

Cofd 102



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44282

Kl. 12 o, 7/03

Ciba Société Anonyme

Bazyleja, Szwajcaria

Sposób wytwarzania nowych epoksydowanych hydroaromatycznych acetali

Patent trwa od dnia 1 lipca 1959 r.

Pierwszeństwo: 23 lipca 1958 r. dla zastrz. 2, 5 i 6;

20 października 1958 r. dla zastrz. 3 (Szwajcaria).

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych posiadających co najmniej dwie grupy epoksydowe, epoksydowanych hydroaromatycznych acetali z aldehydów o wzorze 1, w którym R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 i R_9 oznaczają jednowartościowe podstawniki, takie jak atom chlorowca, grupy alkoksylowe lub alifatyczne, cykloalifatyczne, aralifatyczne lub aromatyczne reszty węglowodorowe, szczególnie niższe reszty alkilowe o 1—4 atomach C lub atom wodoru, przy czym R_1 i R_2 razem mogą oznaczać także dwuwartościowy podstawnik, taki jak grupa metylenowa oraz ze związków zawierających co najmniej dwie alkoholowe grupy wodorotlenowe, ewentualnie dwu- lub polialkoholi, przy czym w pierścieniach cykloheksanowych znajduje się co najmniej jedna, a korzystnie co najmniej dwie grupy epoksydowe.

Według wynalazku wytwarza się te nowe epoksydowane acetale, jeśli acetale zawierające co najmniej dwa dające się epoksydować podwójne wiązania $C=C$, pochodzące z aldehydów o wzorze 1 i ze związków zawierających co najmniej dwie alkoholowe grupy wodorotlenowe, zwłaszcza takie acetale, które zawierają dwa pierścienie cykloheksenowe, traktuje się środkami epoksydującymi.

Według wynalazku epoksydowanie podwójnego wiązania $C=C$ przeprowadza się przede wszystkim za pomocą organicznych nadkwasów, takich jak kwas nadoctowy, kwas nadbenzoesowy, kwas nadadypinowy, kwas jedn nadftalowy itd. Można też jako środek epoksydujący stosować kwas podchlorowy, przy czym w pierwszym stadium przyłącza się do podwójnego wiązania $HOCl$, a w drugim stadium pod działaniem środka odczepiającego HCl , np.

mocnych alkali, powstaje grupa epoksydowa.

Szczególnie korzystne właściwości posiadają związki dwuepoksydowe, o wzorze ogólnym 2, w którym $R_1, R_1', R_2, R_2', R_3, R_3', R_4, R_4', R_5, R_5', R_6, R_6', R_7, R_7', R_8, R_8'$ i R_9 oznaczają jednowartościowe podstawniki, takie jak atom chlorowca lub alifatyczne, cykloalifatyczne, aralifatyczne lub aromatyczne reszty węglowodorowe, szczególnie reszty alkilowe o 1—4 atomach C lub atom wodoru, przy czym R_1 i R_5 ewentualnie R_1' i R_5' razem mogą oznaczać dwuwartościowy podstawnik, taki jak grupa metylowa.

Najłatwiej dostępne są dwuepoksydowe związki o wzorze 3, w którym R i R' oznaczają atom wodoru lub niższą resztę alkilową.

Te epoksydy są jasnymi, topiącymi się żywicami, które z odpowiednimi utwardzaczami na przykład bezwodnikami kwasów dwukarboksylowych dają się przeprowadzić w przezroczyste i jasne utwardzone produkty, o bardzo dobrych technicznych właściwościach.

Korzystnymi właściwościami odznaczają się też związki wielopoksydowe o ogólnym wzorze 4, w którym $R_1, R_1', R_2, R_2', R_3, R_3', R_4, R_4', R_5, R_5', R_6, R_6', R_7, R_7', R_8, R_8', R_9, R_9'$ mają znaczenie takie jak we wzorze 2, A oznacza czterowartościową resztę alifatyczną o co najmniej 4 atomach węgla, w której żaden atom węgla nie wykazuje więcej niż jedną wolną wartościowość, przy czym ta alifatyczna reszta A albo jest nie podstawiona, albo może być podstawiona na przykład przez grupy wodorotlenowe, eterowe, siarczkowe, karboksylowe, grupy estru kwasu karboksylowego, grupy ketonowe, aldehydowe, acetalowe itd.

Należy wymienić tu, jako szczególnie przypadki, że reszta A może być też podstawiona przez więcej niż dwie, na przykład 3, 4 i więcej ugrupowań acetalowych o wzorze 5.

Najłatwiej dostępne są tu znów związki dwuepoksydowe o wzorze 6, w którym R i R' oznaczają atomy wodoru lub niższe reszty alkilowe, A' oznacza czterowartościową nasyconą alifatyczną ewentualnie podstawioną najwyżej dwoma grupami wodorotlenowymi resztę węglowodorową, zawierającą 4—6 atomów węgla i nie wykazującą ani jednego atomu węgla z więcej niż jedną wolną wartościowością, przy czym z atomami węgla o takiej jednej wolnej wartościowości nie są związane żadne grupy wodorotlenowe.

Te epoksydy przedstawiają jasne, topiące się żywice, które można z odpowiednimi utwardza-

czami, na przykład bezwodnikami kwasów dwukarboksylowych przeprowadzać w przezroczyste, jasne utwardzone produkty o bardzo dobrych właściwościach technicznych.

Dalej należy wymienić związki trójepoksydowe o wzorze 7, w którym R, R' i R'' oznaczają atomy wodoru lub niższe reszty alkilowe, A'' oznacza sześciowartościową nasyconą, alifatyczną resztę węglowodorową, zawierającą 6 atomów węgla i nie wykazującą żadnego atomu węgla z więcej niż jedną wolną wartościowością.

Te epoksydy posiadają podobne właściwości do epoksydów o wzorze 6.

Te wartościowe związki dwuepoksydowe o wzorach 2 lub 4, wytwarza się przez traktowanie hydroaromatycznych acetalu o wzorach 8 ewentualnie 9 środkami epoksydującymi, przy czym reszty $R_1, R_1', R_2, R_2', R_3, R_3', R_4, R_4', R_5, R_5', R_6, R_6', R_7, R_7', R_8, R_8', R_9, R_9'$ i A mają takie same znaczenie, jak we wzorach 2 lub 4.

Stosowane według wynalazku, jako związki wyjściowe acetale o co najmniej dwóch podwójnych wiązaniach $C=C$ dających się epoksydować można na przykład otrzymywać, gdy 1 mol aldehydu o wzorze 1 kondensuje się z 1 molem dwualkoholu lub polialkoholu, który posiada poza tym, co najmniej jedno podwójne wiązanie $C=C$, dające się epoksydować.

Można dalej na przykład 2 mole aldehydu o wzorze 1 ewentualnie mieszaniny 2 lub kilku takich aldehydów kondensować z 1 molem polialkoholu o co najmniej 4 grupach wodorotlenowych. Zależnie od tego czy wychodzi się z jednorodnego aldehydu o wzorze 1, czy z mieszaniny takich aldehydów otrzymuje się acetale o symetrycznej budowie lub mieszaniny acetalu o symetrycznej budowie i acetalu o niesymetrycznej budowie.

Acetalowanie przeprowadza się znanymi sposobami, na przykład przez ogrzewanie aldehydu o wzorze 1 z dwu- lub polialkoholem w obecności kwaśnego katalizatora, na przykład solnego kwasu lub kwasu p-toluenosulfonowego.

