



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 24.12.75 (21) 2304651/23-04

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 30.09.80, Бюллетень № 36

Дата опубликования описания 30.09.80

(11) 767104

(51) М. Кл.³

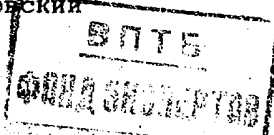
С 07 В 303/30
С 08 К 5/15

(53) УДК 547.27'
678.643
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

О.П.Гаврилова, Л.И.Маркелова, Н.А.Недоля, Н.А.Никитина,
Х.Х.Нурксе, Г.Н.Петров, Э.Э.Райдмаа, Л.Я.Раппопорт,
И.И.Тростянская, В.А.Трофимов, С.Л.Фиговский
и В.А.Цитохцев

(71) Заявитель



(54) ДИГЛИЦИДИЛОВЫЕ АЦЕТАЛЬСОДЕРЖАЩИЕ ЭФИРЫ
АРОМАТИЧЕСКИХ ДИОЛОВ В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩЕГО
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАСТИК, ГЕРМЕТИКОВ
И ПОКРЫТИЙ И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Изобретение относится к неописан-
ным в литературе диглицидиловым
ацетальсодержащим эфирам ароматичес-
ких диолов и к новому способу их
получения.

Предложенные соединения могут
быть использованы в качестве связу-
ющего для получения полимерных мастик,
герметиков и покрытий.

Известны диглицидиловые эфиры ди-
фенилолпропана или алкилрезорцинов,
которые используются в качестве свя-
зующего для получения полимерных гер-
метиков, покрытий [1].

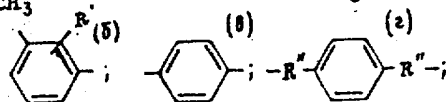
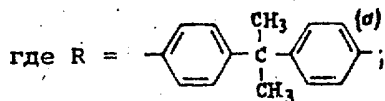
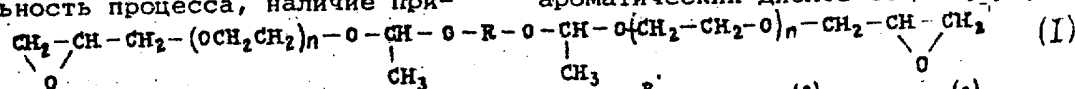
Известные диглицидиловые эфиры
бисфенолов и дифенолов получают пу-
тем взаимодействия бисфенолов или ди-
фенолов с избытком бифункционального
эпоксидного соединения, в частности
эпихлоргидрина, в щелочной среде
при повышенной температуре [2].

Недостатками способа является
длительность процесса, наличие при-

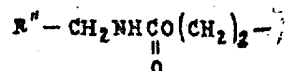
месей (NaCl, эпихлоргидрина) в ко-
нечном продукте, что требует длитель-
ной очистки, наличие значительного
количества сточных вод, специальные
условия работы с высокотоксичным
эпихлоргидрином.

Однако для выполнения этой функци-
и известные диглицидиловые эфиры не
удовлетворяют всем требованиям,
предъявляемым к связующим указанно-
го назначения, так как при отвержде-
нии их аминами эти соединения дают
трехмерностные жесткие и прочные
полимеры.

С целью расширения ассортимента
диглицидиловых эфиров, которые обла-
дают улучшенными свойствами по срав-
нению с известными и могут быть ис-
пользованы в качестве связующего для
получения полимерных мастик, герме-
тиков и покрытий, предлагают дигли-
цидиловые ацетальсодержащие эфиры
ароматических диолов общей формулы

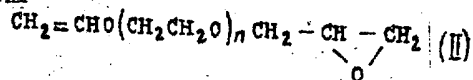


R^1 - низший алкил;

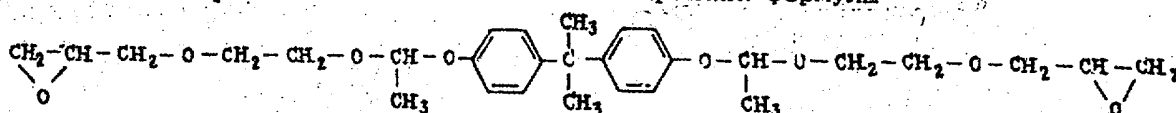


n - 1-3.

Диглицидиловые эфиры формулы I получают взаимодействием бис- или дифенола с винилглицидиловым эфиром формулы



где n имеет указанное значение, при температуре 20-50°C в присутствии органической перфторкислоты в качестве катализатора.

