

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

77 954

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Kl. 39b⁵, 30/12

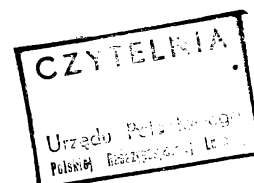
Zgłoszono: 16.09.1971 (P. 150519)

Pierwszeństwo: _____

MKP: C08g 30/12

Zgłoszenie ogłoszono: 31.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 28.04.1975



Twórcy wynalazku: Piotr Penczek, Tadeusz Matynia

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania żywic epoksydowych typu estrów glicydylowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żywic epoksydowych typu estrów glicydylowych przez reakcję soli kwasu wielokarboksylowego z lub metyloepichlorohydryną. Żywice te utwardzają się przy użyciu znanych utwardzaczy do żywic epoksydowych.

Żywice typu estrów glicydylowych wytwarza się znanymi sposobami ze związków zawierających grupy karboksylowe przez reakcję tych związków z epichlorohydryną lub metyloepichlorohydryną, a następnie odchlorowodorowanie powstałych estrów za pomocą związków alkalicznych albo przez reakcję soli związków zawierających grupy karboksylowe z epichlorohydryną lub metyloepichlorohydryną. W tym ostatnim przypadku stosuje się sole metali alkalicznych, zwłaszcza sodowe lub potasowe, a reakcję przeprowadza się korzystnie w środowisku bezwodnym w obecności katalizatora, zwłaszcza halogenku czteroalkiloamoniowego lub benzylo-trójkalkiloamoniowego.

Do wytwarzania związków i żywic typu estrów glicydylowych stosowano w znanych sposobach kwasy jednokarboksylowe, jak kwas benzoesowy, kalafonię i chlorowaną kalafonię, kwasy dwukarboksylowe lub ich bezwodniki, jak bezwodnik ftalowy, bezwodnik kwasu 1,2-cykloheksanodwukarboksylowego, kwas adypinowy, kwas azelainowy, dimeryzowane kwasy tłuszczowe, kwasy trójkarboksylowe lub ich bezwodniki, jak kwas maleopimarowy, oraz oligomery zawierające różną ilość grup karboksylowych w cząsteczce, jak żywice z kwasu benzoesowego i formaldehydu.

Obecnie stwierdzono, że żywice epoksydowe typu estrów glicydylowych, odznaczające się stosunkowo niewielką lepkością oraz zwiększoną elastycznością po utwardzeniu, uzyskuje się przez reakcję soli kwasu wielokarboksylowego z epichlorohydryną lub metyloepichlorohydryną w ten sposób, że jako kwas wielokarboksylowy stosuje się produkty reakcji węglowodorów terpenowych, zwłaszcza terpentyny, z bezwodnikiem maleinowym.

Jako produkt wyjściowy do wytwarzania żywic w sposobie według wynalazku stosuje się najkorzystniej produkty reakcji bezwodnika maleinowego z terpenami wytworzone w obecności katalizatora kwaśnego, na przykład kwasu fosforowego. Korzystnie stosuje się produkty reakcji oddzielone od katalizatora kwaśnego przez oddestylowanie. Do stosowania w sposobie według wynalazku nadaje się także produkt reakcji terpenów

z bezwodnikiem maleinowym wytworzony w nieobecności kwasu i w szczególnym przypadku oddzielony od żywiczych produktów reakcji przez oddestylowanie. Do reakcji z epichlorohydryną lub metyloepichlorohydryną stosuje się zwłaszcza sole sodowe i potasowe produktów reakcji terpenów z bezwodnikiem maleinowym. W zasadzie wszystkie grupy bezwodnikowe w tych produktach winny być przeprowadzone w sole sodowe lub potasowe. Sole stosowane w sposobie według wynalazku uzyskuje się najkorzystniej przez ogrzewanie roztworu wodorotlenku sodowego lub potasowego z produktem reakcji terpenów z bezwodnikiem maleinowym.

Reakcję wymienionych soli z epichlorohydryną lub metyloepichlorohydryną przeprowadza się korzystnie w obecności katalizatora, jak halogenku czteroalkiloamoniowego lub benzylotrójalkiloamoniowego, na przykład chlorku benzylotrójmetyloamoniowego.

Reakcję wymienionych soli z epichlorohydryną lub metyloepichlorohydryną przeprowadza się przy użyciu co najmniej 1 mola epichlorohydryny lub metyloepichlorohydryny na jeden mol reszt karboksylowych w soli, a najkorzystniej przy nadmiarze molowym epichlorohydryny lub metyloepichlorohydryny w stosunku do reszt karboksylowych w soli, wynoszącym od 1 do 15.

Reakcję przeprowadza się przez ogrzewanie epichlorohydryny lub metyloepichlorohydryny z wysuszoną solą lub z roztworem wodnym soli sodowej lub potasowej produktów reakcji terpenów z bezwodnikiem maleinowym.

