

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 108229

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30.09.77 (P. 201207)

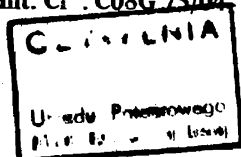
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 31.07.78

Opis patentowy opublikowano: 27.02.1982

Int. Cl.². C08G 75/04

Int. Cl.³. C08G 75/04



Twórcy wynalazku: Władysław Charmaś, Wawrzyniec Podkościelny

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

Sposób wytwarzania żywic typu tioeterów glicydowych pochodnych węglowodorów aromatycznych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żywic tioeteroglicydowych pochodnych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych przez reakcję merkaptanów z epichlorohydryną lub metyloepichlorohydryną.

Żywice tioeteroglicydowe można stosować do produkcji żywic lanych, tworzyw warstwowych, kitów, szpachlówek oraz lakierów, a szczególnie jako modyfikatory typowych żywic epoksydowych. Cechuje je doskonała przyczepność do metali jak również duża odporność na działanie kwasów i zasad.

Znane są dwa sposoby otrzymywania połączeń tioeteroglicydowych pochodnych węglowodorów aromatycznych. Jeden z nich polega na działaniu epichlorohydryną na merkaptidy uprzednio utworzone przez reakcję merkaptanów z alkoholanem sodowym, sporządzonym z metalicznego sodu i dużego nadmiaru bezwodnego alkoholu etylowego opis patentowy RFN nr 1027403).

Inny, znany z opisu patentowego nr 96995 sposób otrzymywania żywic tioeteroglicydowych, polega na reakcji epichlorohydryny lub metyloepichlorohydryny z solami alkalicznymi merkaptometyloarylopołączeń w środowisku alkoholu metylowego. Uzyskaną według tego sposobu żywicę oddziela się od metanolu i nadmiaru epichlorohydryny, następnie rozpuszcza w chlorku metylenu i poddaje dehydrohalogenacji przy użyciu stałego wodorotlenku alkalicznego.

Pierwszy ze znanych sposobów otrzymywania żywic tioeteroglicydowych nie jest dogodny ze względu na konieczność stosowania etoksylanu sodu sporządzonego z metalicznego sodu i bezwodnego etanolu.

Drugi ze znanych sposobów posiada również pewne niedogodności, a to z uwagi na fakt wieloetapowości przebiegu procesu wytwarzania i używania w nim dużego nadmiaru epichlorohydryny. W sposobie tym, w pierwszym etapie należy otrzymać sól alkaliczną merkaptanu w metanolu, którą z kolei w drugim etapie poddaje się reakcji kondensacji z epichlorohydryną następnie w trzecim etapie po oddzieleniu metanolu i nadmiaru epichlorohydryny utworzoną żywicę rozpuszcza się w chlorku metylenu i poddaje dehydrohalogenacji.

Obecnie stwierdzono, że wymienionych niedogodności można uniknąć i znacznie skrócić przebieg procesu wytwarzania żywic tioeteroglicydowych.

Proces wytwarzania żywic tioeteroglicydowych pochodnych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych według wynalazku polega na jednoczesnej addycji, w środowisku alkoholu trudnieszającego się z wodą, najlepiej n-butyłowego, epichlorohydryny lub metyloepichlorohydryny do merkaptanu o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym Ar oznacza rdzeń naftalenu, metylonaftalenów, tetraliny, antracenu, a n wynosi 1–3, najlepiej 2, w postaci czystych indywiduów chemicznych lub ich mieszanin i dehydrohalogenacji utworzonego tioeteru chlorohydryny za pomocą wodorotlenku alkalicznego.

