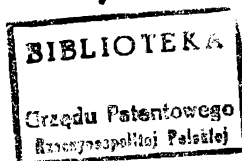


Warszawa, 15 kwietnia 1947 r.

URZĄD PATENTOWY



C08g 30/00



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 33260

Gebr. de Trey Aktiengesellschaft
(Zurych, Szwajcaria)

Kl. 39 c, 2

Sposób otrzymywania sztucznych żywic, dających się utwardzać

Zgłoszono 29 stycznia 1946 r.

Udzielono 9 stycznia 1947 r.

Pierwszeństwo: 16 czerwca 1943 r. (Szwajcaria)

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania sztucznych żywic, dających się utwardzać.

Od dłuższego czasu znana jest rzeczą, że można tlenek etylenu przy pomocy katalizatorów polimeryzować i że w ten sposób otrzymuje się produkty o różnych właściwościach fizycznych. Podobnie też mogą być polimeryzowane pochodne tlenku etylenu. Powstają produkty, które są topliwe.

Wykryto teraz, że jeśli wspomniane pochodne tlenku etylenu, zawierające w częścieczce przynajmniej 2 grupy tlenku etylenu, ogrzewać z pewnymi katalizatorami, to polimeryzacja zachodzi także, przy czym otrzymuje się nietopliwe produkty, które wykazują znaczną odporność chemiczną i fizyczną.

Takimi pochodnymi tlenku etylenu są np. związki, które otrzymuje się w wyniku reakcji dwufenoli z epichlorohydryną w roztworze alkalicznym. Szczególnie nadaje się do tego 4,4'-dwuoksydwufenylopropan, otrzymywany przez kondensację fenolu z acetonem pod działaniem chlorowodoru.

Ogólnie można otrzymać te pochodne tlenku etylenu w znany sposób, podany poniżej.

Dany dwufenol w roztworze alkalicznym, wodnym albo alkoholowym poddaje się reakcji z epichlorohydryną, przy czym w zależności od zastosowanych warunków reakcji powstaje pochodna tlenku etylenu jednocząsteczkowa albo w pewnym już stopniu spolimeryzowana.

Można też dwufenol poddać reakcji

z dwoma molami dwuchlorohydryny ($\text{CH}_2\text{ClCH(OH)CH}_2\text{Cl}$) w obecności 4 moli NaOH , przy czym wprost otrzymuje się pochodną tlenku etylenu. Przez przemycie albo rozpuszczenie i przesączenie oddziela się powstałe chlorki, a produkt reakcji przez ogrzanie albo w próżni uwalnia się od rozpuszczalnika lub od wody. Pozostaje żywicowata masa.

Pochodne tlenku etylenu mogą być także już częściowo spolimeryzowane.

Jako katalizatory do reakcji polimeryzacji według wynalazku nadają się najlepiej związki zasadowe, jak nieorganiczne i organiczne zasady.

Jako przykłady katalizatorów można podać zasady nieorganiczne, np. wodorotlenki alkaliczne, tlenek wapnia albo amidek sodu lub też zasady organiczne jak aminy (szczególnie drugorzędowe), np. dwuetyloamina, dwubutyloamina, piperydyna, trójmetyloamina lub trójetanoloamina, następnie pochodne tych amin, np. benzoesan piperydyny, pięciometylenodwutiokarbaminian piperydyny, dwuetyloaminodwutylo-dwutiokarbaminiany lub też połączenia piperydyny z aldehydem benzoesowym.

Polimeryzację przeprowadza się najlepiej przez stopienie pochodnej tlenku etylenu i dodawanie katalizatora do stopionej masy. Ilości katalizatora wahają się zazwyczaj od 0,1% do 5% w stosunku do ilości polimeryzowanej pochodnej tlenku etylenu.

Utwardzenie postępuje dość szybko, np. w temperaturze 100°C przebiega ono do końca w ciągu godziny. Można też pracować w wyższych temperaturach, jeśli jednak chce się otrzymać produkt bez pęcherzyków, to musi się utrzymywać temperaturę poniżej temperatury wrzenia aminy, użytej jako katalizator.

