



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 29.12.75 (P. 186066)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.07.77

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1979

CZYTELNIKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² C08G 59/06

Twórcy wynalazku: Zbigniew Brzozowski, Gabriel Rokicki, Andrzej Nowiński

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania żywic epoksydowych w środowisku bezwodnym

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania w środowisku bezwodnym żywic epoksydowych o wzorze ogólnym, przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza dwuwartościowy rodnik alkilenowy lub alkilidenowy lub cykloalifatyczny, przy czym każdy z nich zawiera 1—8 atomów węgla, grupę eterową, siarczkową, dwusiarczkową, sulfotlenkową, sulfonową, ketonową lub etylidenową, podstawioną dwoma atomami chlorowca lub niepodstawioną, Y i Y' oznaczają takie same lub różne podstawniki jak grupy alkilowe o 1—4 atomach węgla, atom chlorowca lub rodnik alkoksylowy o 1—4 atomach węgla, zaś p i r są liczbami całkowitymi o wartościach 0—4, a n równa się 0, 1, 2, 3, ...

Znana jest reakcja polikondensacji soli metali alkalicznych bisfenoli ze związkami chlorowcobisfenylowymi zawierającymi między pierścieniami aromatycznymi dwuwartościową grupę elektroakceptorową, np. grupę sulfonową z wytworzeniem polieterów aromatycznych. Reakcję tę prowadzi się w rozpuszczalniku polarnym, jak np. sulfolan i w podwyższonej temperaturze. Innym wariantem tego sposobu, znanym z opisu patentowego nr 93607 jest prowadzenie reakcji przy niedomiarze chlorowcobisfenylowych związków zawierających między pierścieniami aromatycznymi grupę elektroakceptorową i otrzymany w ten sposób oligomer epoksyduje się w tych samych warunkach

2

epichlorohydryną, również otrzymując polieter aromatyne.

Dotychczasowy sposób wytwarzania dianowych żywic epoksydowych o małym lub średnim ciężarze cząsteczkowym polega na dwustopniowej reakcji bisfenolu z epichlorohydryną wobec wodnego roztworu wodorotlenku sodowego oraz na kolejnych operacjach mających na celu wyodrębnienie produktu. Ciężar cząsteczkowy żywicy jest regulowany stosunkiem molowym epichlorohydryny do dianu. Innym wariantem tego sposobu jest reakcja dianu z epichlorohydryną w metanolowych roztworach wodorotlenków metali alkalicznych. Wadą tego sposobu jest konieczność operowania dużymi ilościami palnego i toksycznego rozpuszczalnika.

Żywice epoksydowe o większym ciężarze cząsteczkowym otrzymuje się metodą ciśnieniową lub na drodze kondensacji perełkowej. Sposoby te znane są i opisane w szeregu publikacji, np. Epoxideharze und Epoxideverbindung, Paquin Verlag Springer, Berling 1958, Handbook of Epoxy Resins, Lee, Neville, Mc Graff — Hill Book Co., New York 1967.

Zasadniczą wadą znanych sposobów jest długotrwałość procesu i konieczność stosowania dużego nadmiaru epichlorohydryny.

Okazało się, że jest możliwe wytwarzanie żywic epoksydowych w znacznie krótszym czasie, w jednoetapowej reakcji, gdzie efekt końcowy uzyskuje się w ciągu 5—20 minut, jeżeli reakcję między

monomerycznymi solami metali alkalicznych odpowiednich bisfenoli a epihalogenohydryną przeprowadzi się w bezwodnym polarnym środowisku aprotanowym.

Jako sole bisfenoli stosuje się sole potasowe lub sodowe np. 2,2-dwu(p-hydroksyfenilo)propanu lub 2,2-bis(4-hydroksyfenilo)-1,1-dwuchloroetylen lub 4,4'-dwyhydroksysulfenu lub 4,4'-dwyhydroksybenzenofenonu. Reakcję prowadzi się w temperaturze 70—110°C.

Jako polarne rozpuszczalniki aprotanowe stosuje się dwumetylosulfotlenek, sulfolan lub benzenofenon.

Ciężar cząsteczkowy otrzymywanych sposobem według wynalazku żywic jest regulowany stosunkiem molowym bisfenol : epihalogenohydryna : wodorotlenek sodowy lub potasowy, a także czasem i temperaturą reakcji.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania.

Przykład I. Do reaktora Quickfita' zaopatrzonego w mieszadło, termometr, wkraplacz, chłodnicę zwrotną i króciec z dopływem azotu umieszcza się 11,4 g (0,05 mola) 2,2-dwu(p-hydroksyfenilo)-propanu 100 ml dwumetylowego sulfotlenku i 50 ml chlorobenzenu. Całość ogrzewa się w atmosferze azotu do temperatury 60°C. Podczas intensywnego mieszania dodaje się 9,2 g (0,10 mola) 44% wodnego roztworu NaOH. Całą wodę oddestylowuje się ze środowiska reakcji w postaci azeotropu z chlorobenzenem w temperaturze 130—140°C. Jednocześnie dozuje się 100 ml chlorobenzenu w celu całkowitego usunięcia resztek wody, a jego nadmiar oddestylowuje się.