Aldehydy o wzorze 1 są pochodnymi czterohydrobenzenu. Są to: Δ^3 -czterohydrobenzaldehyd, 6-metylo- Δ^3 -czterohydrobenzaldehyd, 4-metylo- Δ^3 -czterohydrobenzaldehyd, 2, 4, 6-trójmetylo- Δ^3 -czterohydrobenzaldehyd, 2, 5-endo-metyleno- Δ^3 -czterohydrobenzaldehyd, 6-metylo-2, 5-endo-metyleno- Δ^3 -czterohydrobenzaldehyd i 4-chloro- Δ^3 -czterohydrobenzaldehyd.

Nienasyconymi dwu- lub polialkoholami, które poza tym posiadają co najmniej jedno po-

dwójne wiązanie $C=C$ dające się epoksydować są na przykład: buten-(2)-diol-1, 4, eter jednoallilowy gliceryny, eter jednoallilowy butanotriolu-(1, 2, 4), dalej zwłaszcza dwualkohole o wzorze 10, w którym R_1' , R_2' , R_3' , R_4' , R_5' , R_6' , R_7' i R_8' posiadają takie same znaczenie, jak we wzorze 7, na przykład 1,1-bis-[hydroksymetylo]-cykloheksen-(3), 1,1-bis-[hydroksymetylo]-6-metylocykloheksen-(3), 1,1-bis-[hydroksymetylo]-2,4,6-trójmetylocykloheksen-(3), 1,1-bis-[hydroksymetylo]-2,5-endometylenocykloheksen-(3) i 1,1-bis-[hydroksymetylo]-4-chlorocykloheksen-(3).

Ostatnio wymienione dwualkohole o wzorze 10 otrzymuje się dogodnie przez reakcję w alkalicznym środowisku formaldehydu z takimi aldehydami o wzorze 1, w których reszta R_0 oznacza atom wodoru.

Jako polialkohole o co najmniej 4 grupach wodorotlenowych należy wymienić: erytryt, ksylit, arabit, sorbit, mannit, dulcyt, talit; idyt, adonit i pentaerytryt, heptyt, 2, 2, 6, 6-czterometylocykloheksanol-(1). Następnie takie polialkohole, które poza tym posiadają inne grupy funkcyjne, na przykład cukier taki jak glikoza, galaktoza, mannoza, fruktoza, cukier trzcinowy itd., kwasy cukrowe, takie jak kwas glukuronowy, galakturonowy, śluzowy itd. Można wreszcie, jako polialkohole stosować także spolimeryzowane związki o wolnych grupach wodorotlenowych, takie jak wielocukry, a szczególnie alkohol poliwinylowy lub częściowo shydrolizowany octan poliwinylowy.

Jeśli wychodzi się z takich związków wielowodorotlenowych, które wykazują $2(n+2)$ (n —liczba całkowita) grup wodorotlenowych w odpowiedniej wzajemnej konfiguracji przestrzennej, to można w pożądanym przypadku 1 mol takiego polialkoholu wprowadzić w reakcję z $n+2$ molami aldehydu o wzorze 1. Dochodzi się w ten sposób do nienasyconych acetalów, które po epoksydowaniu posiadają $n+2$, to znaczy co najmniej 3 grupy epoksydowe znajdujące się w poszczególnych pierścieniach cykloheksanowych.

Acetale stosowane w sposobie według wynalazku, jako związki wyjściowe można otrzymywać także na przykład, gdy 1 mol aldehydu o wzorze 1 łączy się z 1 molem epoksydu, który ponadto posiada podwójne wiązanie $C=C$ dające się epoksydować lub gdy przyłącza się co najmniej 2 mole aldehydu o wzorze 1 do 1 mola związku o co najmniej dwóch grupach epoksydowych.

Tworzenie się acetalu następuje przy tym z odszczepieniem pierścieni epoksydowych według następującej reakcji (wzór 11), przy czym Z , Z_1 , Z_2 , Z_3 i Z_4 oznaczają odpowiednie podstawniki. Można na przykład 2 mole aldehydu o wzorze 1 podać reakcji z 1 molem dwutlenku butadienu lub dwutlenku dwucyklopentadienu lub z 1 molem dwuepoksydowanych kwasów tłuszczowych o kilku wiązaniach nienasyconych np. kwasów oleju lnianego i otrzymać również nienasycony acetal o wzorze 9.

Jeśli wychodzi się przy tym ze związku epoksydowego o $n+2$ (n —liczba całkowita) grupach epoksydowych, to przez reakcję 1 mola takiego poliepoksydu z $n+2$ molami aldehydu 1 dochodzi się naturalnie również do nienasyconych acetalu, które po epoksydowaniu posiadają $n+2$ grupy epoksydowe w pierścieniach cykloheksanowych.

Epoksydowane acetale otrzymane sposobem według wynalazku mogą zależnie od związku wielowodorotlenowego, od którego pochodzą, zawierać oczywiście jeszcze inne grupy funkcyjne. Szczególnie mogą znajdować się jeszcze obok acetalowanych grup wodorotlenowych polialkoholu — wolne grupy wodorotlenowe, dzięki czemu można zmieniać pewne właściwości, takie jak przyczepność i hydrofilność związków epoksydowych otrzymanych sposobem według wynalazku w szerokich granicach.

Otrzymane sposobem według wynalazku epoksydowane acetale reagują ze zwykłe stosowanymi utwardzaczami związków epoksydowych. Można je więc przez dodanie utwardzacza tak samo, jak inne wielofunkcyjne związki epoksydowe, ewentualnie żywice epoksydowe usieciować, ewentualnie utwardzić. Jako utwardzacze wchodzi w grę zasadowe, a przede wszystkim kwaśne związki.

Odpowiednimi okazały się aminy lub amidy, jak alifatyczne i aromatyczne, pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe aminy, na przykład jedno-, dwu i trójbutyloamina, p-fenylendwuamina, bis-[p-aminofenyl]-metan, etylenodwuamina, N, N-dwuetyloetylenodwuamina, dwuetylenotrójamina, cztero-[hydroksyetylo]-dwuetylenotrójamina, trójetylenoczteroamina, czteroetylenopięcioamina, trójmetyloamina, dwuetyloamina, trójetanoloamina, zasady Mannich'a, piperidyna, piperazyna, guanidyna i pochodne guanidyny, takie jak fenylodwuguanidyna, dwufenyloguanidyna, dwucyjanodwuamid, żywice anilinoformaldehydowe, żywice mocznikowo-formaldehydowe, żywice melaminowo-formaldehydowe, polimery aminostyrenowe. Poliamidy, na przy-

kład otrzymane z alifatycznych poliamin i dwu- i trimerów nienasyconych kwasów tłuszczowych, izocyjaniiny, izotioocyjaniiny, wielowartościowe fenole, na przykład rezorcyna, hydrochinon, bis-[4-hydroksyfenylo]-dwumetylometan chinon, żywice fenolowoaldehydowe, żywice fenolowoaldehydowe modyfikowane olejem, produkty reakcji alkoholów lub fenolanów glinowych z tautomerycznie reagującymi związkami w rodzaju estru kwasu acetylooctowego, katalizatory Friedel — Crafts'a na przykład $AlCl_3$, $SbCl_5$, $SnCl_4$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, BF_3 i ich związki kompleksowe ze związkami organicznymi, kwas fosforowy. Przede wszystkim stosuje się, jako utwardzacze wielozasadowe kwasy karboksylowe i ich bezwodniki, na przykład bezwodnik kwasu ftalowego, bezwodnik kwasu metyloendometylenoczerohydroftalowego, bezwodnik kwasu dodecenylobursztynowego, bezwodnik kwasu sześciohydroftalowego, bezwodnik kwasu sześciokloroendometylenoczerohydroftalowego lub bezwodnik kwasu endometylenoczerohydroftalowego albo ich mieszaniny, bezwodnik kwasu maleinowego lub bursztynowego, przy czym ewentualnie stosuje się razem przyspieszacz, taki jak trzeciorzędowa amina oraz korzystnie związki wielohydroksylowe, takie jak heksantriol, gliceryna.

