



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

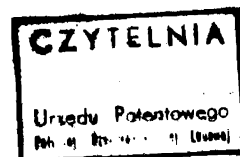
Int. Cl.² C08G 59/06

Zgłoszono 30.12.78 (P. 212558)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono 02.01.80

Opis patentowy opublikowano 31.03.1982



Twórcy wynalazku: Władysław Charmas, Wawrzyniec Podkościelny, Mieczysław Podgórski

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

**Sposób otrzymywania nowych samogasnących
żywic eterodwuglicydylowych**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych samogasnących żywic etero dwuglicydylowych o wzorze ogólnym I, w którym X oznacza Br lub Cl. Samogasnące żywice etero dwuglicydylowe można stosować do produkcji tworzyw warstwowych, spoiw samogasnących, izolatorów urządzeń elektrycznych a szczególnie cenne jest ich zastosowanie jako składników zmniejszających palenie różnorodnych kompozycji, a szczególnie żywic epoksydowych. Czynnikiem powodującym samogaśnienie jest chlorowec wchodzący w skład budowy związku eterodwuglicydylowego.

Najbardziej zbliżone samogasnące etery dwuglicydylowe otrzymuje się między innymi z bromowanego dianu to jest 2,2'-dwi-(4-hydroksy-3,5-dwubromofenylo)-propanu lub 2,2'-dwi-(4-hydroksyfenylo)-1,1-trójkloroetanu przez reakcję addycji z nadmiarem epichlorohydryny, a następnie dehydrohalogenację utworzonego eteru dwuchlorohydrynowego wodorotlenkiem alkalicznym w środowisku wodnym lub alkoholowym.

Ze względu na rozwój i wymagania nowoczesnej techniki wysuwającej w coraz większym stopniu zapotrzebowanie na materiały o zmniejszonej palności istnieje konieczność rozszerzenia asortymentu antypirenow przedysponujących je do zaspokojenia potrzeb nowoczesnego przemysłu. Takimi materiałami są nowe, samogasnące żywice typu eterów dwuglicydylowych otrzymane sposobem według wynalazku.

Proces wytwarzania samogasnących żywic eterodwuglicydylowych o wzorze ogólnym I według wynalazku

2

polega na heterofazowej alkalicznej kondensacji bisfenolu o wzorze ogólnym 2, w których to wzorach symbole X mają wyżej podane znaczenie, z epichlorohydryną. Proces prowadzi się przy użyciu wodorotlenku alkalicznego, korzystnie 15%-owego wodnego roztworu wodorotlenku sodu w środowisku alkoholu II-go rzędowego, korzystnie izopropanolu. Jak stwierdzono, prowadzenie reakcji wobec alkoholu II-go rzędowego pozwala na obniżenie temperatury reakcji i znaczne skrócenie czasu jej przebiegu. Czas całkowitego przereagowania substratów nie przekracza w sposobie według wynalazku 30 minut.

Synteza samogasnącej żywicy eterodwuglicydylowej sposobem według wynalazku polega na rozpuszczeniu 1,1-dwi-(4-hydroksy-3,5-dwuhalogenofenylo)-cykloheksanu w mieszaninie alkoholu II-go rzędowego, najlepiej izopropanolu i epichlorohydryny lub metyloepichlorohydryny, przeprowadzeniu reakcji addycji przy użyciu wodnego roztworu wodorotlenku alkalicznego w temperaturze około 70°C i w czasie około 15 minut. Następnie przeprowadza się reakcję dehydrohalogenacji przez wprowadzenie dodatkowej ilości wodnego roztworu wodorotlenku alkalicznego w czasie około 10 minut i w temperaturze około 70°C. Po tym czasie warstwę organiczną oddziela się, usuwa z niej alkohol i nadmiar epichlorohydryny pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość rozpuszcza się na gorąco w temperaturze 60°C w ciekłych węglowodorach aromatycznych najkorzystniej w toluenie, odsącza wydzielony halogenek alkaliczny i oddestylowuje rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem.

Otrzymana bezbarwna żywica o konsystencji wosku utwardza się utwardzaczami bezwodnikowymi, aminowymi, poliamidowymi w sposób typowy dla żywic epoksydowych.

