

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

79624

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 01.02.73 (P. 160518)

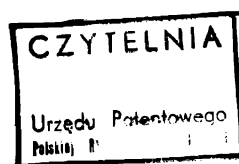
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.03.74

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1977

MKP C08g 30/00

Int. Cl.² C08G 59/00



Twórcy wynalazku: Zbigniew Brzozowski, Anna Ptak, Rudolf Kuboszek

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób epoksydowania mieszanin zawierających produkty oligomeryzacji butadienu

Przedmiotem wynalazku jest sposób epoksydowania mieszanin zawierających produkty oligomeryzacji butadienu, np. 1,5-cyklooktadien. Epoksydowane produkty tego rodzaju, zwłaszcza epoksydowany 1,5-cyklooktadien, mają zastosowanie jako samodzielne — żywice utwardzane bezwodnikami, jako aktywne rozcieńczalniki żywic opartych na dianie, do syntezy żywic w reakcji ze związkami dwufunkcyjnymi jak dwuaminy, dwualdehydy, kwasy dwukarboksylowe, diole, jako stabilizatory do żywic chlorowinyłowych itp.

W dotychczasowej praktyce, mieszaniny otrzymywane na drodze oligomeryzacji butadienu najpierw są rozdzielane na poszczególne składniki, a następnie składniki te osobno epoksyduje się przez utlenienie wiązań podwójnych, bezwodnymi roztworami kwasu nadoctowego.

Podstawową niedogodnością w takim postępowaniu jest konieczność stosowania kłopotliwej i kosztownej destylacji i rektyfikacji, które to operacje są niezbędne dla rozdzielania mieszaniny na składniki. Ponadto niekorzystne jest epoksydowanie np. samego 1,4-winylocykloheksanu, gdyż reakcja ta przebiega wolno i wymaga stosowania podwyższonej temperatury. W przypadku innych składników wyodrębnionych z surowych mieszanin oligomeryzacji butadienu, np. 1,5-cyklooktadienu, reakcję epoksydowania prowadzi się w niższej temperaturze, 30–35°C, lecz ma ona przebieg silnie egzotermiczny.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie dotychczasowych niedogodności. Jako podstawowe zadanie techniczne jakie zostało postawione do rozwiązania było opracowanie sposobu otrzymywania z dużą wydajnością epoksydowanych surowych mieszanin oligomeryzacji butadienu, które ze względu na swoje własności mogłyby zastąpić epoksydowe pochodne poszczególnych składników tych mieszanin.

Okazało się, że cel ten można osiągnąć epoksydując surowe mieszaniny zawierające produkty oligomeryzacji butadienu bez uprzedniego poddawania ich procesom rozdzielania na poszczególne składniki. Stwierdzono także, że reakcja epoksydowania surowych mieszanin otrzymanych w wyniku oligomeryzacji butadienu szczególnie korzystnie przebiega w obecności jonitów, dzięki czemu wyeliminowane jest szkodliwe działanie tworzącego się np. kwasu octowego na powstający związek epoksydowy.

Sposób według wynalazku jest dogodny gdyż występuje tu połączenie dwu typów procesów jakie mają miejsce podczas epoksydowania poszczególnych składników mieszanin, tj. procesu podstawowego, któremu towarzyszy spadek potencjału termodynamicznego i procesu, który wymaga doprowadzenia energii chemicznej.

Epoksydowanie tych produktów w mieszaninie powoduje, że energochłonny proces epoksydowania jednego składnika napędzany jest procesem podstawowym epoksydowania innego składnika, bez specjalnego zużycia energii a nawet korzystnie absorbując energię i zmniejszając w ten sposób ilość ciepła, które trzeba usunąć w procesie podstawowym.

W sposobie według wynalazku do surowej mieszaniny produktów oligomeryzacji butadienu dodaje się czynnik epoksydujący, np. roztwór kwasu nadoctowego w octanie etylu, ewentualnie anionit lub kationit i całość miesza się w temperaturze 30–60°C. Po zakończeniu epoksydowania, jeżeli nie zastosowano jonitu, produkt wyodrębnia się przez próżniową destylację frakcjonowaną po uprzednim oddestylowaniu czynnika epoksydującego na kolumnie rektyfikacyjnej pod próżnią w postaci azeotropu z etylobenzenem. W przypadku prowadzenia reakcji w obecności jonitu, po jego oddzieleniu, mieszaninę poddaje się destylacji frakcjonowanej.

Sposobem według wynalazku, w którym zostały wyeliminowane dodatkowe procesy rozdestylowywania substratów, otrzymuje się produkt z dużą wydajnością.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony na przykładach wykonania.

Przykład I. Do 12,9 g mieszaniny 1,5-cyklooktadienu i 4-winylocykloheksenu o stosunku mas obu składników wynoszącym odpowiednio 3 : 5 wkrapla się w ciągu 1 godziny 200 g 10,9% roztworu kwasu nadoctowego w octanie etylu zawierającego 5,3% kwasu octowego. Temperatura reakcji w czasie wkrapiania roztworu kwasu nadoctowego, a także przez następne 2,5 godziny po jego zakończeniu wynosi 50°C. Osiąga się 75% przereagowanie kwasu nadoctowego. Następnie na kolumnie rektyfikacyjnej o zdolności rozdzielczej równej pięciu półkom teoretycznym przeprowadza się destylację azeotropową z etylobenzenem w celu usunięcia znajdującego się w mieszaninie poreakcyjnej kwasu octowego i nieprzereagowanego kwasu nadoctowego. Do kolby zawierającej 300 g etylobenzenu wkrapla się mieszaninę poreakcyjną. Temperatura na głowicy kolumny zmienia się w granicach 31–46,5°C przy ciśnieniu 20–40 mm Hg. Stosuje się stosunek odcieku do destylatu wynoszący 2. Następnie przeprowadza się próżniową destylację frakcjonowaną, zbierając frakcję wrzącą w granicach temperatur 92–122°C przy ciśnieniu 5 mm Hg. Otrzymuje się 8,2 g produktu, co stanowi 49,7% wydajności teoretycznej, którego analiza na grupy epoksydowe daje wyniki 1,194 gramorównoważników epoksydowych na 100 g badanej żywicy, co odpowiada 68,14% zawartości grup epoksydowych. Analiza na spalanie wykazuje 65,85% zawartości węgla i 9,42% wodoru.

