



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 15.03.74 (P. 169582)

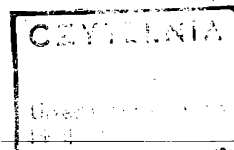
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.10.75

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

MKP C08g 30/04
C07d 1/18

Int. Cl.²
C08G 75/20
C07D 1/28



Twórcy wynalazku: Gabriel Rokicki, Zbigniew Brzozowski, Barbara Pogorzelska-Marciniak, Marek Gnatowski

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania małowartościowych epoksydowanych polieterów aromatycznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania epoksydowanych polieterów aromatycznych, np. polisulfonów o ciężarze cząsteczkowym 600—4000. Polietera te stosuje się do wytwarzania prepregów do laminatów, zaprasek, klejów itp.

Znane wielocząsteczkowe polietera aromatyczne otrzymuje się na drodze polikondensacji soli metali alkalicznych bisfenoli ze związkami chlorowco-bisfenylowymi zawierającymi między pierścieniami aromatycznymi dwuwartościową grupę elektroakceptorową, np. grupę sulfonową. Reakcję tę prowadzi się w rozpuszczalniku polarnym, jak np. sulfolan i w podwyższonej temperaturze. Polimery te, jakkolwiek odznaczają się dużą odpornością termiczną i dobrymi własnościami mechanicznymi oraz dielektrycznymi, to jednak nie wykazują dostatecznej odporności chemicznej i dobrej adhezji w stosunku do metalu, szkła itp.

Okazało się, że wad tych nie mają małowartościowe epoksydowane polietera aromatyczne, które otrzymuje się sposobem według wynalazku.

Sposób ten polega na reakcji soli metalu alkalicznego bisfenolu ze związkiem chlorowcobisfenylowym zawierającym między pierścieniami aromatycznymi dwuwartościową grupę elektroakceptorową, który stosuje się w niedomiarze w granicach 0,5—0,9/mola/1 mol bisfenolu. Otrzymany w ten sposób oligomer polieteru aromatycznego o łańcuchach zakończonych grupami fenolanowymi epoksyduje się epichlorohydryną gliceryny w bezwodnym środo-

2

wisku aprotowego polarnego rozpuszczalnika jak np. dwumetylosulfotlenek w temperaturze 60—110°C. Oligomer poddany reakcji epoksydowania ma wzór ogólny podany na rysunku w którym R oznacza dwuwartościowy rodnik alkilenowy lub alkilidenowy lub cykloalifatyczny, przy czym każdy z nich zawiera 1—8 atomów węgla lub grupę eterową lub siarczkową lub dwusiarczkową lub sulfotlenkową lub sulfonową lub ketonową lub etyldenową podstawioną lub nie dwoma atomami chlorowca, Y i Y' oznaczają takie same lub różne podstawniki jak grupy alkilowe o 1—4 atomach węgla lub atom chlorowca lub rodnik alkoksylowy o 1—4 atomach węgla, a n i m są liczbami całkowitymi o wartościach 0—4, Z oznacza dwuwartościową grupę elektroakceptorową jak np. grupę sulfonową lub sulfotlenkową lub ketonową lub etyldenową ewentualnie podstawioną dwoma atomami chlorowca lub etylenową lub dwuazową. Reakcję epoksydowania prowadzi się w ciągu 1—2 godzin, następnie układ chłodzi się do temperatury pokojowej i rozcieńcza węglowodorami chlorowanymi np. chloroformem i wytrąca w ochłodzonym metanolu lub etanolu. Otrzymany epoksydowany oligomer eteru aromatycznego sieciuje się znanymi utwardzaczami dla żywic epoksydowych, korzystnie bis/p-aminofenilo/sulfonem.

Nowe epoksydowane małowartościowe polietera aromatyczne, otrzymane w sposób według wynalazku mają bardzo dobrą adhezję do metalu i in-

nego rodzaju podłoża, dobre własności mechaniczne i bardzo dobrą odporność termiczną i chemiczną. Wynalazek pozwala również na wykorzystanie małowartościowych odpadów polieterów aromatycznych powstających przy syntezie związków wielocząsteczkowych.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania.