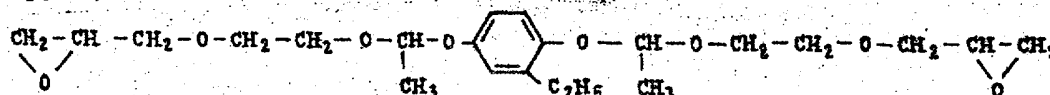


В колбу, снабженную мешалкой и термометром, загружают 22,8 г дифенилолпропана и 31,8 г винилглицидилового эфира этиленгликоля. При 20°C вводят 0,09 г CF_3COOH . Температура реакции поднимается за счет саморазогрева до 80°C. Процесс взаимодействия ведут 10 мин, после чего вводят 0,09 мл триэтиламина.

Полученный ацетальсодержащий глицидиновый эфир имеет характеристики, представленные в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Наименование	Найдено	Вычислено
1	2	3
Содержание, %		
C	62,3	62,9
H	7,4	7,8
Содержание эпоксидных групп, %	16,0	17,4



В колбу, снабженную мешалкой и термометром, загружают 21,8 г винилглицидилового эфира этиленгликоля и растворяют в нем 10,2 г смеси алкилрезорцинов, содержащих 23% групп OH. При 25°C вводят 0,15 г $\text{C}_3\text{F}_7\text{COOH}$. Температура поднимается до 64°C. Процесс ведут 40 мин при 30°C, после чего вводится 0,1 мл триэтиламина.

Полученный ацетальсодержащий глицидиловый эфир имеет характеристики, представленные в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Наименование	Найдено	Вычислено
1	2	3
Содержание, %		
C	56,9	57,2
H	8,0	8,4
Содержание эпоксидных групп, %	18,1	20

Выход целевого продукта составляет до 98%.

Предлагаемый способ осуществляется в течение 3-40 мин в зависимости от используемого бисфенола и катализатора. По окончании процесса катализатор нейтрализуют третичным амином.

Процесс по такому способу можно вести как периодически, так и в установках непрерывного действия. Получение подобных соединений в условиях предлагаемого способа не было известно.

Пример 1. Получение 4,4'-бис-метилацетальэтоксиглицидилдифенилпропана формулы

15

Продолжение табл. 1

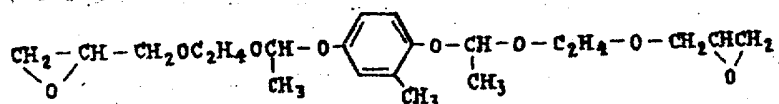
	1	2	3
25	Содержание винильных групп, %	0,00	0,00
	Содержание OH-групп, %	0,07	0,00
30	Молекулярный вес	497	503
	Выход продукта, г	54	
	Выход продукта, %	98	
35	Вязкость при 25°C, П	80	
	Температура стеклования, °C	-72	

Пример 2. Получение 1,3-бисметилацетальэтоксиглицидил-5-этилбензола формулы

Продолжение табл. 2

	1	2	3
50	Содержание винильных групп, %	0,00	0
	Содержание гидроксильных групп, %	0,12	0
55	Молекулярный вес	362	-
	Вязкость при 25°C, П	11	
60	Выход продукта, г	31,5	
	Выход продукта, %	99	
65	Температура стеклования, °C	-75	

Пример 3. Получение 1,3-бис-метилацетальэтоксиглицидил-5-метилбензола формулы

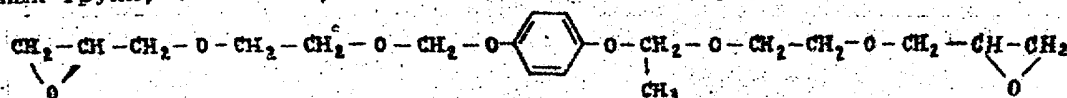


В колбе, снабженной мешалкой и термометром, растворяют 10 г 5-метилрезорцина, в 25,6 г винилглицидилового эфира этиленгликоля. При 20°C вводят 0,2 г $\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$. Температура поднимается до 78°C. Процесс ведут 15 мин при 20°C, после чего в систему подают 0,2 мл триэтиламина.

Полученный ацетальсодержащий эпоксидный олигомер на основе алкилрезорцинов имеет характеристики, представленные в табл. 3.

Таблица 3

Наименование	Найдено	Вычислено
1	2	3
Содержание, %		
С	55,0	55,4
Н	7,2	7,8
Содержание эпоксидных групп, %	22,3	23

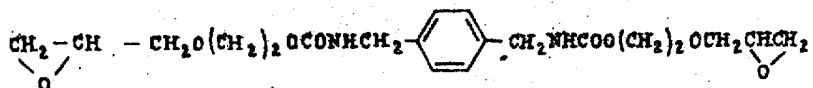


В колбе, снабженной мешалкой и термометром, растворяют 11 г гидрохинона в 31,7 г винилглицидилового эфира этиленгликоля. При 20°C вводят 0,16 г $\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$. Температура поднимается до 80°C. Процесс ведут 30 мин без обогрева, после чего вводят 0,1 мл триэтиламина.

