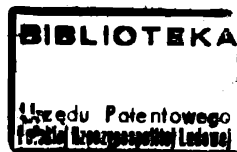




007d 1/02



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44283

Kl. 12 o, 7/03

Ciba Société Anonyme

Bazyleja, Szwajcaria

Sposób wytwarzania nowych epoksydowanych formali, acetali i ketali

Patent trwa od dnia 10 lipca 1959 r.

Pierwszeństwo: 22 lipca 1958 r. (Szwajcaria).

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych formali, acetali i ketali, zawierających grupy epoksydowe, o wzorze ogólnym 1, w którym $R_1, R_1', R_2, R_2', R_3, R_3', R_4, R_4', R_5, R_5', R_6, R_6', R_7, R_7', R_8, R_8', R_9, R_9'$ oznaczają jednowartościowe podstawniki, takie jak atomy chlorowca, grupy alkoksylowe lub alifatyczne, cykloalifatyczne, aralifatyczne lub aromatyczne reszty węglowodorowe, szczególnie niższe reszty alkilowe o 1—4 atomach C lub atomy wodoru, przy czym R_1 i R_5 ewentualnie R_1' i R_5' razem oznaczają dwuwartościowy podstawnik, taki jak grupa metylenowa, a X i Y oznaczają atomy wodoru lub jednowartościową resztę organiczną, taką jak reszta alifatyczna, cykloalifatyczna, aralifatyczna lub heterocykliczna.

Nowe związki o wzorze 1 otrzymuje się według wynalazku przez traktowanie hydroaromatycznych acetali i ketali, o wzorze ogólnym

2, w którym $R_1, R_1', R_2, R_2', R_3, R_3', R_4, R_4', R_5, R_5', R_6, R_6', R_7, R_7', R_8, R_8', R_9, R_9', X$ i Y mają znaczenie takie same, jak we wzorze 1, czynnikami epoksydującymi.

Epoksydowanie sposobem według wynalazku podwójnego wiązania $C=C$ w pierścieniu cykloheksanowym prowadzi się przede wszystkim za pomocą organicznych nadkwasów, takich jak kwas nadoctowy, nadbenzoesowy, nadadypinowy, jednonadftalowy itd. Można również, jako czynnik epoksydujący stosować kwas podchlorowy, przy czym w pierwszym stadium $HOCl$ przyłącza się do podwójnego wiązania, a w następnym stadium, pod działaniem czynnika odszczepiającego HCl , np. silnych alkali, powstaje grupa epoksydowa.

Szczególnie korzystne właściwości posiadają zawierające grupy epoksydowe formale (metylale) o wzorze ogólnym 3, w którym $R_1, R_1', R_2, R_2', R_3, R_3', R_4, R_4', R_5, R_5', R_6, R_6', R_7, R_7'$,

R_8, R_8', R_9, R_9' oznaczają jednowartościowe podstawniki, takie jak atomy chlorowca lub alifatyczne, cykloalifatyczne, aralifatyczne lub aromatyczne reszty węglowodorowe, szczególnie niższe reszty alkilowe o 1–4 atomach C lub atomy wodoru, przy czym R_1 i R_5 ewentualnie R_1' i R_5' razem mogą oznaczać dwuwartościowy podstawnik, taki jak grupa metylenowa.

Najłatwiej dostępne są zawierające grupy epoksydowe formale o wzorze 4, w którym R i R' oznaczają atom wodoru lub niższą resztę alkilową.

Epoksydy te w stanie nieutwardzonym przedstawiają prawie jasne, jak woda, o stosunkowo małej lepkości ciecze, które można przeprowadzić za pomocą odpowiedniego utwardzacza, jak np. bezwodnika kwasu dwukarboksylowego w utwardzone produkty o doskonałych technicznych właściwościach.

Otrzymuje się te wyróżniające się, zawierające grupy epoksydowe formale o wzorach 3 lub 4 traktując hydroaromatyczne formale o wzorach 5 lub 6, w których reszty $R_1, R_1', R_2, R_2', R_3, R_3', R_4, R_4', R_5, R_5', R_6, R_6', R_7, R_7', R_8, R_8', R_9$ i R_9' ewentualnie R i R' posiadają znaczenie takie same, jak we wzorach 3 ewentualnie 4, czynnikami epoksydującymi.

W sposobie według wynalazku stosowane, jako związki wyjściowe hydroaromatyczne acetale i ketale, można otrzymywać znanymi metodami acetalowania, np. gdy kondensuje się co najmniej 2 mole alkoholu o wzorze 7, ewentualnie mieszaninę 2 lub kilku takich alkoholi z 1 molem aldehydu lub ketonu o wzorze 8, przy czym $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, X$ i Y mają wyżej podane znaczenie.

Zależnie od tego czy wychodzi się z pojedynczego alkoholu o wzorze 7, czy z mieszaniny 2 lub kilku takich alkoholi, otrzymuje się zbudowane symetrycznie acetale ewentualnie ketale lub mieszaniny symetrycznie i niesymetrycznie zbudowanych acetali ewentualnie ketali.