Stwierdzono, że w celu utwardzenia żywic epoksydowych otrzymanych sposobem według wynalazku, za pomocą bezwodników kwasów karboksylowych korzystne jest stosowanie na 1 gramorównoważnik grup epoksydowych tylko około 0,3—0,9 gramorównoważnika grup bezwodnikowych.

Stwierdzono ponadto, że do szeregu technicznych zastosowań korzystnie wpływa na właściwości utwardzonych otrzymanych sposobem według wynalazku epoksydowanych acetali, jeśli zawierają one jeszcze pewną część odpowiednich acetali, których grupy epoksydowe zostały całkowicie lub częściowo zmydlone do grup wodorotlenowych. Ponieważ z reguły przy epoksydowaniu sposobem według wynalazku obok dwu- i ewentualnie wieloepoksydów powstają też wskutek ubocznej reakcji pożądanego, odpowiednie, całkowicie lub tylko częściowo shydrolizowane epoksydy zaleca się na ogół zrezygnowanie z wyosabniania czystych dwu- ewentualnie wieloepoksydów z mieszaniny reakcyjnej.

Wyrażenie „utwardzać”, tak jak tu się stosuje, oznacza przekształcenie powyższych związków epoksydowych w nierozpuszczalne i nieopływające się żywice.

Otrzymane utwardzalne mieszaniny zawierają poza tym korzystnie pewną ilość odpowiednich acetali, których grupy epoksydowe są całkowicie lub częściowo zmydlone do grup wodorotlenowych i (albo) inne działające sieciująco związki wielowodorotlenowe, takie jak heksantriol. Naturalnie można dodawać do utwardzalnych związków epoksydowych także inne wieloepoksydy, na przykład eter jedno- lub poliglicydylowy, jedno- lub polialkoholi takich jak alkoholbutylowy, 1, 4-butanodiol lub gliceryna ewentualnie jedno- lub wielofenoli, jak rezorcyna, bis-[4-hydroksyfenylo] - dwumetylometan lub produkty kondensacji aldehydów z fenolami (nowolaki), dalej estry poliglicydylowe kwasów polikarboksylowych, takich jak kwas ftalowy, jak też dalej aminowieloepoksydy otrzymywane, na przykład przez odszczepienie chlorowodoru od produktów reakcji epichlorowcohidrynu i pierwszo- lub drugorzędowych amin, na przykład n- butyloaminy, aniliny lub 4, 4'-dwu-(jednometyloamino)-dwufenylometanu.

Do utwardzalnych związków epoksydowych, ewentualnie ich mieszanin z utwardzaczami można przed utwardzeniem dodawać w jakimkolwiek stadium wypełniacze, zmiekczacze, barwniki itd. Jako zmiekczacze i wypełniacze można stosować na przykład asfalt, łupki bitumiczne, włókno szklane, mikię, mąkę kwarcową, celulozę, kaolin, drobno sproszkowany kwas krzemowy (Aerosil) lub proszek metalowy.

Mieszaniny związków epoksydowych otrzymanych sposobem według wynalazku i utwardzaczy mogą być stosowane bez wypełniaczy lub z wypełniaczami oraz w postaci roztworów lub emulsji, jako pomocniczy środek tekstylny, jako żywice do wyrobu folii, jako środek powlekający, jako lakier, jako żywice maczane, jako żywica lana, jako masy powlekające, jako masy wypełniające i szpachlujące, jako kleiwa itd. jak i do wytwarzania tego rodzaju środków. Szczególnie wartościowe są nowe żywice, jako masy izolacyjne w przemyśle elektrotechnicznym.

W następujących przykładach części oznaczają części wagowe, procenty — procenty wagowe, stosunek części wagowych do objętościowych jest taki sam, jak kilograma do litra, temperatury są podane w stopniach Celsjusza. Przykład I. Acetal z Δ^3 -czterohydrobenzaldehydu i 1, 1-bis-(hydroksymetylo)-cykloheksenu-3.

422 części Δ^3 -czterohydrobenzaldehydu, 506 części 1, 1-bis-(hydroksymetylo)-cykloheksenu-3, 5 części kwasu p-toluenosulfonowego i 2000 części objętościowych benzenu ogrzewa się do wrzenia w aparaturze do destylacji obiegowej (patrz artykuł H. Batzer'a i innych w „Makromolekulare Chemie” 7, (1951) wiersz 84—85), aż do zaprzestania wydzielania się wody.

Po dodaniu 5 części piperydyny odsącza się i odparowuje rozpuszczalnik. Pozostałość daje po destylacji w temperaturze około 120° (0,2 mm Hg) 774 części spirocyklicznego acetalu. Produkt pozostawiony w spokoju krystalizuje. Po krystalizacji w metanolu, otrzymuje się produkt o temperaturze topnienia 55—56°.

Analiza: $C_{15}H_{22}O_2$:

wyliczono: C 76,88% H 9,46% O 13,66%

znaleziono: C 77,02% H 9,53% O 13,80%

Epoksyd. 1174 części wyżej opisanego acetalu rozpuszcza się w 3000 częściach objętościowych benzenu i zadaje 100 częściami octanu sodowego. W ciągu 1½ godziny, w trakcie mieszania, dodaje się porcjami 2200 części 42%-owego kwasu nadoctowego. Za pomocą oziębiania utrzymuje się temperaturę około 30°. Gdy mieszanina w ciągu dalszych 2 godzin, przy stałym mieszanin, w temperaturze 30° przereaguje oziębia się ją do temperatury 0°. Miareczkowanie wskazuje zużycie teoretycznej ilości kwasu nadoctowego.

Roztwór benzenowy przemywa się trzykrotnie 1000 części objętościowych wody i 1000 części objętościowych 2-n roztworu sody (wartość pH wodnego roztworu powinna po ekstrakcji wynosić około 10). Połączone roztwory wodne ekstrahuje się 1500 częściami objętościowymi benzenu. Połączone roztwory benzenowe osusza się nad siarczanem sodowym, odsącza i w próżni odparowuje. Ostatnie pozostałości rozpuszczalnika usuwa się w wysokiej próżni w temperaturze 100°. Otrzymuje się 1067 części przezroczystej jak woda gęstej ciekłej żywicy o zawartości epoksydu 6,0 równoważników epoksydowych na kg.

W celu oznaczenia zawartości epoksydu rozpuszcza się około 1 g epoksydu w 30 ml kwasu octowego i miareczkuje 0,5 n bromowodorem w kwasie octowym lodowatym, w obecności fioletu krystalicznego, aż zabarwienie wskaźnika zmieni się na niebiesko-zielone. Zużycie 2 cm³ 0,5 n roztworu HBr odpowiada 1 równoważnikowi epoksydowemu na kg.

Przykład II. Acetal z 6-metylo- Δ^3 -czterohydrobenzaldehydu i 1, 1-bis-(hydroksymetylo)-6-metylo-cykloheksenu-3.

