksydowych, **znamienny tym**, że ogrzewa się bisfenol z dwucyklopentadienem wobec kwaśnego katalizatora, a następnie ogrzewa się produkt reakcji z kwasem nadoctowym.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako bisfenol stosuje się związek z dwiema fenolowymi grupami wodorotlenowymi przy dwóch różnych pierścieniach aromatycznych, połączonych między sobą bezpośrednio lub poprzez grupę sulfonową, tioeterową, eterową, cykloheksyldenową, metylenową lub metylenową z atomami wodoru podstawionymi przez jedną lub dwie grupy metylowe lub etylowe, a zwłaszcza

- 4,4'-dihydroksydwufenyl, 4,4'-dihydroksydwufenylosulfon, tioeter p-hydroksyfenylowy, eter p-hydroksyfenylowy, 4,4'-dihydroksydwufenylo-1, 1-cykloheksan, 4,4'-dihydroksydwufenylometan, 4,4'-dihydroksydwufenylo-2,2-propan lub 4,4'-dihydroksydwufenylo-2,2-butan.
3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że na 1 mol wyjściowego bisfenolu stosuje się 1—4,5 moli dwucyklopentadienu, a najkorzystniej 2,2—4,2 moli dwucyklopentadienu.
 4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako katalizator kwaśny stosuje się kwas siarkowy lub kwas bezprotonowy, najkorzystniej trójfluorek boru.
 5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że reakcję wyjściowego bisfenolu z dwucyklopentadienem przeprowadza się w rozpuszczalniku

- organicznym, najkorzystniej w rozpuszczalniku, który rozpuszcza zarówno wyjściowy bisfenol, jak i dwucyklopentadien, zwłaszcza w dwuchloroetan lub w octanie etylu.
- 5 6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że reakcję wyjściowego bisfenolu z dwucyklopentadienem przeprowadza się w temperaturze 60—120°, najkorzystniej 75—85°C.
 - 10 7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że produkt reakcji wyjściowego bisfenolu i dwucyklopentadienu ogrzewa się z roztworem kwasu nadoctowego w wodzie lub w rozpuszczalniku organicznym, zwłaszcza w octanie etylu, w temperaturze 30—77°C, najkorzystniej 45—55°C.
 - 15 8. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że stosuje się 0,2—1,3 mola kwasu nadoctowego na 1 mol podwójnych wiązań w produkcie reakcji wyjściowego bisfenolu z dwucyklopentadienem.