Sposób według wynalazku polega na działaniu w temperaturze pokojowej wodorotlenkiem alkalicznym, najlepiej wodnym 25% roztworem wodorotlenku sodu, na układ utworzony przez zmieszanie merkaptanu epichlorohydryny lub metyloepichlorohydryny i alkoholu, najlepiej n-butyłowego. Ze względu na egzotermiczny charakter reakcji, podczas wprowadzania wodorotlenku zwłaszcza w początkowym okresie, układ należy chłodzić, aby temperatura nie przekroczyła 90°C. Po wprowadzeniu całej ilości wodorotlenku sodu, mieszaninę reakcyjną korzystnie ogrzewa się przez okres około 30 minut i następnie oddziela utworzoną dolną warstwę wodą zawierającą chlorek sodu, a z warstwy górnej oddestylowuje się, korzystnie pod zmniejszonym ciśnieniem, alkohol i nadmiar epichlorohydryny lub metyloepichlorohydryny. Pozostałość stanowi jasno-żółta ciecz, którą można odsączyć na gorąco w celu oddzielenia resztek chlorku sodu lub rozpuścić w węglowodorze aromatycznym, korzystnie w toluenie i wyodrębnić znanym sposobem.

Według wynalazku do wytwarzania żywic tioeteroglicydowych bierze się substraty w takim stosunku, że na 1 część wagową merkaptanu przypada 0,5–2 części wagowych epichlorohydryny najkorzystniej 1,1–1–3 części wagowych alkoholu, najkorzystniej 2 i 0,25–1 części wagowych wodorotlenku alkalicznego, najkorzystniej 0,55 części wagowych wodorotlenku sodu, zawartego w 25%-owym roztworze wodnym.

Sposób wytwarzania tioeterów glicydowych jest dalej szczegółowo wyjaśniony na przykładzie.

Przykład I. W kolbie okrągłodennej czteroszylnej o pojemności 2 l zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr i wkraplacz, umieszczono mieszaninę 220 g 1,4 i 1,5-dwumetylo-naftalenu o temperaturze topnienia 80–120°C, 233 g epichlorohydryny, 450 g n-butanolu i całość mieszanino w łaźni z zimną wodą. Następnie wkraplano uprzednio sporządzony roztwór 120 g NaOH w 350 g wody. Początkowo należy dodawać bardzo ostrożnie roztwór ługu, tak by temperatura reakcji nie przekroczyła 90°C. Po całkowitym dodaniu roztworu wodorotlenku sodu mieszaninę reakcyjną ogrzewano jeszcze przez 30 minut na łaźni wodnej w temperaturze 60°C po czym oddzielono warstwę wodną wraz z wydzielonym NaCl, a z roztworu oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem n-butanol i nadmiar epichlorohydryny. Pozostały po destylacji olej żywicy surowej, rozpuszczono w 60 g toluenu i przemyto 2 X 100 ml wodą. Na koniec toluen i resztki wody oddestylowano azeotropowo pod zmniejszonym ciśnieniem (15 mm Hg) otrzymując 320 g jasnożółtej żywicy o liczbie epoksydowej 0,53 gramorównoważnika/100 g i zawartości organicznie związanego chloru 0,50%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania żywic typu tioeterów glicydowych pochodnych węglowodorów aromatycznych, przez reakcję merkaptanów z epichlorohydryną lub metyloepichlorohydryną, z n a m i e n n y t y m, że na mieszaninę składającą się z w stosunku wagowym z 1 części merkaptanu o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku w którym Ar oznacza rdzeń naftalenu, metylonaftalenów, tetraliny, antracenu, a n wynosi 1–3, najlepiej 2 w postaci czystych indywiduów chemicznych lub ich mieszanin oraz 0,5–2 najlepiej 1,1 części epichlorohydryny lub metyloepichlorohydryny, w środowisku alkoholu trudnieszającego się z wodą, korzystnie n-butyłowego w ilości 1–3 części, działa się korzystnie w temperaturze pokojowej, wodorotlenkiem alkalicznym, najlepiej wodnym roztworem wodorotlenku sodowego w ilości 0,5–1 najlepiej 0,55 części w 25% roztworze po czym uzyskaną żywicę po oddzieleniu warstwy wodnej zawierającej chlorek alkaliczny i oddestylowaniu, korzystnie pod zmniejszonym ciśnieniem alkoholu i nadmiaru epichlorohydryny lub metyloepichlorohydryny, sący się na gorąco lub rozpuszcza w węglowodorze aromatycznym, korzystnie w toluenie, przemywa wodą i wydziela znanymi sposobami.