405 części 6-metylo- Δ^3 -czterohydrobenzaldehydu, 468 części 1, 1-bis-(hydroksymetylo)-6-metylo-cykloheksenu-3, 1 część kwasu p-toluenosulfonowego i 1000 części objętościowych benzenu ogrzewa się do wrzenia w aparacie do destylacji obiegowej, aż do zaprzestania wydzielania się wody.

Roztwór zadaje się 1 częścią drobno sproszkowanego, bezwodnego octanu sodowego, przesącza i odparowuje. Pozostałość po destylacji w temperaturze 118°/0,3 mm Hg daje 748 części produktu kondensacji.

Analiza: $C_{17}H_{24}O_2$:

wyliczono: C 77,82% H 9,99% O 12,20%

znaleziono: C 77,63% H 9,90% O 12,48%

Epoksyd. 473 części wyżej opisanego acetalu rozpuszcza się w 3000 częściach objętościowych benzenu. Dodaje się 30 części bezwodnego octanu sodowego i w przeciągu godziny porcjami w trakcie mieszania, 850 części 42%-owego kwasu nadoctowego. Temperaturę 30° utrzymuje się za pomocą oziębiania z zewnątrz. Mieszaninę miesza się dalej w ciągu 4 godzin i za pomocą dorywczego oziębiania utrzymuje w temperaturze 30°. Wreszcie pozostawia się ją w ciągu 14 godzin w temperaturze 0°. Miareczkowanie wykazuje zużycie teoretycznej ilości kwasu nadoctowego.

Oddziela się dolną wodną warstwę. Przy oziębianiu wlewa się do dobrze mieszanego benzenowego roztworu 880 części objętościowych stężonego ługu sodowego. Wytrącony octan sodowy odsącza się i wodną część ekstrahuje się benzenem. Połączone roztwory benzenowe odparowuje się. Otrzymuje się 487 części żywicy o zawartości epoksydu 5,2 równoważników epoksydowych na kg.

Epoksyd można przedestylować w temperaturze około 168°, (0,07 mm Hg).

Analiza: $C_{17}H_{24}O_4$:

wyliczono: C 69,36% H 8,90% O 21,74%

znaleziono: C 69,42% H 8,87% O 22,01%

Przykład III. Acetal z 2,5-endometyleno- Δ^3 -czterohydrobenzaldehydu i 1, 1-bis-(hydroksymetylo)-6-metylo-cykloheksenu-3.

Mieszaninę 122 części 2,5-endometyleno- Δ^3 -czterohydrobenzaldehydu, 156 części 1, 1-bis-(hydroksymetylo)-6-metylo-cykloheksenu-3, 0,5 części kwasu p-toluenosulfonowego i 500 części objętościowych benzenu ogrzewa się do wrzenia w aparacie do destylacji obiegowej, aż do zaprzestania wydzielania się wody. Zobojętnia się 1 częścią objętościową piperydyny, odparowuje rozpuszczalnik i pozostałość destyluje w wysokiej próżni. Produkt (202 części) de-

styluje w temperaturze 135—150° (0,02 mm Hg) i natychmiast zestala się. Do analizy produkt krystalizuje się w metanolu. Temperatura topnienia 92—94°.

Analiza: $C_{17}H_{14}O_2$

wyliczono: C 78,42% H 9,29%

znaleziono: C 78,20% H 9,38%

Epoksyd. 170 części wyżej opisanego acetalu (surowego produktu) rozpuszcza się w 750 częściach objętościowych benzenu. Dodaje się 30 części octanu sodowego i 300 częściami 42%-owego kwasu nadoctowego epoksyduje się w temperaturze 30° w ciągu 1½ godziny. Po tym okresie czasu zostaje zużyte 95% teoretycznej ilości kwasu nadoctowego.

Benzenowy roztwór przemywa się wodą i 2-n roztworem sodu. Po odpędzeniu benzenu otrzymuje się 158 części żywicy epoksydowej.

70 części otrzymanej żywicy epoksydowej i 29 części bezwodnika kwasu ftalowego stapia się w temperaturze około 125°, miesza i napęnia tą mieszaniną aluminiową formę odlewniczą. Po utwardzeniu (7 godzin w temperaturze 120° i w ciągu 24 godzin w temperaturze 160°) odlew wykazuje następujące właściwości:

wytrzymałość na zginanie 7,81 kg/mm²

„ „ uderzenie 4,56 cmkg/cm²

(udarność)

odporność na odkształcenie 185°

według Martensa

Przykład IV. Bis-(6-metylo- Δ^3 -czterohydrobenzylideno)-D-sorbit.

95,6 części D-sorbitu w aparaturze do destylacji obiegowej kondensuje się z 135 częściami 6-metylo- Δ^3 -czterohydrobenzaldehydu, w obecności 0,5 części kwasu p-toluenosulfonowego i 500 części objętościowych benzenu. Po 22 godzinnym ogrzewaniu do wrzenia sorbit prawie całkowicie rozpuszcza się i woda przestaje się wydzielać. Dodaje się 1 g drobno sproszkowanego, bezwodnego octanu sodowego, przesącza się i przesącz odparowuje. Otrzymuje się 161 części pozostałości w postaci stałej masy.

Bis-(3,4-epoksy-6-metylosześciohydrobenzylideno)-D-sorbit.

152 części wyżej opisanego bis-(6-metylo- Δ^3 -czterohydrobenzylideno)-D-sorbitu rozpuszcza się w 750 częściach objętościowych benzenu i dodaje się 20 częściami octanu sodowego. W trakcie mieszania i oziębiania dodaje się w ciągu 25 minut 200 części 42%-owego kwasu nadoctowego. Utrzymuje się mieszaninę jeszcze raz w ciągu 40 minut w temperaturze 30°. Po tym okresie czasu zostaje zużyte 96% teoretycznej ilości kwasu nadoctowego.

Roztwór przemywa się trzykrotnie 250 częściami wody i dwa razy 250 częściami 2-n roztworu sodu. Połączone roztwory wodne ekstrahuje się 400 częściami objętościowymi benzenu. Połączone roztwory benzenowe dają po odparowaniu 121 części żywicy o zawartości epoksydu 3,9 równoważników epoksydowych na kg.

Przykład V. Bis-(Δ^3 -czterohydrobenzylideno)-pentaerytryt.

Mieszaninę 419 części pentaerytrytu, 700 części Δ^3 -czterohydrobenzaldehydu, 2 części kwasu p-toluenosulfonowego i 1500 części objętościowych benzenu ogrzewa się do wrzenia w aparaturze do destylacji obiegowej, aż do zaprzestania wydzielania się wody (12 godzin). Zobojętnia się 4 częściami bezwodnego octanu sodowego, przesącza i odparowuje roztwór pod próżnią pompki wodnej. Otrzymuje się 974 części bis-(Δ^3 -czterohydrobenzylideno)-pentaerytrytu topniejącego w temperaturze 87—91°.

Po przekrystalizowaniu w metanolu otrzymuje się produkt topniejący w temperaturze 96—97°.

Analiza: $C_{18}H_{18}O_4$

wyliczono: C 71,22% H 8,81% O 19,97%

znaleziono: C 71,51% H 8,73% O 19,96%

Bis-(3,4-epoksysześciohydrobenzylideno)-pentaerytryt.

