



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

Int. Cl.³ C07D 303/34
C08G 75/04

Zgłoszono: 16.08.82 (P. 237922)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 20.06.83

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1985



Twórcy wynalazku: Władysław Charmas, Wawrzyniec Podkościelny

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

Sposób otrzymywania nowych żywic typu tioeterów glicydydowych, pochodnych naftalenu

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych żywic tioeteroglicydydowych, pochodnych naftalenu o wzorze ogólnym 1, w którym n oznacza liczbę 1–4 a podstawniki występują w jednym lub obu pierścieniach naftalenu.

Żywice tioeteroglicydydowe są szczególnie przydatne do produkcji żywic konstrukcyjnych, izolacyjno-hermetycznych, tworzyw warstwowych, klejów bądź powłok lakierniczych. Można je stosować jako stabilizatory w przetwórstwie oraz jako modyfikatory innych żywic epoksydowych. Żywice cechuje mała lepkość w porównaniu z analogami eteroglicydydowymi oraz doskonała przyczepność, jak również dobra odporność na działanie kwasów i zasad.

Nowe żywice tioeteroglicydydowe, których sposób wytwarzania jest przedmiotem wynalazku otrzymuje się przez heterofazową, alkaliczną kondensację mono- lub wielo- (merkapt) naftalenów, o wzorze 2, w którym grupy —SH występują w jednym lub obu pierścieniach naftalenu, a n oznacza liczbę 1–4, z epichlorohydryną lub metyloepichlorohydryną w środowisku alkoholu, korzystnie drugorzędowego, zwłaszcza izopropanolu, przy użyciu wodorotlenku alkalicznego. Do reakcji mogą być użyte substraty w postaci czystych związków chemicznych lub ich mieszanin.

Synteza żywic tioeteroglicydydowych według wynalazku, polega na rozpuszczeniu merkaptozwiązku w mieszaninie alkoholu i epichlorohydryny oraz przeprowadzeniu reakcji addycji przy pomocy wodnego roztworu wodorotlenku alkalicznego i następnie przez wprowadzenie dodatkowej ilości wodnego roztworu wodorotlenku alkalicznego reakcji dehydrohalogenacji.

Według wynalazku do mieszaniny składającej się z 1 części wagowej merkaptozwiązku, 0,5–6, korzystnie 4,8 części epichlorohydryny lub metyloepichlorohydryny, 0,3–4,0 alkoholu, korzystnie 3 części izopropanolu ogrzanej do temperatury 20–84°C, korzystnie 60°C wprowadza się 0,15–0,3, korzystnie 0,25 części wagowych, 10–50%, korzystnie 15% wodorotlenku alkalicznego, stanowiącego katalizator reakcji addycji biegnącej w czasie 5–20 minut, korzystnie 10 minut. Po tym czasie, wprowadza się 1,5–5 części, korzystnie 3,4 części wagowych 10–15%, zwłaszcza 15% wodorotlenku alkalicznego, jako czynnika dehydrohalogenacji przebiegającej w czasie 10–20 minut, korzystnie 15 minut. Po zakończeniu reakcji z oddzielonej warstwy organicznej i po usunięciu z niej nieprzereagowanych substratów oraz wytworzonych produktów ubocznych otrzymuje się gotowy produkt.

Alkohol i nadmiar epichlorohydryny usuwa się najlepiej przez oddestylowanie pod zmniejszonym ciśnieniem, natomiast resztki wytrąconego chlorku alkalicznego, przez odsączenie pod zmniejszonym ciśnieniem przez filtr bibułowy. Tak otrzymana żywica nadaje się do sieciowania zarówno na drodze termicznej, jak i na drodze poliaddycji poliaminami i bezwodnikami, stosowanymi przy utwardzaniu typowych żywic eteroglicydowych. Utwardzone kompozycje charakteryzują się zwiększoną odpornością cieplną w stosunku do podobnej grupy żywic otrzymanych na przykład z alifatyczno-aromatycznych merkaptotwiazek pochodnych naftalenu (Journal of Applied Polymer Science 25, 2393, 1980).