Przykład II. Do 13,6 g mieszaniny 1,5-cyklooktadienu i 1,5,9-cykłododekatrienu o stosunku mas obu składników wynoszącym odpowiednio 3 : 1, wkrapla się w ciągu 1 godziny 200 g 11,5% roztworu kwasu nadoctowego w octanie etylu, zawierającego 6,4% kwasu octowego. Temperatura reakcji w czasie wkrapiania roztworu kwasu nadoctowego, a także przez następne 2 godziny po jego zakończeniu wynosi 35°C. Osiąga się 90% przereagowanie kwasu nadoctowego. Następnie na kolumnie rektyfikacyjnej o zdolności rozdzielczej równej pięciu półkom teoretycznym przeprowadza się destylację azeotropową z etylobenzenem w celu usunięcia znajdującego się w mieszaninie poreakcyjnej kwasu octowego i nieprzereagowanego kwasu nadoctowego. Do kolby zawierającej 300 g etylobenzenu wkrapla się mieszaninę poreakcyjną. Temperatura na głowicy kolumny zmienia się w granicach 38–48,5°C przy ciśnieniu 25–48 mm Hg. Stosuje się stosunek odcieku do destylatu wynoszący 2. Następnie przeprowadza się próżniową destylację frakcjonowaną zbierając frakcję wrzącą w granicach temperatur 95–155°C przy 3 mm Hg. Otrzymuje się 14,3 g produktu końcowego, co odpowiada 81,3% wydajności teoretycznej. Analiza na grupy epoksydowe daje wynik: 1,309 gramorównoważników epoksydowych na 100 g żywicy, co odpowiada 74,04% zawartości grup epoksydowych. Analiza na spalanie wykazuje 65,14% zawartości węgla i 8,01% zawartości wodoru.

Przykład III. 12,9 g mieszaniny 1,5-cyklooktadienu i 4-winylocykloheksenu o stosunku mas obu składników wynoszącym odpowiednio 3 : 5 rozpuszczonej w 200 g octanu etylu miesza się z 194 g odwodnionej żywicy anionowej typu Dowex 1 do nasycenia żywicy roztworem. W temperaturze 50°C, przy energicznym mieszanii, wkrapla się przez 1 godzinę 200 g 10,9% roztworu kwasu nadoctowego w octanie etylu zawierającego 5,3% kwasu octowego. Przez 2 godziny po zakończeniu wkrapiania mieszaninę w kolbie miesza się utrzymując temperaturę 50°C. Następnie żywicę anionową odsącza się od mieszaniny poreakcyjnej. W celu usunięcia rozpuszczalnika przeprowadza się próżniową destylację frakcjonowaną zbierając frakcję wrzącą w granicach temperatur 91–111°C przy ciśnieniu 5 mm Hg. Otrzymuje się 10,1 g produktu co stanowi 61,3% wydajności teoretycznej. Analiza na grupy epoksydowe dała wynik: 1,262 gramorównoważniki epoksydowe na 100 g badanej żywicy co odpowiada 72,42% zawartości grup epoksydowych. Analiza na spalanie wykazuje 66,97% zawartości węgla i 8,92 wodoru.

Przykład IV. 13,6 g mieszaniny 1,5-cyklooktadienu i 1,5,9-cykłododekatrienu o stosunku obu składników wynoszącym odpowiednio 3 : 1 rozpuszczonej w 200 g octanu etylu miesza się z 214 g odwodnionej żywicy anionowej typu Dowex 1 do nasycenia żywicy roztworem. W temperaturze 35°C przy silnym mieszanii w ciągu 1 godziny wkrapla się 200 g 11,5% roztworu kwasu octowego w octanie etylu zawierającego 6,4% kwasu

octowego. Przez dwie godziny po zakończeniu wkrapiania mieszaninę miesza się utrzymując temperaturę 35°C, po czym żywicę anionową odsącza się od mieszaniny poreakcyjnej. W celu wyodrębnienia związku epoksydowego przeprowadzono destylację frakcjonowaną zbierając frakcję wrzącą w granicach temperatur 96–148°C przy ciśnieniu 6 mm Hg. Otrzymuje się 15,8 g produktu końcowego, co odpowiada 89,8% wydajności teoretycznej. Analiza na grupy epoksydowe daje wynik: 1,392 gramorównoważników epoksydowych na 100 g żywicy co odpowiada 79,4% zawartości grup epoksydowych. Analiza na spalanie wykazuje: 67,10% zawartości węgla i 8,31% zawartości wodoru.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób epoksydowania mieszanin zawierających produkty oligomeryzacji butadienu przez utlenianie wiązań podwójnych, znamienny tym, że do surowej mieszaniny produktów oligomeryzacji butadienu dodaje się czynnik epoksydujący bez uprzedniego rozdzielania tych mieszanin na poszczególne składniki.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że reakcję epoksydowania korzystnie prowadzi się w obecności jonitów.