960 części wyżej opisanego bis-(Δ^3 -czterohydrobenzylideno)-pentaerytrytu (surowego produktu) rozpuszcza się w 3000 częściach objętościowych benzenu. Dodaje się 140 części bezwodnego octanu sodowego, a po tym w przeciągu godziny dodaje się porcjami, w trakcie mieszania 1400 części 42%-owego kwasu nadoctowego. Temperaturę utrzymuje się za pomocą oziębiania na poziomie około 24—28°. Mieszanina reaguje w ciągu następnej godziny w temperaturze 25—30°, przy dorywczym oziębianiu, po czym oziębia się ją do temperatury 5°.

Roztwór epoksydu przemywa się trzykrotnie 600 częściami objętościowymi wody i 2-n roztworem sodu, aż do reakcji obojętnej i krótko osusza nad siarczanem sodowym. Po odparowaniu benzenowego roztworu otrzymuje się 860 części żywicy o zawartości epoksydu 5,0 równoważników epoksydowych na kg. Przez ekstrakcję benzenem wodnych roztworów można jeszcze trochę epoksydu odzyskać.

70 części otrzymanej żywicy epoksydowej i 26 części bezwodnika kwasu ftalowego stapia się i miesza w temperaturze około 125°. Mieszaniną tą napęnia się aluminiową formę odlewniczą i utwardza w ciągu 7 godzin w temperaturze 120° i w ciągu 24 godzin w temperaturze

rze 160°. Odlew wykazuje następujące właściwości:

wytrzymałość na gięcie	9,39 kg/mm ²
„ „ „ przy uderzeniu	10,05 cmkg/cm ²
odporność na odkształcenie według Martens'a	170°

Przykład VI. Bis-(6-metylo- Δ^3 -czterohydrobenzylideno)-pentaerytryt.

Mieszaninę 248 części 6-metylo- Δ^3 -czterohydrobenzaldehydu, 138 części pentaerytrytu, 1 części kwasu p-toluenosulfonowego i 500 części objętościowych benzenu ogrzewa się do wrzenia w aparacie do destylacji obiegowej, aż do zaprzestania wydzielania się wody. Dodaje się 2 części bezwodnego octanu sodowego, przesącza i odparowuje. Otrzymuje się 298 części krystalicznego bis-(6-metylo- Δ^3 -czterohydrobenzalo)-pentaerytrytu.

Krystalizacja w metanolu daje produkt o temperaturze topnienia 137—142°.

Analiza: C₂₁H₂₂O₄

wyliczono:	C 72,38%	H 9,26%
znaleziono:	C 72,31%	H 9,13%

Bis-(3,4-epoksy-6-metylo-sześciohydrobenzylideno)-pentaerytryt.

298 części wyżej opisanego bis-(6-metylo- Δ^3 -czterohydrobenzylideno)-pentaerytrytu (surowego produktu) rozpuszcza się w 1200 częściach objętościowych benzenu. Mieszając dodaje się 35 części bezwodnego octanu sodowego i w ciągu 1 1/2 godziny 500 części 42%-owego kwasu nadoctowego. Za pomocą oziębiania utrzymuje się temperaturę 30°. Mieszanina reaguje w dalszym ciągu w temperaturze 25—27° jeszcze przez 2 godziny. Wodna warstwa oddziela się i roztwór benzenowy przemywa trzykrotnie 300 częściami wody i dwukrotnie 250 częściami roztworu sody. Wodne roztwory ekstrahuje się 400 częściami objętościowymi benzenu. Połączone roztwory benzenowe osusza się nad siarczanem sodowym, przesącza i odparowuje. Otrzymuje się 285 części stałej żywicy o zawartości epoksydu 3,9 równoważników epoksydowych na kg.

65 części otrzymanej żywicy epoksydowej miesza się z 25 częściami bezwodnika kwasu ftalowego, stapia i wypełnia tą stopioną masą aluminiową formę odlewniczą. Odlew utwardza się w ciągu 7 godzin w temperaturze 120° i w ciągu 24 godzin w temperaturze 160°. Wykazuje on następujące właściwości:

wytrzymałość na zginanie	10,14 kg/mm ²
„ „ uderzenie	7,24 cmkg/cm ²

Przykład VII. Tris-(Δ^3 -czterohydrobenzylideno)-D-mannit.

182 części D-mannitu zawiesza się w 1000 częściach objętościowych benzenu i zadaje 2 częściami kwasu p-toluenosulfonowego. Ogrzewa się do wrzenia mieszając w aparaturze do destylacji obiegowej i dodaje się 354 części Δ^3 -czterohydrobenzaldehydu. Po 8 godzinach dodaje się jeszcze raz 1 część kwasu p-toluenosulfonowego i 46 części Δ^3 -czterohydrobenzaldehydu. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia dalej w ciągu 14 godzin, po czym zadaje się 6 częściami bezwodnego octanu sodowego, przesącza i odparowuje. Otrzymuje się 474 części stałej, niekrystalicznej pozostałości.

Tris-(3,4-epoksysześciohydrobenzylideno)-D-mannit.

200 części wyżej opisanego tris-(Δ^3 -czterohydrobenzylideno)-D-mannitu rozpuszcza się w 1000 częściach objętościowych benzenu i zadaje 20 częściami bezwodnego octanu sodowego. W ciągu 40 minut dodaje się przy stałym mieszanii i chłodzeniu (temperatura wewnętrzna 30°) 300 części 42%-owego kwasu nadoctowego. Mieszaninę miesza się w ciągu dalszych 2 godzin i utrzymuje w temperaturze 30°. Następnie oziębia się ją lodem i przemywa roztwór benzenowy wodą i 2-n roztworem sody, aż do reakcji obojętnej. Po odparowaniu benzenu otrzymuje się 208 części żywicy o zawartości epoksydu 5,4 równoważników epoksydowych na kg.

60 części otrzymanej żywicy epoksydowej i 33 części bezwodnika kwasu ftalowego stapia się i w temperaturze 130° miesza tak, żeby otrzymać produkt jednorodny. Następnie mieszaniną tą napelnia się aluminiową formę odlewniczą i utwardza w ciągu godziny w temperaturze 120° i w ciągu 15 godzin w temperaturze 150°. Odlew wykazuje następujące właściwości:

wytrzymałość na zginanie	7,4 kg/mm ²
„ „ uderzenie	4,0 cmkg/cm ²
pochłonięcie wody po 4 dniach w temperaturze pokojowej	0,69%
odporność na odkształcenie według Martens'a	157°

Przykład VIII. Bis-(Δ^3 -czterohydrobenzylideno)-glukoza.

90 części bezwodnej glukozy, 120 części Δ^3 -czterohydrobenzaldehydu, 0,5 części kwasu p-toluenosulfonowego i 500 części objętościowych benzenu ogrzewa się do wrzenia w aparacie do destylacji obiegowej, mieszając. Po około 50-cio godzinnym ogrzewaniu ustaje wydzielanie się wody. Roztwór zadaje się 1 częścią bezwodnego

octanu sodowego, przesącza i odparowuje. Otrzymuje się 160 części surowej bis-(Δ^3 -czterohydrobenzylideno)-glukozy.