Sposób otrzymywania nowych żywic tioeteroglicydowych i ich utwardzanie jest dalej szczegółowo objaśniony na przykładach.

Przykład I. W czteroszyjnej kolbie pojemności 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr i wkraplacz umieszczono 19,2 g (0,1 mola) 1,4-dwu(merkaptu) naftalenu o temperaturze topnienia 71–72°C, 92,5 g (1,0 mola) epichlorohydryny, 60 g (1,0 mola) izopropanolu i ogrzano mieszaninę reakcyjną na łaźni wodnej do temperatury 60°C. Następnie dodano kroplami, bardzo ostrożnie pierwszą porcję 5 ml 15% roztworu wodorotlenku sodowego jako katalizator addycji. Po 10 minutach wprowadzono w ciągu 5 minut drugą porcję 65 ml 15% wodorotlenku sodowego i kontynuowano mieszanie jeszcze przez 10 minut. Warstwę organiczną oddzielono, oddestylowano z niej pod zmniejszonym ciśnieniem (1596 Pa) rozpuszczalnik i nadmiar epichlorohydryny oraz przesączono na gorąco. Otrzymano 29 g żywicy 1,4-[dwu-/2,3-epoksypropylotio]-naftalenowej koloru jasnobrażowego o liczbie epoksydowej 0,61 gramorównoważników/100 g (teoretyczna liczba epoksydowa 0,65) i lepkość 310 mPa · s w temperaturze 25°C.

Analiza dla wzoru $C_{16}H_{16}O_2S_2$ (304,43).

Obliczono: 63,12% C, 5,30% H, otrzymano: 62,77% C, 5,57% H.

Nowo otrzymaną żywicę poddano utwardzeniu typowymi utwardzaczami, stosowanymi do żywic epoksydowych, w formach stalowych pokrytych powłoką piecową lakieru silikonowego jako powłoką antyadhezyjną. Skład chemiczny kompozycji ustalono na podstawie obliczeń stechiometrycznych.

Trójetylenoczeroamina (TECZA) — 100 części żywicy i 15 części utwardzacza. Warunki utwardzania: 24 godziny w 25°C i 8 godzin w 60°C.

HY-905 (produkt CIBA — GEJGY) — 100 części żywicy i 90 części utwardzacza. Warunki utwardzania: 5 godzin w 80°C, 14 godzin w 100°C, 8 godzin w 140°C i 3 godziny w 160°C. Bezwodnik metyloendometylenoczerowodoroftalowy (NMA) — 100 części żywicy i 95 części utwardzacza. Warunki utwardzania: 5 godzin w 80°C, 4 godziny w 90°C, 16 godzin w 110°C, 4 godziny w 140°C i 8 godzin w 160°C. Temperatura ugięcia według Martensa (PN-68/C-89025) kształtek kompozycji wynosi: TECZA 84°C, AY—905 74°C i NMA 132°C.

Przykład II. W czteroszyjnej kolbie o pojemności 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr i wkraplacz umieszczono 19,2 g (0,1 mola) 1,5-dwu(merkaptu)-naftalenu o temperaturze topnienia 119–120°C, 92,5 g (1,0 mola) epichlorohydryny, 60,0 g (1,0 mola) izopropanolu i ogrzano mieszaninę reakcyjną na łaźni wodnej do temperatury 60°C. Następnie dodano kroplami, bardzo ostrożnie pierwszą porcję 5 ml 15% roztworu wodorotlenku sodowego jako katalizator addycji. Po 10 minutach wprowadzono w ciągu 5 minut drugą porcję 65 ml wodorotlenku sodowego i kontynuowano mieszanie jeszcze przez 10 minut. Warstwę organiczną oddzielono, oddestylowano z niej pod zmniejszonym ciśnieniem (1596 Pa) rozpuszczalnik i nadmiar epichlorohydryny oraz przesączono na gorąco. Otrzymano 28 g krzepnącej w temperaturze pokojowej żywicy 1,5-dwu-/2,3-epoksypropylotio/-naftalenowej koloru jasnobrażowego o liczbie epoksydowej 0,62 gramorównoważników/100 g (teoretyczna liczba epoksydowa 0,65).