Według wynalazku do wytwarzania żywic eterodwuglicydylowych bierze się substraty w takim stosunku, że na 1 część 1,1-dwu-(4-hydroksy-3,5-dwuhalogenofenilo)-cykloheksanu przypada 1.1—2.0 części wagowych epichlorohydryny lub metyloepichlorohydryny najkorzystniej 1.6 części wagowych, 0.01—0.04 części wagowych wodorotlenku alkalicznego, korzystnie 0.025 części wagowych 15%-owego wodnego roztworu wodorotlenku sodu jako katalizatora addycji, 0.14—0.20 części wagowych wodorotlenku alkalicznego, korzystnie 0.16 części wagowych 15%-owego wodnego roztworu wodorotlenku sodu jako czynnika dehydrohalogenacji, 0.7—1.3 części wagowych alkoholu najkorzystniej 1.0 części wagowych izopropanolu.

Sposób wytwarzania żywic eterodwuglicydylowych jest dalej szczegółowo wyjaśniony na przykładach.

Przykład I. W kolbie okrągłodennej czteroszylnej o pojemności 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr i wkraplacz umieszczono 58 g (0.1 mola) 1,1-dwu-(4-hydroksy-3,5-dwubromofenilo)-cykloheksanu o temperaturze topnienia 152—154°C, 92,5 g (1.0 mola) epichlorohydryny, 60 g (1 mol) izopropanolu i całość ogrzewano na łaźni wodnej do temperatury 70°C.

Następnie w tej temperaturze dodano 10 g 15%-owego wodnego roztworu wodorotlenku sodu i mieszano przez 15 minut. Po tym czasie wprowadzono w ciągu 10 minut drugą porcję 15%-owego wodnego roztworu wodorotlenku sodu w ilości 58 g, po czym warstwę wodną wraz z rozpuszczonym w niej chlorkiem sodowym oddzielono, a z warstwy organicznej odpędzono pod zmniejszonym ciśnieniem (12·133 3224 Pa) izopropanol oraz nadmiar epichlorohydryny. Do pozostałości dodano 60 g toluenu, ogrzano do temperatury 60°C, odsączono wydzielony chlorek sodu, a następnie odpędzono pod zmniejszonym ciśnieniem rozpuszczalnik otrzymując 68 g bezbarwnej żywicy o konsystencji wosku po ostudzeniu i liczbie epoksydowej 0.23 gramorównoważników (100 g) liczba epoksydowa obliczona teoretycznie wynosi 0.28 gramorównoważników (100 g).

Przykład II. W kolbie okrągłodennej czteroszylnej o pojemności 500 ml zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr i wkraplacz umieszczono 58 g (0.1 mola) 1,1-dwu-(4-hydroksy-3,5-dwubromofenilo)-cykloheksanu, 120 g (1.3 mola) epichlorohydryny, 78 g (1.3 mola) izopropanolu i całość ogrzewano na łaźni wodnej do temperatury 70°C. Następnie w tej temperaturze dodano 10 g 20%-owego wodnego roztworu wodorotlenku sodu i mieszano przez 15 minut. Po tym czasie wprowadzono w ciągu 15 minut drugą porcję 20%-owego roztworu wodorotlenku sodu w ilości 45 g po czym warstwę wodną wraz z wydzielonym chlorkiem sodowym oddzielono a z warstwy organicznej odpędzono pod zmniejszonym ciśnieniem (12·133,3224 Pa) izopropanol oraz nadmiar epichlorohydryny. Do pozostałości dodano 60 g toluenu, ogrzano do tempera-

tury 60°C, odsączono wydzielony chlorek sodu, a następnie odpędzono pod zmniejszonym ciśnieniem rozpuszczalnik otrzymując 67 g bezbarwnej żywicy o konsystencji wosku po ostudzeniu i liczbie epoksydowej 0.21 gramorównoważników/100 g.

Przykład III. W kolbie okrągłodennej czteroszylnej o pojemności 500 ml zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr i wkraplacz umieszczono 58 g (0.1 mola) 1,1-dwu-(4-hydroksy-3,5-dwubromofenilo)-cykloheksanu, 65 g (0.7 mola) epichlorohydryny, 42 g (0.7 mola) izopropanolu i całość ogrzewano na łaźni wodnej do temperatury 70°C.

Następnie w tej temperaturze dodano 10 g 20%-owego wodnego roztworu wodorotlenku sodu i mieszano przez 20 minut. Po tym czasie wprowadzono w ciągu 15 minut drugą porcję 20%-owego roztworu wodorotlenku sodu w ilości 41 g.