Epoksyd. 160 części wyżej opisanego acetalu rozpuszcza się w 500 częściach objętościowych benzenu. Roztwór zadaje się 20 częściami octanu sodowego. W ciągu 42 minut dodaje się w temperaturze 30° i przy mieszaniu i oziębianiu 200 części 42%-owego kwasu nadoctowego. Mieszaninę utrzymuje się jeszcze w ciągu 50 minut w temperaturze 30°, po czym oziębia się do temperatury 0°. Organiczną warstwę przemywa się trzykrotnie 200 częściami wody i dwukrotnie 200 częściami objętościowymi roztworu sody. Połączone wodne roztwory ekstrahuje się 300 częściami objętościowymi benzenu. Po odparowaniu połączonych roztworów benzenowych otrzymuje się stałą żywicę epoksydową o zawartości epoksydu 4,7 równoważników epoksydowych na 1 kg.

Przykład IX. 150 części technicznego hydrolizatu, który uzyskuje się przy otrzymywaniu celulozy z drewna i który zawiera 76,5% suchej substancji, ogrzewa się do wrzenia mieszając w aparacie do destylacji obiegowej z 220 częściami Δ^3 -czterohydrobenzaldehydu w obecności 400 części objętościowych benzenu i 2 części kwasu p-toluenosulfonowego. Po 36 godzinach zostaje wydzielonych 50 części wody. Po odstaniu w temperaturze pokojowej produkt wydziela się w postaci kryształów. Mieszaninę przesącza się i odparowuje.

Pozostałość rozpuszcza się w 1500 częściach chlorobenzenu. Dł starannie mieszanego roztworu dodaje się 390 części 33%-owego kwasu nadoctowego, wolnego od kwasu siarkowego. Za pomocą oziębiania utrzymuje się temperaturę 27—33°. Po 1½ godzinie zostaje zużytych 78 części kwasu nadoctowego (w przeliczeniu na 100%-owy). Warstwę organiczną oddziela się i odparowuje pod próżnią pompki wodnej. Otrzymuje się 127 części stałej, lekko zabarwionej żywicy o zawartości epoksydu 3,7 równoważników epoksydowych na kg.

Przykład X. 440 części Δ^3 -czterohydrobenzaldehydu (4 mole) miesza się z 352 częściami 2,3-butenodiolu-1,4. Następuje wzrost temperatury z 20° do 42°. Po 30 minutach oziębia się i zadaje 1,5 częściami objętościowymi 50%-owego kwasu siarkowego i 1500 częściami objętościowymi benzenu, po czym ogrzewa się do wrzenia i wodę reakcyjną azeotropowo oddestylowuje się. Odciągnięcie wody (70 części) trwa 110 minut. Następnie oddestylowuje się benzen

w częściowej próżni i dodaje 10 części bezwodnego octanu sodowego, po czym poddaje się mieszaninę reakcyjną frakcjonowanej destylacji pod ciśnieniem 11 mm Hg. Otrzymuje się następujące frakcje:

45—55° : 37 części Δ^3 -czterohydrobenzaldehydu

121° : 564 części acetalu

pozostałość: 100 części (zawiera butenodiol)

Epoksyd. 54 części wyżej opisanego acetalu rozpuszcza się w 200 częściach benzenu i dodaje 6 części bezwodnego octanu sodowego. Następnie w ciągu 15 minut wkrapla się 121 części 39,6%-owego kwasu nadoctowego. Utrzymuje się temperaturę około 30° za pomocą słabego oziębiania. Reakcja egzotermiczna trwa około 90 minut. Następnie pozostawia się mieszaninę na 30 minut, po czym przemywa dwukrotnie 100 częściami objętościowymi wody, oddestylowuje benzen i zagęszcza wreszcie w próżni. Otrzymuje się jako pozostałość 51 części bezbarwnej ciekłej żywicy o zawartości epoksydu 5,5 równoważników epoksydowych na kg, która składa się głównie ze związku o wzorze 12. Przykład XI. 120 części jednotlenku butadienu miesza się z 400 cm³ czterochloroku węgla i 220 częściami Δ^3 -czterohydrobenzaldehydu, po czym w przeciągu 45 minut wkrapla się 20 części czterochloroku cynowego rozpuszczone w 100 częściach objętościowych czterochloroku węgla. Utrzymuje się za pomocą oziębiania temperaturę 39—42°. Wreszcie pozostawia się mieszaninę jeszcze w ciągu 2 godzin ogrzewając w tej samej temperaturze, po czym oziębia się ją i wlewa do 500 części objętościowych około 20%-owego roztworu sodowego. Warstwę organiczną oddziela się, suszy nad siarczanem sodowym, przesącza i odparowuje. Pozostałość destyluje się w temperaturze 105—127° (19 mm Hg) i otrzymuje 101 części surowego acetalu. Powtórna destylacja przy użyciu kolumny Raschig'a o wysokości 30 cm daje produkt o temperaturze wrzenia 117—118°, (18 mm Hg).

Analiza: $C_{11}H_{16}O_2$

wyliczono: C 73,30% H 8,95%

znaleziono: C 72,90% H 9,0%

18,0 części cyklicznego acetalu miesza się z 500 częściami objętościowymi roztworu chloroformowego. 34,8 części kwasu nadbenzoesowego. Za pomocą łagodnego oziębiania utrzymuje się temperaturę 20—25°. Połowa teoretycznej ilości kwasu nadbenzoesowego zostaje zużyta już po około ½ godzinie, całkowite zepoksydowanie następuje po 2½ dniach. Roztwór chloroformowy wytrząsa się z sodą, suszy, przesącza

cza i odparowuje, otrzymując epoksyd w postaci gęstej cieczy.

Przykład XII. 193 części dwucyklopentadienu rozpuszcza się w 1000 częściach objętościowych benzenu. W obecności 35 części octanu sodowego wprowadza się roztwór w reakcję z 300 częściami 42%-owego kwasu nadoctowego w temperaturze 30—32° do czasu zużycia 60% ilości kwasu nadoctowego potrzebnej do zepoksydowania obu podwójnych wiązań. Roztwór benzenowy przemywa się wodą i roztworem sody, aż do całkowitego uwolnienia od kwasu, po czym odparowuje się.

150 części otrzymanej pozostałości i 110 części Δ^3 -czterohydrobenzaldehydu rozpuszcza się w 1000 częściach objętościowych czterochlorku węgla. Do roztworu tego wkrapla się w temperaturze 30—40° w ciągu 1 godziny mieszaninę 20 części czterochlorku cynowego i 50 części objętościowych czterochlorku węgla. Po pozostawieniu mieszaniny w ciągu 1 dnia w temperaturze pokojowej, wytrząsa się ją z 500 częściami objętościowymi około 20%-owego ługu sodowego. Warstwę organiczną odciąga się, suszy nad siarczanem sodowym i odparowuje w próżni, przy czym otrzymuje się 234 części pozostałości.

200 części otrzymanego produktu wprowadza się w reakcję w roztworze benzenowym, w obecności 35 części octanu sodowego z 350 częściami 42%-owego kwasu nadoctowego w temperaturze 29—32°. Po 1½ godzinie zostaje zużyte 1118 części (w przeliczeniu na 100%-owy) kwasu nadoctowego. Roztwór przemywa się wodą i sodą, aż do zaniku kwaśnej reakcji, suszy i odparowuje, przy czym otrzymuje się 146 części stałego epoksydu.

Przykład XIII. Próbkę otrzymanego według przykładu I cykloalifatycznego poliepoksydowego związku (żywica A), próbkę ciekłąj w temperaturze pokojowej żywicy eteru poliglicydylowego o zawartości epoksydu około 5,3 równoważników epoksydowych na kg otrzymanej przez reakcję epichlorohydryny z bis-(4-hydroksyfenylo)-dwumetyloetanem w obecności alkaliów (żywica C) i próbki mieszanin żywicy A i C w dwóch różnych stosunkach zmieszania stapia się z bezwodnikiem kwasu ftalowego, jako czynnikiem utwardzającym w temperaturze 120—130°, przy czym stosuje się w każdym poszczególnym przypadku na 1 równoważnik grup epoksydowanych żywicy A, żywicy C i mieszanin żywicy 0,75 równoważnika grup bezwodnikowych.