Po zamienieniu zestawu do destylacji chlorobenzenu na chłodnicę zwrotną i oziębieniu zawartości reaktora do temperatury 70°C dodaje się podczas intensywnego mieszania 27,6 g (0,3 mola) epichlorohydryny. Temperatura mieszaniny reakcyjnej wzrasta do 90°C i jednocześnie roztwór mętnieje na skutek wytrącenia się chlorku sodowego. Czas reakcji w temperaturze 90°C wynosi 5 minut. Po ochłodzeniu zawartości reaktora do temperatury pokojowej odfiltrowuje się chlorek sodowy i oddestylowuje pod próżnią w podwyższonej temperaturze nieprzereagowaną epichlorohydrynę i sulfotlenek dwumetylowy.

Pozostałość rozpuszcza się w toluenie. Warstwę toluenową przemycia się gorącą wodą w celu lepszego odmycia chlorku sodowego i rozpuszczalnika, po czym toluen oddestylowuje się pod próżnią. Otrzymuje się 14,0 g jasnożółtej żywicy o liczbie epoksydowej 0,57 gramorównoważników/100 g żywicy i zawartości chloru 0,2%.

Przykład II. Postępuje się jak w przykładzie I, z tą różnicą, że stosuje się 18,4 (0,2 mola) epichlorohydryny. Otrzymuje się 14,0 g żywicy o liczbie epoksydowej 0,52 gramorównoważnika/100 g żywicy.

Przykład III. Postępuje się jak w przykładzie I, z tą różnicą, że epichlorohydrynę dodaje się do reaktora w temperaturze 90°C. Czas reakcji w tej temperaturze wynosi 15 minut. Otrzymuje się 12,9 g żywicy o liczbie epoksydowej 0,53 gramorównoważnika/100 g żywicy.

Przykład IV. Postępuje się jak w przykładzie I, z tą różnicą, że zamiast dwumetylowego sulfotlenku używa się sulfolanu. Otrzymuje się 1,0 g żywicy o liczbie epoksydowej 0,51 gramorównoważnika/100 g żywicy.

Przykład V. Postępuje się jak w przykładzie I, z tą różnicą, że zamiast dianu używa się 14,0 g (0,05 mola) 2,2-bis(4-hydroksyfenilo)-1,1-dwuchloroetylen 27,6 g (0,3 mola) epichlorohydryny dodaje się do reaktora w temperaturze 80°C, po czym temperatura mieszaniny reakcyjnej wzrosła do 100°C. Czas reakcji w tej temperaturze wynosi 10 minut. Otrzymuje się 17,0 g żywicy o liczbie epoksydowej 0,45 gramorównoważnika/100 g żywicy.

Przykład VI. Postępuje się jak w przykładzie V, z tą różnicą, że zamiast CBF używa się 12,5 g (0,05 mola) 4,4'-duhydroksysulfonu. Otrzymano 16,9 g żywicy o liczbie epoksydowej 0,49 gramorównoważnika/100 g żywicy.

Przykład VII. Roztwór soli sodowej dianu (0,05 mola) w sulfotlenku dwumetylowym otrzymuje się jak w przykładzie I. Do kolby zaopatrzonej w mieszadło, wkraplacz, termometr i króciec azotu umieszcza się 27,6 g (0,3 mola) epichlorohydryny i 10 ml sulfotlenku dwumetylowego, po czym dodaje się w ciągu 20 minut w temperaturze 90°C roztwór soli sodowej dianu w sulfotlenku dwumetylowym. Po wkropleniu całej ilości roztworu ogrzewa się mieszaninę reakcyjną w temperaturze 90°C w ciągu 10 minut. Dalej postępuje się analogicznie jak w przykładzie I. Otrzymuje się 11,2 g żywicy o liczbie epoksydowej 0,53 gramorównoważnika/100 g żywicy.

Przykład VIII. Postępuje się jak w przykładzie VII, z tą różnicą, że zamiast dianu używa się 14,0 g (0,05 mola) 2,2-bis(4-hydroksyfenilo)-1,1-dwuchloroetylen. Otrzymuje się 16,0 g żywicy o liczbie epoksydowej 0,44 gramorównoważnika/100 g żywicy.

Przykład IX. Postępuje się jak w przykładzie VII, z tą różnicą, że zamiast dianu używa się 12,5 g (0,05 mola) 4,4'-dwyhydroksysulfonu. Otrzymuje się 16,0 g żywicy o liczbie epoksydowej 0,48 gramorównoważnika/100 g żywicy.

Przykład X. Postępuje się jak w przykładzie III, z tą różnicą, że używa się 11,4 g (0,05 mola) dianu, 6,9 g (0,075 mola) wodnego roztworu wodorotlenku sodowego i 6,9 g (0,075 mola) epichlorohydryny. Czas reakcji w temperaturze 90°C wynosi 15 minut. Roztwór żywicy w sulfotlenku dwumetylowym wylewany jest do wody, wytrąconą żywicę odfiltrowuje się, przemycia wodą i suszy. Otrzymuje się 12,0 g żywicy o liczbie epoksydowej 0,20 gramorównoważnika/100 g żywicy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania żywic epoksydowych w środowisku bezwodnym, o wzorze ogólnym podanym na rysunku, w którym R oznacza dwuwartościowy rodnik alkilenowy, alkilidenowy lub cykloalfatyczny, przy czym każdy z nich zawiera 1—8 atomów węgla lub grupę eterową, siarczko-

5

6

1

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako polarny rozpuszczalnik aprotonowy stosuje się dwumetylosulfotlenek, sulfolan lub benzofenon.