Reakcję przeprowadza się korzystnie w temperaturze od 60°C do temperatury wrzenia epichlorohydryny, metyloepichlorohydryny lub ich mieszaniny.

Usuwanie nieorganicznych produktów ubocznych i wydzielanie żywicy z mieszaniny poreakcyjnej przeprowadza się znanymi sposobami, na przykład przez przemycanie wodą, azeotropowe oddestylowanie wody, odfiltrowanie, odwirowanie lub sedymentację nierozpuszczalnych w tych warunkach soli nieorganicznych oraz oddestylowanie lotnych składników mieszaniny reakcyjnej.

Żywice epoksydowe uzyskane sposobem według wynalazku odznaczają się korzystnymi właściwościami technologiczno-przetwórczymi, zwłaszcza przy utwardzaniu aminami, poliaminoamidami lub bezwodnikami kwasowym. Pod względem lepkości i reaktywności są one zbliżone do małych cząsteczkowych dianowych żywic epoksydowych, dlatego też można je stosować do odlewania, także z dodatkiem napełniacza mineralnego.

Utwardzone kompozycje mają korzystne właściwości wytrzymałościowe, a w szczególności odznaczają się zwiększoną elastycznością.

P r z y k ł a d I. Mieszaninę 100 g terpentyny balsamicznej z *Pinus Silvestris*, 72 g bezwodnika maleinowego i 2 g 70% kwasu fosforowego ogrzewa się przez 2 godziny w temperaturze 140°C. Produkt reakcji wprowadza się porcjami do 400 g 21% roztworu wodnego wodorotlenku potasowego i ogrzewa do wrzenia, mieszając do całkowitego rozpuszczenia. Uzyskany roztwór zagęszcza się, a następnie suszy, po czym rozdrabnia się uzyskaną sól. Dokładnie wysuszoną sól potasową w ilości 100 g wprowadza się do 500 g epichlorohydryny z dodatkiem 4 g chlorku benzylotrójmetyloamoniowego i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną do wrzenia przez 4 godziny. Mieszaninę poreakcyjną przemycza się wodą do zaniku reakcji na chlorki, po czym nadmiar epichlorohydryny oddestylowuje się pod normalnym, a przy końcu pod zmniejszonym ciśnieniem. Uzyskuje się 250 g ciekłej żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,39 gramorównoważników/100 g.

Uzyskaną żywicę w ilości 100 g miesza się z 60 g bezwodnika sześciowodoroftalowego i 0,1 g trój/dwumetyloaminometylo-/fenolu i utwardza się w temperaturze 130°C.

P r z y k ł a d II. Produkt reakcji terpentyny balsamicznej z *Pinus Silvestris* i bezwodnika maleinowego według przykładu I poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Uzyskany jasnożółty produkt destylacji przerabia się na żywicę epoksydową według przykładu I. Uzyskuje się 252 g ciekłej żywicy o kolorze ciemno-żółtym o liczbie epoksydowej 0,40 gramorównoważnika/100 g.

P r z y k ł a d III. Mieszaninę 100 g terpentyny balsamicznej z *Pinus Silvestris* i 72 g bezwodnika maleinowego ogrzewa się przez 3 godziny w temperaturze 140°C, a następnie przez 1 1/2 godziny w temperaturze 160°C. Ciekły produkt reakcji wprowadza się porcjami do 400 g 21% roztworu wodorotlenku potasowego ogrzanego do temperatury 80°C. Uzyskany roztwór o temperaturze 80°C wkrapla się do 250 g epichlorohydryny ogrzanej do temperatury 80°C. Po dodaniu całej ilości roztworu mieszaninę ogrzewa się w podanej wyżej temperaturze przez 3 godziny, a następnie przemycza wodą do zaniku reakcji na chlorki, po czym nadmiar nieprzereagowanej epichlorohydryny oddestylowuje się najpierw pod normalnym, a pod koniec pod zmniejszonym ciśnieniem. Uzyskuje się stałą żywicę epoksydową o liczbie epoksydowej 0,35 gramorównoważnika/100 g.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania żywic epoksydowych przez reakcję soli kwasu wielokarboksylowego z epichlorohydryną lub metyloepichlorohydryną, korzystnie w obecności katalizatora, **znamienny tym**, że jako kwas wielokarboksylowy stosuje się produkt reakcji bezwodnika maleinowego z węglowodorami terpenowymi.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się produkt reakcji bezwodnika maleinowego z węglowodorami terpenowymi wytworzony w obecności kwasu lub substancji powodującej powstawanie kwasu w warunkach reakcji.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się produkt reakcji bezwodnika maleinowego z węglowodorami terpenowymi wytworzony w nieobecności kwasu i w szczególnym przypadku oddzielony od żywicznych produktów reakcji przez oddestylowanie.