Mieszaniny te wlewa się jednakowo do aluminiowych form (40×10×140 mm) w temperaturze około 120° i jednakowo utwardza w ciągu 24 godzin w temperaturze 140°.

Wytrzymałości cieplne utwardzonych odlewów są podane w następującej tablicy:

Części żywicy A	Części żywicy C	Wytrzymałość cieplna w/g Martens'a DIN °C
100	0	159
50	50	146
25	75	131
0	100	98

Przykład XIV. Próbkę otrzymanego według przykładu II cykloalifatycznego związku poliepoksydowego (żywica B) oraz cykloalifatycznego estru epoksydowego o wzorze 13, („EP 201” wytwórni Union Carbide Corp.) o zawartości epoksydu około 6,35 równoważników epoksydowych na kg (żywica D) stapia się z bezwodnikiem kwasu ftalowego, jako utwardzaczem, w temperaturze 120—130°, przy czym stosuje się w każdym przypadku na 1 równoważnik grup epoksydowych 0,45 lub 0,65 lub 0,90 równoważnika grup bezwodnikowych.

Mieszaniny, tak jak opisano w przykładzie XIII wlewa się do form i jednakowo utwardza w ciągu 24 godzin w temperaturze 140°. Wytrzymałości cieplne utwardzonych odlewów, pochodzących z żywicy B i żywicy D są zestawione razem w następującej tablicy:

Równoważniki bezwodnika kwasu ftalowego na 1 równoważnik grup epoksydowych	Wytrzymałość cieplna w/g Martens'a DIN w °C	
	żywica B	żywica D
0,45	184	71
0,65	184	163
0,90	167	149

Przykład XV. 28,5 części bezwodnika kwasu ftalowego rozpuszcza się w temperaturze 120—130° w 100 częściach utworzonej według przykładu I cykloalifatycznej żywicy A. Mieszanina posiada w temperaturze 120° lepkość mniejszą od 20 cP i po 1½ godzinie w temperaturze 120° lepkość 1500 cP.

Jedną część mieszaniny wlewa się do formy aluminiowej (40×10×140 mm) i najpierw utwardza się w ciągu 24 godzin w temperaturze 140°, a po tym w ciągu 24 godzin w temperaturze

200°. Otrzymany odlew posiada bardzo wysoką wytrzymałość cieplną (mierzoną według Martens'a DIN) wynoszącą 236°.

Drugą część powyższej mieszaniny wlewa się na płytki szklane w warstwach o grubości 1/10 mm i 1 mm i utwardza w ciągu 24 godzin w temperaturze 140°. Otrzymane błony są odporne na 1 godzinne działanie w temperaturze pokojowej 5-n kwasu siarkowego, 5-n ługu sodowego, wody, acetonu i chlorobenzenu.

Przykład XVI. 100 części wytworzonej w sposób opisany w przykładzie I, cykloalifatycznej żywicy poliepoksydowej o zawartości epoksydu 7,0 równoważników epoksydowych na kg, miesza się w temperaturze pokojowej z 7,9 częściami (próba 1) i z 15,9 częściami (próba 2) 2,4-dwuhydroksy-3-hydroksymetylopentanu. Jako czynnik utwardzający w obu próbach stosuje się 31 części (0,3 równoważnika grup bezwodnikowych na 1 grupę epoksydową) bezwodnika kwasu ftalowego.

Bezwodnik kwasu ftalowego rozpuszcza się, tak jak przykładzie XV. Mieszaniny wlewa się, tak jak w przykładzie XIII do aluminiowych form i utwardza w ciągu 24 godzin w temperaturze 140°. Utwardzone odlewy posiadają następujące właściwości:

Próba	Wytrzymałość na uderzenie w kg/cm ²	Wytrzymałość cieplna w/g Martens'a DIN w °C
1	6,8	179
2	13,5	163

Przykład XVII. Miesza się po 14 części 2,4-dwuhydroksy-3-hydroksymetylopentanu z 100 częściami wytworzonej według przykładu I żywicy poliepoksydowej A (próba 1) oraz ze 100 częściami opisanej w przykładzie XIV żywicy estru epoksydowego D (próba 2) w temperaturze pokojowej.

Jako środek utwardzający dodaje się po 0,75 równoważnika bezwodnika kwasu metyloendometylenocczterohydroftalowego na równoważnik grup epoksydowych, w temperaturze pokojowej. Otrzymane mieszaniny w temperaturze pokojowej wlewa się i jednakowo utwardza najpierw w ciągu 16 godzin w temperaturze 100°, a następnie w ciągu 24 godzin w temperaturze 160°.

Wytrzymałość na zginanie i wytrzymałość cieplną utwardzonych odlewów można porównać z następującym zestawieniem:

Próba	Wytrzymałość na zginanie	Wytrzymałość cieplna w/g Martens'a DIN w °C
1	10,2	153
2	9,1	136

Podobne właściwości otrzymuje się, gdy w próbie 1 zamiast 2,4-dwuhydroksy-3-hydroksymetylopentanu zastosuje się, jako utwardzacz 0,5 — 1 części tris-(dwumetyloaminometylo)-fenolu lub zamiast bezwodnika kwasu endometylenocczterohydroftalowego wytworzoną przez stopienie w temperaturze pokojowej ciekłą mieszaninę składającą się z 78% bezwodnika kwasu sześciohydroftalowego, 13% bezwodnika kwasu czterohydroftalowego i 9% bezwodnika kwasu ftalowego.

Przykład XVIII. 100 części utworzonej według przykładu II cykloalifatycznej żywicy epoksydowej B miesza się z 24,5 częściami trójetylenocczteroaminy, jako środkiem utwardzającym, w temperaturze pokojowej.

Jedną część utwardzalnej mieszaniny, tak jak opisano w przykładzie XVII, wlewa się do aluminiowych form, podczas gdy drugą część tej mieszaniny stosuje się do wytworzenia sklejeń. Do tego ostatniego zastosowania skleja się otrzymywane pod nazwą „Anticorodal B”, odtłuszczone blachy aluminiowe (170×25×25; zakładka 10 mm).