Przykład I. W reaktorze zaopatrzonym w mieszadło, termometr i bełkotkę do gazu obojętnego umieszcza się 11,42 g (0,05 mola) bisfenolu A i 35 ml dwumetylosulfotlenku i 75 ml chlorobenzenu. Całość umieszcza się w atmosferze gazu obojętnego i ogrzewa w temperaturze 70–80°C aż do rozpuszczenia bisfenolu A. Po uzyskaniu jednolitego roztworu do reaktora wprowadza się 0,1 mola NaOH w postaci stężonego roztworu wodnego. Wodę w postaci azeotropu z chlorobenzenem oddestylowuje się w temperaturze 80–130°C. Otrzymuje się lepki klarowny roztwór soli sodowej bisfenolu A w dwumetylosulfotlenku. Następnie wkrapla się 50% wagowy roztwór 11,49 g (0,04 mola) bis-/chlorofenylo/sulfonu w osuszonym gorącym (110°C) chlorobenzenie. Po oddestylowaniu chlorobenzenu utrzymuje się temperaturę reakcji 140–150°C w ciągu 3 godzin.

W miarę upływu czasu lepkość nieznacznie wzrasta i wypada osad chlorku sodowego. Uzyskuje się oligomer o ciężarze cząsteczkowym ok. 3000. Całość ochładza się do temperatury 70–80°C i wkrapla 2,5 g (0,27 mola) epichlorohydryny gliceryny. Reakcję prowadzi się w tej temperaturze w ciągu 1,5 do 2 godzin. Mieszaninę po ochłodzeniu do temperatury pokojowej i rozcieńczeniu 50 ml chloroformu przemywa się kilkakrotnie wodą od chlorku sodowego i dwumetylosulfotlenku i wytrąca się w ochłodzonym metanolu. Otrzymany biały proszek suszy się na powietrzu w temperaturze 70°C w ciągu 5 godzin i pod próżnią w 80°C w ciągu 2 godzin. Otrzymuje się 21 g epoksydowanego oligomeru o liczbie epoksydowej 0,10 i ciężarze

cząsteczkowym ok. 3000. Próbką 1 g epoksydowanego oligomeru po stopieniu w temperaturze 140°C i zmieszaniu 0,076 g dwuaminodwufenylosulfonu żeluje w temperaturze 150°C w ciągu 3–4 godzin.

Przykład II. Syntezę prowadzi się w sposób identyczny jak w przykładzie I, z tą różnicą że jako bisfenol używa się 2,2-bis/p-hydroksyfenilo/1,1-dwuchloroetylen w ilości 14,05 g (0,05 mola) i wprowadza się 7,18 g (0,025 mola) bis/p-chlorofenylo/sulfon. Uzyskuje się oligomer o ciężarze cząsteczkowym 770, który epoksyduje się 9,25 g (0,1 mola) epichlorohydryny glicerynowej. Otrzymuje się 17,5 g epoksydowanego oligomeru o liczbie epoksydowej 0,22 i temperaturze topnienia 132°C.

Przykład III. Syntezę prowadzi się w sposób identyczny jak w przykładzie I z tą różnicą, że zamiast bis/p-chlorofenylo/sulfonu stosuje się 2,2-bis/p-chlorofenylo/1,1-dwuchloroetylen w ilości 7,95 g (0,025 mola). Uzyskuje się oligomer o ciężarze cząsteczkowym ok. 780, który epoksyduje się 9,25 g (0,1 mola) epichlorohydryny gliceryny. Otrzymuje się 14 g epoksydowanego oligomeru o liczbie epoksydowej 0,21 i temperaturze topnienia 80°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania małowartościowych epoksydowanych polieterów aromatycznych na drodze reakcji soli metali alkalicznych bisfenoli ze związkami chlorowcobisfenylowymi zawierającymi między pierścieniami aromatycznymi dwuwartościową grupę elektronoakceptorową, w środowisku aprotowego, polarnego rozpuszczalnika w podwyższonej temperaturze, **znamienny tym**, że związki chlorowcobisfenylowe stosuje się w nieomiarze 0,5–0,9 mola na 1 mol bisfenolu, a uzyskany oligomer polieteru aromatycznego o łańcuchach zakończonych grupami fenolanowymi epoksyduje się epichlorohydryną gliceryny w bezwodnym środowisku aprotowego, polarnego rozpuszczalnika lub w środowisku rozcieńczonym, w temperaturze 60–110°C.

