

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

76 336

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 39b⁵, 30/02

Zgłoszono: 11.02.1971 (P. 146155)

Pierwszeństwo: _____

MKP C08g 30/02

Zgłoszenie ogłoszono: 05.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 10.02.1975

Twórcy wynalazku: Zbigniew Brojer, Jerzy Sas, Andrzej Lisiecki,
Piotr Penczek, Ryszard Klimont,
Blandyna Kielska, Ryszard Jaworek

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania żywic epoksyestrowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żywic epoksyestrowych przez estryfikację żywic epoksydowych kwasami tłuszczowymi, kwasami żywicznymi lub ich mieszaninami.

Przy wytwarzaniu żywic epoksyestrowych znanymi sposobami estryfikuje się kwasami tłuszczowymi, kwasami żywicznymi lub ich mieszaninami żywice epoksydowe uzyskiwane z dianu i epichlorohydryny w środowisku alkalicznym i oczyszczone przez przemywanie wodą lub filtrację po uprzednim odwodnieniu, tak aby żywica nie była alkaliczna i aby zawierała nie więcej niż 0,01% chlorku sodowego, który stanowi główne zanieczyszczenie żywic epoksydowych jako uboczny produkt reakcji. Oczyszczaniu przez przemywanie lub filtrację poddaje się żywice w postaci stopu lub roztworu w rozpuszczalniku organicznym. Po oczyszczeniu żywicy w postaci roztworu konieczne jest oddestylowanie rozpuszczalnika przed estryfikacją, którą przeprowadza się w wysokich temperaturach, a mianowicie około 210–270°C. Oddestylowanie rozpuszczalnika jest operacją uciążliwą, a szczególnie trudne jest oddestylowanie resztek rozpuszczalnika z żywic o wysokiej temperaturze mięknienia. Oczyszczanie żywic epoksydowych w postaci stopu, na przykład przez filtrację, jest utrudnione zwłaszcza w przypadku żywic o wyższej temperaturze mięknienia, na przykład powyżej 95°C i wymaga stosowania wysokich temperatur, w których żywica częściowo się rozkłada, w wyniku czego następuje zmniejszenie zawartości grup epoksydowych i żółknięcie, a nawet zbrunatnienie produktu.

Obecnie stwierdzono, że żywice epoksyestrowe można wytwarzać w prosty sposób przez reakcję żywic epoksydowych z kwasami tłuszczowymi, kwasami żywicznymi lub ich mieszaninami, jeżeli reakcji poddaje się żywicę epoksydową zawierającą chlorek sodowy, pozostały w żywicy uzyskanej w postaci nie oczyszczanych perełek przez polikondensację w środowisku wodno-alkalicznym zawierającym rozpuszczony w wodzie koloid ochronny.

Stwierdzono przy tym, że chlorek sodowy i inne zanieczyszczenia zawarte w nie oczyszczonej żywicy nie wpływają niekorzystnie na przebieg estryfikacji; w niektórych przypadkach obserwuje się nawet skrócenie czasu estryfikacji przy użyciu żywicy nie oczyszczonej. Użycie żywicy nie oczyszczonej nie ma też niekorzystnego wpływu na własności powłokotwórcze uzyskiwanych żywic epoksyestrowych, jeżeli chlorek sodowy usuwa się przez filtrację, odwirowanie lub dekantację z gotowego spoiwa lakierniczego, które stanowi roztwór żywicy epoksyestrowej w rozpuszczalniku organicznym.

Do syntezy żywic epoksyestrowych stosuje się żywice epoksydowe uzyskiwane z dianu i epichlorohydryny, których liczbowo średni ciężar cząsteczkowy wynosi od 800 do 10000, a zwłaszcza od 800 do 2000, a liczba epoksydowa wynosi od 0,01 do 0,22, a zwłaszcza od 0,10 do 0,22. Żywice te uzyskuje się w postaci perełek, które po przemyciu wodą zawierają stosunkowo duże ilości chlorku sodowego, na przykład 0,1–3,0%. Żywice epoksydowe o większych ciężarach cząsteczkowych (powyżej 2000) uzyskiwane w postaci perełek zawierają poza tym obojętny rozpuszczalnik jak ksylen, cykloheksanon i chlorobenzen, wprowadzony do mieszaniny reakcyjnej na początku syntezy. Rozpuszczalnik ten można usuwać z perełek przez oddestylowanie z wodą z zawiesziny perełek we wrzącej wodzie. Rozpuszczalnik można też częściowo lub całkowicie pozostawić w perełkach stosowanych do syntezy żywic epoksyestrowych. Oddestylowuje on wówczas dopiero podczas estryfikacji żywicy epoksydowej, zmniejszając jednocześnie lepkość mieszaniny reakcyjnej i ułatwiając oddestylowanie wody z mieszaniny reakcyjnej.

Uciążliwą operację stanowi suszenie żywicy w postaci perełek. W sposobie według wynalazku można nie suszyć żywicy epoksydowej zawierającej chlorek sodowy, lecz można ją wprowadzać do mieszaniny reakcyjnej w postaci wilgotnych perełek. Woda oddestylowuje z mieszaniny reakcyjnej podczas ogrzewania mieszaniny reakcyjnej.