Utwardzanie przeprowadza się jednakowo najpierw w ciągu 17 godzin w temperaturze 100°, a po tym w ciągu 24 godzin w temperaturze 160°. Utwardzone odlewy i sklejenia wykazują następujące właściwości:

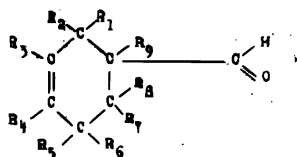
wytrzymałość na zginanie	11,0 kg/mm ²
wytrzymałość cieplna według Martens'a DIN	111°C
wytrzymałość na rozrywanie i ścinanie	1,2 kg/mm ²

Zastrzeżenia patentowe

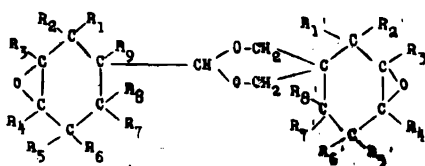
1. Sposób wytwarzania nowych epoksydowych hydroaromatycznych acetalu, znamieny tym, że na acetale zawierające co najmniej dwa podwójne wiązania C=C dające się epoksydować, otrzymane z aldehydów o wzorze 1, w którym R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ oznaczają jednowartościowe podstawniki, takie jak atom chlorowca, grupy alkoksylowe lub alifatyczne, cykloalifatyczne

- ne, aralifatyczne lub aromatyczne reszty węglowodorowe, szczególnie reszty alkilowe o 1—4 atomach C lub atom wodoru, przy czym R_1 i R_2 razem mogą oznaczać także dwuwartościowy podstawnik, taki jak grupa metylenowa oraz ze związków posiadających co najmniej dwie grupy wodorotlenowe działa się środkami epoksydującymi, zwłaszcza organicznymi nadkwasami.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że epoksyduje się acetale, zawierające co najmniej 2 dające się epoksydować podwójne wiązania $C=C$, otrzymane z aldehydów o wzorze 1, w którym $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9$ oznaczają jednowartościowe podstawniki, przede wszystkim grupy alkilowe o 1—4 atomach C lub atom wodoru, przy czym R_1 i R_2 mogą też razem oznaczać dwuwartościowy podstawnik, taki jak grupa metylenowa oraz ze związków zawierających co najmniej dwie grupy wodorotlenowe, przy czym acetale posiadają co najmniej dwa pierścienie cykloheksenowe.
 3. Sposób według zastrz. 1—2, znamieny tym, że jako produkt wyjściowy stosuje się hydroaromatyczne acetale o ogólnym wzorze 8, w którym $R_1, R_1', R_2, R_2', R_3, R_3', R_4, R_4', R_5, R_5', R_6, R_6', R_7, R_7', R_8, R_8'$ i R_9 oznaczają jednowartościowe podstawniki, przede wszystkim reszty alkilowe o 1—4 atomach C lub atomy wodoru, przy czym R_1 i R_2 ewentualnie R_1' i R_2' razem mogą też oznaczać dwuwartościowy podstawnik, taki jak grupa metylenowa.
 4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że jako produkt wyjściowy stosuje się hydroaromatyczne acetale o wzorze ogólnym 3a, w którym R i R' oznaczają atom wodoru lub niższą resztę alkilową.
 5. Sposób według zastrz. 1—2, znamieny tym, że jako produkt wyjściowy stosuje się hydroaromatyczne acetale o wzorze ogólnym 9, w którym $R_1, R_1', R_2, R_2', R_3, R_3', R_4, R_4', R_5, R_5', R_6, R_6', R_7, R_7', R_8, R_8'$ i R_9 mają takie same znaczenie, jak we wzorze (2), A oznacza czterowartościową resztę alifatyczną, która zawiera co najmniej 4 atomy węgla i w której żaden atom węgla nie wykazuje więcej, niż jedną wolną wartościowość.
 6. Sposób według zastrz. 1—2 i 5, znamieny tym, że jako produkt wyjściowy stosuje się hydroaromatyczne acetale o wzorze ogólnym 6a, w którym R i R' oznaczają atomy wodoru lub niższe reszty alkilowe, a A' oznacza czterowartościową, nasyconą, alifatyczną ewentualnie podstawioną najwyżej 2 grupami wodorotlenowymi resztę węglowodorową, zawierającą 4—6 atomów węgla, która nie wykazuje żadnego atomu węgla o więcej niż jednej wolnej wartościowości, przy czym z atomami węgla o takiej wolnej wartościowości nie są związane grupy wodorotlenowe.
 7. Sposób według zastrz. 1—2 i 5, znamieny tym, że jako produkt wyjściowy stosuje się hydroaromatyczne acetale o wzorze ogólnym 7a, w którym R, R' i R'' oznaczają atomy wodoru lub niższe reszty alkilowe, a A'' oznacza sześciowartościową, nasyconą, alifatyczną resztę węglowodorową, o 6 atomach węgla, która nie wykazuje żadnego atomu węgla o więcej, niż jednej wolnej wartościowości.

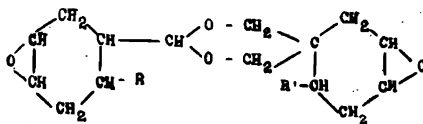
Ciba Société Anonyme
Zastępca: inż. Józef Felkner
rzecznik patentowy



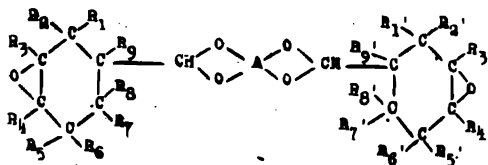
WZOR 1



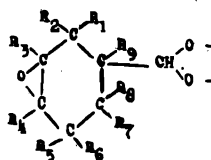
WZOR 2



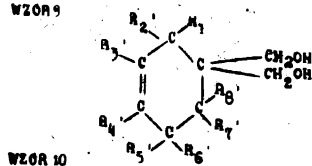
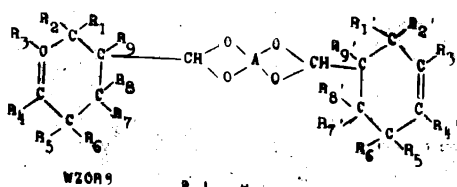
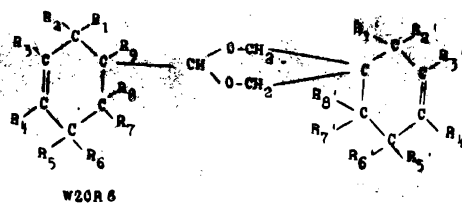
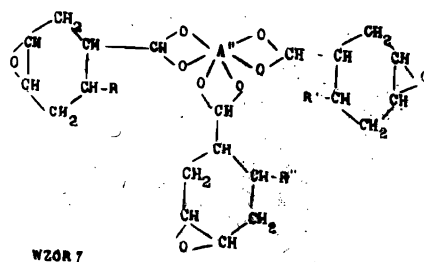
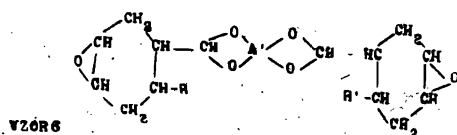
WZOR 3

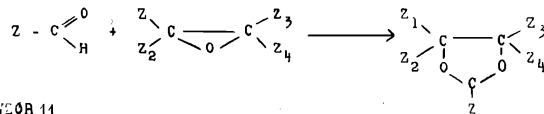


WZOR 4

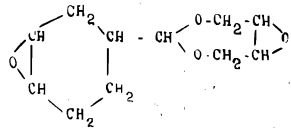


WZOR 5

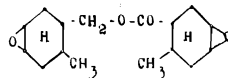




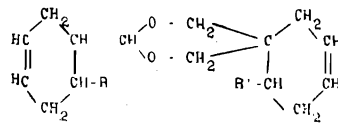
WZÓR 11



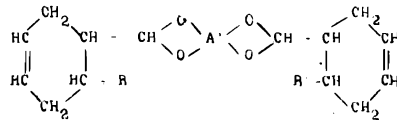
WZÓR 12



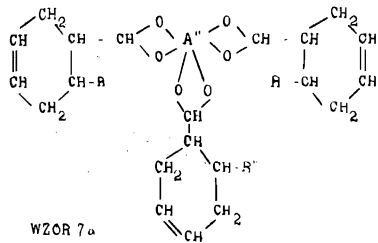
WZÓR 13



WZÓR 3a



WZÓR 6a



WZÓR 7a