W reakcji utwardzania woda i para wodna nie przeszkadzają, przeciwnie obecność małych ilości wody zwiększa szybkość reakcji.

Ta właściwość żywicy jest dla specjalnych

celów bardzo cenna, np. przy sporządzaniu protez zębnych w dentystyce, gdzie musi się pracować w wilgotnych formach gipsowych. Żywice można zabarwiać na różne barwy barwnikami organicznymi i nieorganicznymi. Można też dodawać do nich substancji wypełniających, np. azbestu albo mąki drzewnej, albo też środków uplastyczniających. Barwniki, substancje wypełniające i środki uplastyczniające muszą być obojętne wobec związków zasadowych użytych jako katalizatory.

Przykład I. 100 g rezorcyny rozpuszcza się w 2 molach 20% ługu sodowego, roztwór ogrzewa do 75°C i wkrapla do niego w ciągu $\frac{1}{2}$ godz. 188 g epichlorohydryny, przy ciągłym mieszaniu. Następnie miesza się jeszcze godzinę, pozostawia do ostudzenia i przemywa do zaniku reakcji na chlor. Wydzielony produkt odwadnia się, dodaje do stopu 5 g piperydyny i pozostawia do ostygnięcia. Otrzymuje się żywicę rozpuszczalną w acetonie i benzenie, która topi się w temperaturze około 65°C . Przez ogrzanie do 100°C w ciągu $\frac{1}{2}$ godz. żywica staje się nietopliwa i nierozpuszczalna.

Przykład II. W 2 molach 15% ługu sodowego rozpuszcza się 228 g 4,4'-dwuoksydwufenylopropanu i ogrzewa roztwór do temperatury 65°C . Do roztworu tego wkrapla się w ciągu godziny, przy tej samej temperaturze i przy ciągłym mieszaniu, 185 g epichlorohydryny. Najpierw tworzy się miękka żywica, która stopniowo twardnieje. Z chwilą uzyskania pożądanej konsystencji przemywa się żywicę do zaniku reakcji na chlor. Można też rozpuścić żywicę w acetonie i wydzielone sole odsączyć. Następnie żywicę odwadnia się (ewentualnie uwalnia od rozpuszczalnika). Pozostaje twarda żywica o słabo żółtawej barwie i temperaturze topnienia około 75°C . Następnie żywicę tę stapia się i do stopu dodaje 4% pięciometylenodwutiokarbaminianu piperydyny. Przez ogrzewanie do 100°C w czasie 1 godziny żywica staje

się nietopliwa i nierozpuszczalna. Nieutwardzona żywica rozpuszcza się w acetonie, chloroformie i w mieszaninie alkoholu z benzenem (1 : 4); nie rozpuszcza się w wodzie, benzenie, czterochloru węgla.

Utwardzone produkty są twarde ale nie kruche i o słabo żółtawej barwie. Są one odporne na działanie światła i wody, wytrzymałe na działanie ciepła aż do 100° C i dają się łatwo obrabiać. Nadają się one do sporządzania lańnych i prasowanych przedmiotów, np. towarów galanteryjnych, artykułów elektrotechnicznych lub kul bilardowych. Roztwory ich mogą być też używane jako lakiery, które szybko twardnieją, mają dużą zdolność adhezji i wykazują znaczną odporność.

Szczególnie rozwijającym się działem jest otrzymywanie protez zębnych w dentyście, można bowiem żywice te utwar-

dzać wprost w wilgotnych zwykłych formach gipsowych bez użycia środków izolujących.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania sztucznych żywic, dających się utwardzać, z pochodnych tlenku etylenu, znamienny tym, że na pochodne tlenku etylenu, zawierające najmniej 2 grupy tlenku etylenu w cząsteczce, działa się zasadowymi katalizatorami, przy czym powstają żywice, które przy ogrzewaniu stają się nierozpuszczalne i nietopliwe.

Gebr. de Trey
Aktiengesellschaft

Zastępca: Inż. Leon Skarżeński

rzecznik patentowy