Полученный ацетальсодержащий глицидиловый эфир имеет характеристики, представленные в табл. 4.

Таблица 4

Наименование	Найдено	Вычислено
1	2	3
Содержание, %		
С	53,8	54,4
Н	7,8	8,04
Содержание эпоксидных групп, %	21,3	22



В колбе, снабженной мешалкой и термометром, при 80°C растворяют 32,7 г гликолькарбоната в 43,8 г винилглицидилового эфира диэтиленгликоля, смесь охлаждают до 50°C и вводят 0,2 г $\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$. Температура смеси поднимается до 90°C. Процесс

Продолжение табл. 3

	1	2	3
10	Содержание винильных групп, %	0,00	0,00
	Содержание OH-групп, %	0,1	0,00
15	Молекулярный вес	392	398
	Выход продукта, г	33,5	
20	Выход продукта, %	98	
	Вязкость при 25°C, П	8	
25	Температура стеклования, °C	-79	

Пример 4. Получение 1,4-бис-метилацетальэтоксиглицидилбензола формулы

Продолжение табл. 4

	1	2	3
35	Содержание винильных групп, %	0,00	0,00
	Содержание гидроксильных групп, %	0,05	0,00
40	Молекулярный вес	380	370
	Выход, г	42,6	
	Выход продукта, %	98	
45	Вязкость при 25°C, П	50	
50	Температура стеклования, °C	-69	

Пример 5. Получение диметилацетальэтоксиглицидилдиэтилгликолькарбамата п-ксилилена формулы

ведут 10 мин без обогрева, после чего в реакционную смесь вводят 0,2 мл триэтиламина.

Полученный ацетальсодержащий на основе гликолькарбоната целевой продукт имеет характеристики, представленные в табл. 5.

Т а б л и ц а 5

Наименование	Найдено	Вычислено
Содержание, %		
С	51,7	52
Н	7,2	7,7
Содержание эпоксидных групп, %	4,1	4,7
	10,9	11,5
Содержание винильных групп, %	0,00	0,00
Содержание ОН-групп, %	0,07	0,00
Молекулярный вес	675	674
Выход продукта, г	76,5	
Выход продукта, %	98	
Вязкость при 60°C, П	110	
Температура стеклования, °C	-78	

Пример 6. Получение 4,4-бис-метилацетальдиэтоксиглицидилдифенилпропана формулы I, в которой R = а, n = 2.

В колбу, снабженную мешалкой и термометром загружают 22,8 г дифенилпропана и 41,4 г винилглицидилового эфира диэтиленгликоля. При 20°C вводят 0,11 г CF₃COOH. Температура реакции самопроизвольно поднимается до 80°C. Процесс ведут в течение 10 мин, после чего вводят 0,11 мл триэтиламина.

Выход 64 г.

Полученный 4,4-бис-метилацетальдиэтоксиглицидилдифенилпропан имеет характеристики, представленные в табл. 6.

Т а б л и ц а 6

Наименование	Найдено	Вычислено
1	2	3
Содержание, %		
С	64,9	65,2
Н	7,5	8,0
Содержание эпоксидных групп, %	11,0	11,8
Содержание винильных групп, %	0,00	0,00

Продолжение табл. 6

1	2	3
Содержание ОН-групп, %	0,10	0,00
5 Молекулярный вес	529	540
Вязкость при 25°C, П	9	
10 Температура стеклования, °C	-75	

Пример 7. Получение 4,4-бис-метилацетальтриэтоксиглицидилдифенилпропана.

Аналогично условиям примера 1 смешивают 22,8 г дифенилпропана, 53,3 г винилглицидилового эфира триэтиленгликоля и 0,15 г CF₃COOH. Процесс ведут в течение 20 мин, после чего вводят 0,15 мл триэтиламина.

20 Выход 76 г.

Полученный 4,4-бис-метилацетальтриэтоксиглицидилдифенилпропан имеет характеристики, представленные в табл. 7.

25

Т а б л и ц а 7

Наименование	Найдено	Вычислено
30		
Содержание, %		
35 С	50,1	50,6
Н	7,9	7,6
Содержание эпоксидных групп, %	11,7	12,5
40 Содержание винильных групп, %	0,00	0,00
Содержание ОН-групп, %	0,15	0,00
45 Молекулярный вес	557	570
Вязкость при 25°C, П	9	
50 Температура стеклования, °C	-70	

Наличие в молекуле предложенных соединений ацетальных звеньев обеспечивает увеличение эластичности полимерных материалов на их основе, их относительное удлинение при разрыве составляет от 20 до 200%.