Przy syntezie żywic epoksyestrowych sposobem według wynalazku można stosować kwasy tłuszczowe, kwasy żywiczne i ich mieszaniny o takim samym składzie chemicznym i w takich samych ilościach, jak przy syntezie odpowiednich żywic epoksyestrowych według znanych sposobów. Stosuje się kwasy tłuszczowe schnące i półschnące, na przykład kwasy tłuszczowe oleju lnianego, sojowego i słonecznikowego, oleju talowego i dehydratyzowanego oleju rycynowego, kwasy tłuszczowe nieschnące, jak kwasy tłuszczowe oleju rycynowego, kokosowego i kwas laurynowy, oraz kwasy żywiczne w postaci różnych gatunków kalafonii. W zależności od pożądanych właściwości żywicy epoksyestrowej stosuje się kwasy tłuszczowe i żywiczne w ilości wynoszącej od 30 do 90% ilości stechiometrycznej w stosunku do zawartości grup alkoholowych i epoksydowych w wyjściowej żywicy epoksydowej.

Estryfikację żywicy epoksydowej sposobem według wynalazku przeprowadza się również w analogicznych warunkach, jak według znanych sposobów, a mianowicie przez ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej w temperaturze 210–270°C, korzystnie z dodatkiem rozpuszczalnika organicznego, jak ksylen, w celu zmniejszenia lepkości mieszaniny reakcyjnej i ułatwienia oddestylowania wody z mieszaniny reakcyjnej wydzielającej się w wyniku estryfikacji. Estryfikację prowadzi się do momentu uzyskania możliwie małej wartości liczby kwasowej.

P r z y k ł a d I. 1212 g żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,11 gramorównoważnika/100 g i liczbowo średnim ciężarze cząsteczkowym 1350, uzyskaną z dianu i epichlorohydryny w postaci wysuszonych, nie oczyszczonych perełek zawierających 1,7% chlorku sodowego, 795 g kwasów tłuszczowych dehydratyzowanego oleju rycynowego i 75 g ksylenu ogrzewa się stopniowo do temperatury 250°C. Następnie kontynuuje się ogrzewanie w temperaturze 250°C przez 1,5 h. Podczas ogrzewania oddestylowuje się wodę wraz z ksylenem a ksylen zawraca się do mieszaniny reakcyjnej. Uzyskuje się słomkowożółtą mętną żywicę o liczbie kwasowej 2,0 mg KOH/g. Po rozpuszczeniu żywicy w 1875 g ksylenu i przefiltrowaniu na filtrze ciśnieniowym uzyskuje się klarowne spoiwo lakiernicze.

W analogicznych warunkach przeprowadza się syntezę z zastosowaniem oczyszczonej żywicy epoksydowej o zawartości 0,005% NaCl. Czas ogrzewania w temperaturze 250°C wynosi 2 h. Szybkość wysychania i własności fizykochemiczne powłok uzyskanych z obu tych żywic są jednakowe.

P r z y k ł a d II. 1212 g nie oczyszczonej żywicy epoksydowej w postaci perełek jak w przykładzie I, 795 g oczyszczonego oleju talowego i 75 g ksylenu ogrzewa się stopniowo do temperatury 265°C. Następnie kontynuuje się ogrzewanie w temperaturze 265°C przez 1 godzinę. Podczas ogrzewania oddestylowuje się wodę wraz z ksylenem, a ksylen zawraca się do mieszaniny reakcyjnej. Uzyskuje się brunatnożółtą mętną żywicę o liczbie kwasowej 1,6 mg KOH/g. Po rozpuszczeniu żywicy w 1875 g ksylenu i odwirowaniu osadu uzyskuje się klarowne spoiwo lakiernicze.

W analogicznych warunkach przeprowadza się syntezę z zastosowaniem oczyszczonej żywicy epoksydowej o zawartości 0,005% NaCl. Czas ogrzewania w temperaturze 265°C wynosi 1 godzinę. Szybkość wysychania i własności fizykochemiczne powłok uzyskanych z obu tych żywic są jednakowe.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania żywic epoksyestrowych przez reakcję żywic epoksydowych z kwasami tłuszczowymi, kwasami żywicznymi lub ich mieszaninami, **znamienny tym**, że reakcji poddaje się żywicę epoksydową zawierającą chlorek sodowy, pozostały w żywicy uzyskanej w postaci nie oczyszczonych perełek przez polikondensację w środowisku wodnoalkalicznym zawierającym rozpuszczony w wodzie koloid ochronny.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się żywicę epoksydową zawierającą 0,1–3,0% chlorku sodowego.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że stosuje się żywicę epoksydową w postaci perełek zawierających 25–35 części wagowych wody na 100 części wagowych żywicy.
4. Sposób według zastrz. 1–3, znamienny tym, że stosuje się żywicę epoksydową w postaci perełek zawierających 15–25 części wagowych rozpuszczalnika na 100 części wagowych żywicy.
5. Sposób według zastrz. 1–4, znamienny tym, że stosuje się żywicę epoksydową o liczbie epoksydowej 0,01–0,22, a zwłaszcza 0,10–0,22 gramorównoważników/100 g.
6. Sposób według zastrz. 1–5, znamienny tym, że stosuje się żywicę epoksydową o liczbowo średnim ciężarze cząsteczkowym od 800 do 10 000, a zwłaszcza od 800 do 2000.