

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

48431

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 28. I. 1963 (P 100 680)

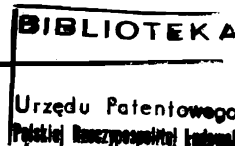
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10. IX. 1964

65,17/00
Kl. 39 ~~16~~

MKP C 08 g 17/00

UKD



Współtwórcy wynalazku: Zbigniew Jedliński, Rita Hippe

Właściciel patentu: Politechnika Śląska (Katedra Technologii
Powłok Ochronnych), Gliwice (Polska)

Sposób otrzymywania polimerów odpornych na korozję biologiczną

1

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania nowego typu polimerów. Stwierdzono, że otrzymuje się polimery o specjalnie korzystnych właściwościach, a mianowicie, wysokiej odporności na działanie drobnoustrojów, mikroflory i mikrofauny, a przy tym trudnopalne, gdy poddaje się reakcji mono- dwu- i tróchlorofenole z pochodnymi tlenku etylenu jak np. epichlorhydrina, a powstałe chlorofenoksyepoksypropan poddaje się kondensacji z kwasami dwukarboksylowymi alifatycznymi lub aromatycznymi względnie polialkoholami.

Dotychczas znane były związki podobnego typu — żywice poliestrowe lub epoksydowe, lecz nie zawierające chloru w łańcuchu.

Stwierdzono, że otrzymane związki charakteryzują się nie tylko korzystnymi właściwościami reologicznymi, ale mają niską palność i dużą odporność na działanie czynników biologicznych, działają toksycznie na wiele szczepów pleśni, bakterii, florę i faunę oceaniczną.

Z chlorowanych fenoli najkorzystniejszymi dla prowadzonej syntezy okazał się pięciochlorofenol, 2,4-dwuchlorofenol, 2, 4, 6-tróchlorofenol, o-chlorofenol, chlorowana pirokatechina i chlorowany hydrochinon.

Z kwasów dwuzasadowych najkorzystniej stosuje się kwas adypinowy, sebacynowy, tereftalowy, bezwodnik kwasu maleinowego. Z polialkoholilglikol etylenowy, propylenowy, heksantriol.

2

Kondensację odpowiedniego chlorofenolu z epichlorhydriną lub innymi pochodnymi tlenków organicznych prowadzi się w temperaturze 15—70°C pod zwykłym ciśnieniem w środowisku ługu sodowego w ilości 1,2—2,5 mola wodorotlenku sodowego na 1 mol odpowiedniego chlorofenolu w roztworze wodnym lub też w innym rozpuszczalniku np. dioksanie.

Kondensację otrzymanego odpowiedniego chlorofenoksyepoksypropanu z dwukwasami lub polialkoholami prowadzi się w temperaturze 80 — 220°C pod normalnym ciśnieniem w obecności katalizatorów typu kwasu Lewisa jak bezwodny chlorek glinowy, lub alkalicznych, w ilości 0,05 — 0,2 mola na mol użytego kwasu.

Przykład I. Do zbiornika zaopatrzonego w mieszadło wprowadza się w temperaturze poniżej 20°C 1 mol 2,4,6-tróchlorofenolu w postaci roztworu wodnego chlorofenolanu sodu z nadmiarem 0,2 mola wodorotlenku sodowego. Następnie przy ciągłym mieszaniu wprowadza się porcjami 1,5 mola epichlorhydriny. Mieszaninę miesza się energicznie przez 18—20 godzin. Powstały 3 (2, 4, 6-tróchlorofenoksy)-1,2-epoksypropan odsącza się, przemywa dużą ilością wody, suszy i krystalizuje z alkoholu etylowego.

Do zbiornika zaopatrzonego w chłodnicę powietrzną i mieszadło załadunku się 3-(2,4,6-tróchlorofenoksy)-1,2-epoksypropan oraz kwas adypinowy w stosunku molowym 1,05—1 oraz 0,05 mo-

la bezwodnika chlorku glinowego i ogrzewa się w temperaturze 140–150°C przez 12–15 godzin. Po zakończeniu ogrzewania do ochłodzonej mieszaniny wprowadza się chloroform i utrzymuje we wrzeniu 20–30 minut. Następnie chłodzi się i odsąca nieprzereagowany kwas oraz katalizator. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika z przesączu, otrzymuje się gotowy polimer.

Przykład II. Do zbiornika zaopatrzonego w mieszkadło, wprowadza się 1 mol o-chlorofenolu w postaci o-chlorofenolanu sodu z nadmiarem 0,2 mola wodorotlenku sodowego. Następnie przy ciągłym mieszaniu wprowadza się porcjami 1,5 mola epichlorohydryny w ciągu 2 godzin. Mieszaninę miesza się energicznie przez 18–20 godzin. Otrzymany chlorofenoksyepoksypropan ekstrahuje się chloroformem po oddestylowaniu chloroformu, suszy i otrzymuje gotowy chlorofenoksyepoksypropan.

Do zbiornika zaopatrzonego w chłodnicę powietrzną i mieszkadło załadowuje się 3-(o-chlorofenoksy)-1,2-epoksypropan oraz glikol etylenowy w stosunku molowym 1,05 : 1 oraz 0,1 mola bezwodnego chlorku glinowego i ogrzewa w temperaturze 180°C przez 20 godzin. Po zakończeniu og-

rzewania do ochłodzonej mieszaniny wprowadza się chloroform i utrzymuje w temperaturze wrzenia 20–30 minut. Następnie chłodzi się i odsąca katalizator. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika z przesączu, otrzymuje się gotowy polimer.

Polimery otrzymane metodą według wynalazku wykazują silne działanie bakterio- i fungostaticzne w stosunku do szeregu szczepów pleśni i innych drobnoustrojów. Odporność na działanie biologiczne badano w szczególności w stosunku do *Aspergillus Niger* i *Fungi Imperfecti*. Polimery otrzymane metodą według wynalazku po dodaniu do innych znanych polimerów na przykład poliestrów, czy żywic epoksydowych podwyższają również ich odporność na korozję mikrobiologiczną.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymania polimerów odpornych na korozję biologiczną, posiadających również własności niepalne, znamienny tym, że halogonowane mono- lub dwu fenole poddaje się reakcji z epichlorohydryną lub innymi pochodnymi tlenków organicznych, a następnie kondensuje z kwasami dwukarboksylowymi bądź też polialkoholami.