

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

110198

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.09.78 (P. 209974)

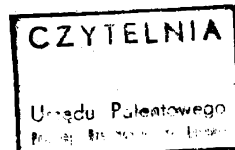
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.08.79

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1981

Int. Cl²

CO8G 75/04



Twórcy wynalazku: Władysław Charmas, Wawrzyniec Podkościelny

Uprawniony z patentu tymczasowego: Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
Lublin (Polska)

Sposób wytwarzania żywic typu tioeterów glicydowych pochodnych dwufenyloctenu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żywic tioeteroglicydowych przez reakcję merkaptanów z epichlorohydryną.

Żywice tioeteroglicydowe można stosować do produkcji żywic lanych, tworzyw warstwowych, klejów, kitów, szpachlówek oraz lakierów, a szczególnie jako modyfikatory typowych żywic epoksydowych. Cechuje je małą lepkość, doskonałą przyczepność, jak również duża odporność na działanie kwasów i zasad.

Znany sposób wytwarzania żywic tioeteroglicydowych opisany w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki, 3.328.353 z 1967 r. polega na działaniu nadmiarem epichlorohydryny na wielomerkaptany pochodne dwufenyloctenu w zakresie temperatur 92–107°C. Czynnikiem odcinającym chlorowódz i zamykającym pierścień epoksydowy jest 50% wodny roztwór wodorotlenku sodu. Powstająca i wprowadzana w czasie reakcji woda usuwana jest w postaci azeotropu z epichlorohydryną pod zmniejszonym ciśnieniem.

Zastosowanie tej metody do otrzymywania tioeteru glicydowego daje produkt o charakterze żywicy o zmniejszonej zawartości grup epoksydowych w porównaniu z wyliczonymi teoretycznie, dużej zawartości chloru, który nie powinien występować oraz charakteryzuje się znaczną lepkością – około 5000 cP.

Wydaje się, że w powyższym sposobie otrzymywania, niezbyt korzystne własności żywicy tioeteroglicydowej spowodowane są zanieczyszczeniami powstałymi w reakcjach ubocznych, takich jak polimeryzacja, poliaddycja, hydroliza lub niepełne odszczepienie chlorowodoru.

Obecnie stwierdzono, że wymienionych niedogodności można uniknąć i znacznie skrócić czas trwania reakcji jak i przebieg poszczególnych etapów procesu związanych z wyodrębnieniem żywicy tioeteroglicydowej.

Proces wytwarzania żywic tioeteroglicydowych według wynalazku polega na heterofazowej alkalicznej kondensacji wielomerkaptometylodwufenyloctenu o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym n wynosi 1–4 najlepiej 2, w postaci czystego indywiduum chemicznego lub mieszaniny z epichlorohydryną lub metyloepichlorohydryną.

Proces prowadzi się przy użyciu wodorotlenku alkalicznego korzystnie 15% wodnego roztworu wodorotlenku sodu w środowisku alkoholu drugorzędowego korzystnie izopropanolu. Jak stwierdzono, prowadzenie reakcji wobec alkoholu drugorzędowego pozwala na obniżenie temperatury reakcji i znaczne jej skrócenie. Czas całkowitego przereagowania substratów nie przekracza w sposobie według wynalazku 30 minut.

Synteza żywicy tioeteroglicydowej sposobem według wynalazku polega na rozpuszczeniu wielo-(merkaptometylo)-dwufenyloleńku w mieszaninie alkoholu drugorzędowego, najlepiej izopropanolu i epichlorohydryny lub metyloepichlorohydryny, przeprowadzeniu reakcji addycji przy użyciu wodnego roztworu wodorotlenku alkalicznego w temperaturze około 60°C i w czasie około 15 minut. Następnie przeprowadza się reakcję dehydrohalogenacji przez wprowadzenie dodatkowej ilości wodnego roztworu wodorotlenku alkalicznego w czasie około 10 minut i w temperaturze około 60°C. Po tym czasie warstwę organiczną oddziela się, usuwa z niej alkohol i nadmiar epichlorohydryny pod zmniejszonym ciśnieniem a następnie otrzymaną żywicę filtruje się od zanieczyszczeń, najlepiej przez filtr bibułowy.