Analiza dla wzoru $C_{16}H_{16}O_2S_2$ (304,43).

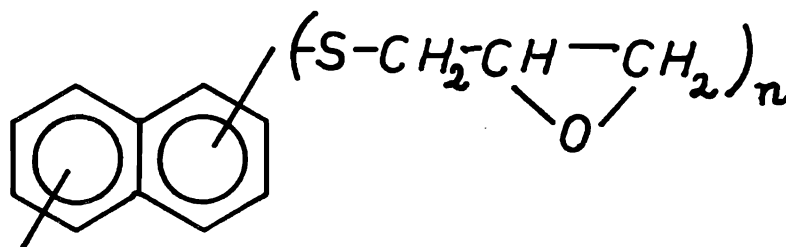
Obliczono: 63,12% C, 5,30% H, otrzymano: 63,39% C i 5,06% H.

Nowo otrzymaną żywicę poddano utwardzeniu typowymi utwardzaczami stosowanymi do żywic epoksydowych. Skład chemiczny kompozycji ustalono na podstawie obliczeń stechiometrycznych. HY-905: 100 części żywicy i 90 części utwardzacza, 2 godziny w 80°C, 6 godzin w 120°C, 13 godzin w 140°C, 3 godziny w 160°C. NMA: 100 części żywicy i 95 części utwardzacza. Warunki

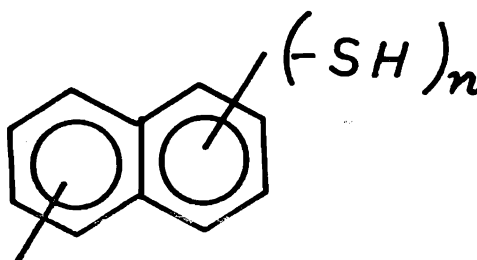
utwardzania: 6 godzin w 100°C, 16 godzin w 120°C, 4 godziny w 140°C i 8 godzin w 160°C. Temperatura ugięcia według Martensa (PN-68/C-89025) kształtek kompozycji wynosi: HY-905 79°C i NMA 139°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania nowych żywic typu tioestrów glicydylowych, pochodnych naftalenu, o wzorze ogólnym 1, w którym n oznacza liczbę 1–4, a podstawniki występują w jednym lub obu pierścieniach naftalenu, **znamienny tym**, że mieszaninę, zawierającą 1 część wagową mono- lub wielo-(merkapt)naftalenu o ogólnym wzorze 2, w którym grupa $-SH$ występuje w jednym lub obu pierścieniach naftalenu, a n oznacza liczbę 1–4 i 0,5–6, korzystnie 4,8 części epichlorohydryny lub metyloepichlorohydryny wraz z 0,3–4,0, korzystnie 3 części alkoholu, zwłaszcza izopropanolu, ogrzewa się do temperatury 20–84°C, wprowadza się 0,15–0,3 części wagowych 10–50%, korzystnie 15% wodorotlenku alkalicznego i prowadzi się proces addycji przez 5–20 minut, po czym dodaje się 1,5–5,0, korzystnie 3,4 części wodorotlenku alkalicznego o podanym wyżej stężeniu jako czynnika dehydrohalogenacji, przebiegającej w czasie 10–20 minut, po czym z oddzielonej warstwy organicznej, po usunięciu z niej nieprzereagowanych substratów oraz wytworzonych produktów ubocznych, wyodrębnia się gotowy produkt.



Wzór 1



Wzór 2