Введение эфиров формулы I в промывленные смолы на основе бис- и дифенолов (ЭД-22, ЭИС-1) в количестве 20-40% позволяет также увеличить и ударостойкость полимерных композиций. Для испытаний изготовлены образцы мастик, содержащие в качестве связу-

ющего промышленные смолы ЭД-20 и ЭИС-1 и предложенные эфиры (смола ЭД-В-15,5 - соединение формулы I, где R = а, смола ЭИС-В-22,3 - соединение формулы I, где R = б при R' - CH₃, в качестве наполнителя маршалит - 140 вес.ч. в качестве отвердителя - ксилитендиамин, в стехиометрическом соотношении.

Образцы изготовлялись в лопастном смесителе в течение 12 мин при 20°C и выдерживались в течение 30 суток при 20±2°C.

5 Сравнительные данные по эластичности полимерных композиций на основе предложенных и известных связующих представлены в табл. 8.

Т а б л и ц а 8

№ пп	Показатели	Вид связующего			
		эпоксид- ная диано- вая смола ЭД-20 из- вестная	эпоксид- ная ал- килрезор- циновая смола ЭИС-1 из- вестная	ЭД-В-15,5 предложен- ная	ЭИС-В-22,3 (предложен- ная)
1	Предел прочнос- ти при растяже- нии, МПа*	20,6	18,2	29,8	26,7
2	Относительное удлинение при разрыве, %	0,39	0,34	19,3	19,8
3	Внутренние на- пряжения при твердении на бетонной под- ложке, МПа	3,9	4,1 3,9	0,35	0,45
4	Износ струей абразива, см ³ /мин	0,46	0,51	0,22	0,27
5	Водопоглоще- ние за 24 ч, %	0,30	0,25	0,35	0,35
6	Удельная удар- ная вязкость, КПа/м	4,1	3,7	18,8	18,3

П р и м е ч а н и е. МПа - определение методом Паскаля.

Данные по ударостойкости компози- 50
ций на основе известных связующих
с введением предлагаемых (смола
ЭД-В-15,5 и смола ЭИС-В-22,3) и ком-
позиций на основе известных эпоксид-
ных олигомеров без добавки предлагае- 55
мых представлены в табл. 9.

В качестве отвердителя был взят
ксилитендиамин в стехиометрическом
соотношении. Режим отверждения ком-
позиций аналогичен указанному: выдер- 60
живание 30 суток, при 20±2°C.

Состав 1, вес.ч.:

Смола ЭД-20	100
Маршалит	140

Состав 2, вес.ч.:

Смола ЭД-20	70
Смола ЭД-В-15,5	30
Маршалит	140

Удельная ударная вязкость соста-
ва 1-3,9, состава 2 - 11,4 КПа/м.

Состав 3, вес.ч.:

Смола ЭИС-1	100
Маршалит	140

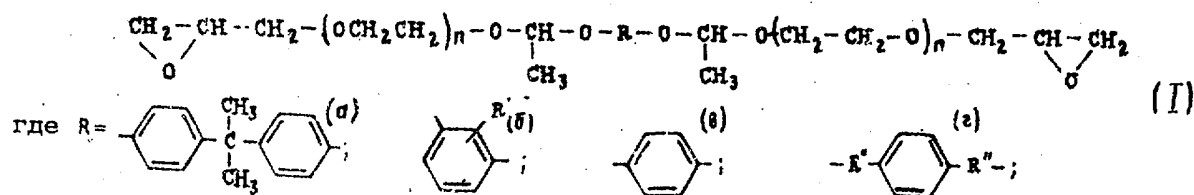
Состав 4, вес.ч.:

Смола ЭИС-1	60
Смола ЭИС-В-22	3-40
Маршалит	140

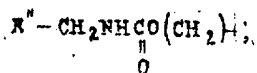
то увеличение ударостойкости композиций.

Формула изобретения

1. Диглицидиловые ацетальсодержащие эфиры ароматических диолов общей формулы

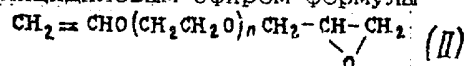


R^1 - низший алкил



п - целое число 1-3,
в качестве связующего для получения
полимерных мастик, герметиков и по-
крытий.

2. Способ получения диглицидиловых ацетальсодержащих эфиров ароматических диолов по п.1, отличающийся тем, что бисфенол или дифенол подвергают взаимодействию с винилглицидиловым эфиром формулы



15 где n-имеет указанное значение, при температуре 20-50°C в присутствии органической перфторкислоты в качестве катализатора с последующим выделением целевого продукта.

20 Источники информации,
принятые во внимание при экспертизе

1. Благонравова А.А. и др. "Лако-
25 вые эпоксидные смолы", М., "Химия",
1970, с. 60.

2. Патент США № 2585115,
кл. 260-47.1, опублик. 1945.

Редактор Т.Никольская Составитель М.Меркулова
Техред Н. Ковалева Корректор О.Ковинская

Заказ 7127/20

Тираж 495

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Філіал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектна, 4