Według wynalazku, do wytwarzania żywic tioeteroglicydowych bierze się substraty w takim stosunku, że na 1 część wagową merkaptotwiązku przypada 0,5–5 części wagowych epichlorohydryny lub metyloepichlorohydryny najkorzystniej 2,5 części wagowych, 0,01–0,05 części wagowych wodorotlenku alkalicznego korzystnie 0,025 części wagowych 15% wodnego roztworu wodorotlenku sodu jako katalizatora addycji, 0,2–0,6 części wagowych wodorotlenku alkalicznego korzystnie 0,35 części wagowych 15% wodnego roztworu wodorotlenku sodu jako czynnika dehydrohalogenacji, 1,5–5,0 części wagowych alkoholu najkorzystniej 2,25 części wagowych izopropanolu.

Żywica tioeteroglicydowa otrzymana sposobem według wynalazku charakteryzuje się lepszymi właściwościami technicznymi po utwardzeniu. Tioeter dzięki wyższej zawartości grup epoksydowych (0,52 gramorównoważników (100 g) daje po utwardzeniu produkty o wyższym stopniu usieciowania przestrzennego, charakteryzujące się lepszymi wskaźnikami wytrzymałości cieplnej, mechanicznej i chemicznej.

Sposób wytwarzania żywic tioeteroglicydowych jest dalej szczegółowo wyjaśniony na przykładach.

Przykład I Do kolby okrągłodennej czteroszylnej o pojemności 500 ml zaopatrzonej w mieszałło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr i wkraplacz wiano 39,36 g (0,15 mola) 4,4'-dwu-(merkaptometylo)-dwufenyloleńku, 139 g (1,5 mola) epichlorohydryny, 90 g (1,5 mola) izopropanolu i całość ogrzewano na łaźni wodnej do temperatury 60°C. Następnie porcjami w ciągu 15 minut dodano 6 ml katalizatora addycji w postaci 15% wodnego roztworu wodorotlenku sodu, w takim tempie aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 80°C. Po tym okresie dodano w ciągu 10 minut drugą porcję 15% wodnego roztworu wodorotlenku sodu w ilości 120 g (0,45 mola) po czym warstwę organiczną oddzielono, odpędzono z niej pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg) izopropanol, nadmiar epichlorohydryny i sączono przez filtr bibułowy. Otrzymano 51 g (91% wydajności teoretycznej) jasnożółtej żywicy tioeteroglicydowej o liczbie epoksydowej 0,52 gramorównoważników (100 g) teoretyczna liczba epoksydowa 0,53 gramorównoważników (100 g) i zawartości organicznie związanego chloru 0,4%.

Przykład II Do kolby okrągłodennej czteroszylnej o pojemności 500 ml zaopatrzonej w mieszałło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr i wkraplacz wiano 39,36 g (0,15 mola) 4,4'-dwu-(merkaptometylo)-dwufenyloleńku, 34,7 g (0,375 mola) epichlorohydryny, 90 g (1,5 mola) izopropanolu i całość ogrzewano na łaźni wodnej do temperatury 60°C. Następnie porcjami w ciągu 15 minut dodano 6 ml katalizatora addycji w postaci 15% wodnego roztworu wodorotlenku sodu w takim tempie aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 80°C. Po tym okresie dodano w ciągu 10 minut drugą porcję 15% wodnego roztworu wodorotlenku sodu w ilości 120 g (0,45 mola) po czym warstwę organiczną w temperaturze 80°C oddzielono, odpędzono z niej pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg) izopropanol, nadmiar epichlorohydryny, i sączono przez filtr bibułowy. Otrzymano 50 g (89% wydajności teoretycznej) jasnożółtej żywicy tioeteroglicydowej o liczbie epoksydowej 0,52 gramorównoważników/100 g i zawartości organicznie związanego chloru 0,5%.

Przykład III Do kolby okrągłodennej czteroszylnej o pojemności 500 ml zaopatrzonej w mieszałło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr i wkraplacz wiano 39,36 g (0,15 mola) 4,4'-dwu-(merkaptometylo)-dwufenyloleńku, 139 g (1,5 mola) epichlorohydryny, 90 g (1,5 mola) izopropanolu i całość ogrzewano na łaźni wodnej do temperatury 60°C. Następnie porcjami w ciągu 15 minut dodano 6 ml katalizatora addycji w postaci 15% wodnego roztworu wodorotlenku sodu w takim tempie aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 80°C. Po tym okresie dodano w ciągu 10 minut drugą porcję 15% wodnego roztworu wodorotlenku sodu w ilości 89,5 g (0,33 mola) po czym warstwę organiczną oddzielono, odpędzono z niej pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg) izopropanol, nadmiar epichlorohydryny i sączono przez filtr bibułowy. Otrzymano 51 g (91% wydajności teoretycznej) jasnożółtej żywicy tioeteroglicydowej o liczbie epoksydowej 0,52 gramorównoważników/100 g zawartości organicznie związanego chloru 0,3% i lepkości w 20°C 160 cP.