W celu oddzielenia warstwy wodnej wraz z wydzielonym chlorkiem sodowym do mieszaniny reakcyjnej wprowadzano jeszcze 40 g izopropanolu i na gorąco (60°C) oddzielono warstwę organiczną z której odpędzono pod zmniejszonym ciśnieniem (12·133,3224 Pa) izopropanol oraz nadmiar epichlorohydryny. Do pozostałości dodano 60 g toluenu, ogrzano do temperatury 60°C, odsączono wydzielony chlorek sodu a następnie odpędzono pod zmniejszonym ciśnieniem rozpuszczalnik otrzymując 67 g żywicy o konsystencji wosku po ostudzeniu o liczbie epoksydowej 0.20 gramorównoważników/100 g.

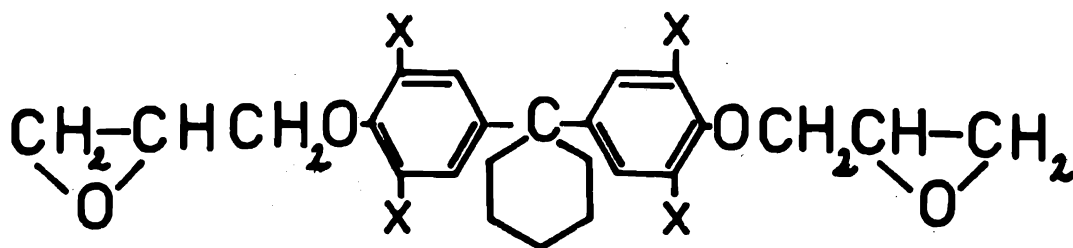
Przykład IV. W kolbie okrągłodennej czteroszylnej o pojemności 500 ml zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr i wkraplacz umieszczono 58 g (0.1 mola) 1,1-dwu-(4-hydroksy-3,5-dwubromofenilo)-cykloheksanu 138 g (1.5 mola) epichlorohydryny, całość ogrzano na łaźni wodnej do temperatury 80°C i przy ciągłym mieszaniu w czasie 30 minut dodano 15 g 30%-owego roztworu wodorotlenku sodu. Następnie pod zmniejszonym ciśnieniem (12·133,3224 Pa) oddestylowano nadmiar epichlorohydryny, po czym masę reakcyjną rozpuszczono w 120 g toluenu, ogrzewano do temperatury 75°C i wprowadzono w ciągu 20 minut drugą porcję 30%-owego roztworu wodorotlenku sodu w ilości 15 g. Warstwę wodną wraz z wydzielonym chlorkiem sodowym oddzielono a warstwę toluenową na gorąco (80°C) przemyto (3×30 ml) wodą. Na koniec oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem rozpuszczalnik otrzymując 70 g żywicy o konsystencji wosku po ostudzeniu i liczbie epoksydowej 0.12 gramorównoważników/100 g.

Zastrzeżenie patentowe

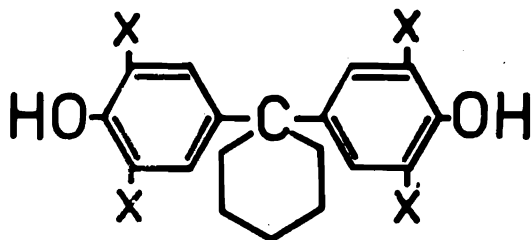
Sposób otrzymywania nowych samogasnących żywic eterodwuglicydylowych o wzorze ogólnym 1, w którym X oznacza Cl lub Br, **znamienny tym**, że związek o wzorze ogólnym 2, w którym symbole X mają wyżej podane znaczenie, rozpuszcza się w mieszaninie składającej się, w stosunkach wagowych w odniesieniu do związku o wzorze ogólnym 1, z 1.1—2.0 części epichlorohydryny lub

metryloepichlorohydryny i 0.7–1.3 części alkoholu II-go rzędowego, korzystnie izopropanolu, następnie mieszaninę ogrzewa się do temperatury około 70°C i utrzymując tę temperaturę wprowadza dwustopniowo roztwór wodorotlenku alkalicznego korzystnie 15%-owy roztwór wodorotlenku sodu, przy czym w pierwszym etapie — addycji wprowadza się przez około 15 minut 0.01–0.04 części wodorotlenku stanowiącego katalizator procesu, a

następnie przez okres około 10 minut 0.14–0.20 części wodorotlenku celem dehydrohalogenacji uzyskanego adduktu, po czym warstwę organiczną oddziela się, usuwa z niej alkohol i nadmiar epichlorohydryny korzystnie pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość rozpuszcza się na gorąco w ciekłym węglowodorze aromatycznym najlepiej toluenie, oddziela wydzielony halogenek alkaliczny i oddestylowuje rozpuszczalnik.



Wzór 1



Wzór 2