Przykład IV Do kolby okrągłodennej czteroszylnej o pojemności 500 ml zaopatrzonej w mieszałło mechaniczne, chłodnicę, zwrotną, termometr i wkraplacz wiano 39,36 g (0,15 mola) 4,4'-dwu-(merkaptometylo)-dwufenyloleńku, 34,7 g (0,375 mola) epichlorohydryny, 90 g (1,5 mola) izopropanolu i całość ogrzewano na łaźni wodnej do temperatury 60°C. Następnie porcjami w ciągu 15 minut dodano 6 ml katalizatora addycji w postaci

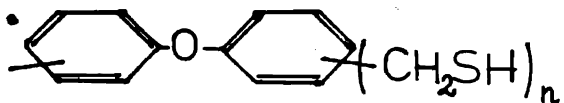
15% wodnego roztworu wodorotlenku sodu w takim tempie aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 80°C. Po tym okresie dodano w ciągu 10 minut drugą porcję 15% wodnego roztworu wodorotlenku sodu w ilości 89,5 g (0,33 mola) po czym warstwę organiczną w temperaturze 80°C oddzielono, odpędzono z niej pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg) izopropanol, nadmiar epichlorohydryny i sączono przez filtr bibułowy. Otrzymano 50 g (89% wydajności teoretycznej) jasnożółtej żywicy tioeteroglicydowej o liczbie epoksydowej 0,51 gramorównoważników/100 g i zawartości organicznie związanego chloru 0,4%.

Przykład V Do kolby okrągłodennej czteroszyjnej o pojemności 500 ml zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr i wkraplacz wlewo 39,36 g (0,15 mola) 4,4'-dwi-(merkaptometylo)-dwufenylootlenku, 139 g (1,50 mola) epichlorohydryny i całość ogrzewano na łaźni wodnej do temperatury 60°C. Następnie porcjami w ciągu 15 minut dodano 6 ml katalizatora addycji w postaci 15% wodnego roztworu wodorotlenku sodu w takim tempie aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 80°C. Po tym okresie dodano w ciągu 10 minut drugą porcję 15% roztworu wodorotlenku sodu w ilości 120 g (0,45 mola) po czym warstwę organiczną oddzielono, odpędzono z niej pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg) nadmiar epichlorohydryny i sączono przez filtr bibułowy. Otrzymano 50 g żywicy o liczbie epoksydowej 0,22 gramorównoważników/100 g i zawartości organicznie związanego chloru 9,18%.

Następnie żywicę poddano ponownej reakcji dehydrohalogenacji w ten sposób, że do kolby zawierającej 40 g wyżej wymienionej żywicy dodano 80 ml toluenu i w temperaturze 65°C wkroplono w ciągu 15 minut 55 ml 15% wodnego roztworu wodorotlenku sodu. Po tym okresie roztwór przelano do rozdzielacza, dolną warstwę oddzielono, przemyto 3 x 20 ml wodą i rozpuszczalnik odpędzono pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 37 g pomarańczowe-żółtej żywicy o liczbie epoksydowej 0,25 gramorównoważników/100 g i zawartości organicznie związanego chloru 7,81%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania żywic typu tioeterów glicydowych, pochodnych dwufenylootlenku przez reakcję merkaptanów z epichlorohydryną, z n a m i e n n y t y m, że 1 część wagową wielo-(merkaptometylo)-dwufenylootlenku o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym n wynosi 1-4, najlepiej 2, w postaci czystego indywiduum chemicznego lub mieszaniny rozpuszcza się w mieszaninie składającej się z 0,5-5, korzystnie 2,5 części wagowych epichlorohydryny lub metyloepichlorohydryny i 1,5-5 części wagowych alkoholu drugorzędowego, korzystnie izopropanolu, po czym całość ogrzewa się do temperatury około 60°C, korzystnie utrzymując tę temperaturę i wprowadza się dwustopniowo roztwór wodorotlenku metalu alkalicznego, najlepiej 15% roztwór wodorotlenku sodu, przy czym w pierwszym etapie wprowadza się przez około 15 minut 0,01-0,05 części wagowych wodorotlenku będącego katalizatorem addycji, a następnie przez około 10 minut 0,2-0,6 części wagowych wodorotlenku sodu, celem dehydrohalogenacji, po czym warstwę organiczną oddziela się, usuwa z niej alkohol i nadmiar epichlorohydryny, korzystnie pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie pozostały produkt filtruje się od zanieczyszczeń głównie w postaci chlorków alkalicznych.



WZÓR