Acetalowanie przeprowadza się znanymi sposobami, np. przez ogrzewanie alkoholu o wzorze 7 z aldehydem lub ketonem o wzorze 8 w odpowiednim stosunku molowym, przy czym alkohol może być także użyty w nadmiarze, w obecności kwaśnego katalizatora, np. kwasu solnego lub kwasu p-toluenosulfonowego.

Nienasycone cykliczne alkohole o wzorze 7 są pochodnymi Δ^3 -czterohydrobenzenu. Są to: alkohol Δ^3 -czterohydrobenzylowy, alkohol 6-metylo- Δ^3 -czterohydrobenzylowy, alkohol 2, 4, 6-

trójmetylo- Δ^3 -czterohydrobenzylowy, alkohol 1,5-endometyleno- Δ^3 -czterohydrobenzylowy i alkohol 4-chloro- Δ^3 -czterohydrobenzylowy.

Jako aldehydy ewentualnie ketony, które z alkoholami o wzorze 7 acetaluje się ewentualnie ketaluje należy brać pod uwagę te, które należą do alifatycznego, cykloalifatycznego, aralifatycznego, aromatycznego i heterocyklicznego szeregu. Z aldehydów, ewentualnie ketonów alifatycznego szeregu wymienić należy acetaldehyd, aldehyd propionowy, aldehyd masłowy, aldehyd walerianowy, aldehyd enantowy, aldehyd kapronowy, aldehyd kaprylowy, aldehyd laurynowy, aldehyd stearynowy, a szczególnie formaldehyd ewentualnie paraformaldehyd, akroleinę, aldehyd krotonowy, aldehyd propiolowy, gliksal, aldehyd bursztynowy, aldehyd maleinowy, chloral, jednochloroacetaldehyd, aldol, aceton, metyloetyloketon, metylopropyloketon, metylobutyloketon, dwuetyloketon, etylobutyloketon, etylo- i amyloketon, metylowinyloketon, metylopropenyloketon, tlenek mezytylu, krotylidenoaceton, foron, acetonioaceton, acetol, acetoinę, alkohol dwuacetonowy, chloroaceton.

Z aldehydów ewentualnie ketonów szeregu cykloalifatycznego należy wymienić: Δ^3 -czterohydrobenzaldehyd, 6-metylo- Δ^3 -czterohydrobenzaldehyd, sześćhydrobenzaldehyd, cyklopentanon, cykloheksanon, kamfer, fenchon, izoforon, jonon, karwon.

Z aldehydów ewentualnie ketonów aralifatycznego szeregu należy wymienić: fenyloacetaldehyd, aldehyd cynamonowy, acetofenon, akrylofenon, benzylidenoaceton, metylo-2-naftyloketon.

Z aldehydów ewentualnie ketonów szeregu aromatycznego należy wymienić: benzaldehyd, p-toluenoaldehyd, o-chlorobenzaldehyd, o-nitrobenzaldehyd, p-nitrobenzaldehyd, aldehyd salicylowy, aldehyd anyżowy, wanilinę, piperonal, benzofenon, benzoinę, 9-fluorenon.

Z aldehydów i ketonów szeregu heterocyklicznego należy wymienić: furfural, czterohydrofurfural, ksanton, flawon.

Przy stosowaniu dwualdehydów lub dwuketonów, takich jak gliksal lub acetonioaceton, jako produktów wyjściowych można otrzymać acetale lub ketale o więcej niż dwóch nienasyconych resztach cykloheksanowych, to znaczy reszta X ewentualnie Y we wzorze 1 może na przykład oznaczać resztę acetalową lub ketalową, o wzorze 9, w którym $R_1, R_1', R_2, R_2', R_3, R_3', R_4, R_4', R_5, R_5', R_6, R_6', R_7, R_7', R_8, R_8', R_9, R_9'$ mają znaczenie, takie jak we wzorze 1,

Z₁ oznacza atom wodoru lub jednowartościową resztę organiczną, taką jak reszta alifatyczna, cykloalifatyczna, aralifatyczna lub heterocykliczna, a Z₂ oznacza dwuwartościową organiczną resztę alifatycznego, cykloalifatycznego, aralifatycznego, aromatycznego lub heterocyklicznego szeregu.

Otrzymane sposobem według wynalazku epoksydowane acetale ewentualnie ketale reagują ze zwykle stosowanymi utwardzaczami związków epoksydowych. Można je więc przez dodanie takiego utwardzacza analogicznie, jak inne wielofunkcyjne związki epoksydowe ewentualnie żywice epoksydowe usieciować, ewentualnie utwardzić. Jako takie utwardzacze wchodzi w rachubę zasadowe, a przede wszystkim kwaśne związki. Odpowiednimi okazały się aminy lub amidy, takie jak alifatyczne lub aromatyczne pierwszorzędowe, drugorzędowe i trzeciorzędowe aminy, np. jedno-, dwu- i trójbutyloamina, p-fenylenodwuamina, bis-(p-aminofenilo)-metan, etylenodwuamina, N,N-dwuetyloetylenodwuamino-, cztero-(hydroksyetylo)-dwuetylenotrójamina, dwuetylenotrójamina, trójetylenoczteroamina, czteroetylenopięcioamina, trójmetyloamina, dwuetyloamina, trójetanolamina, zasady Mannich'a, piperidyna, piperazyna, guanidyna i pochodne guanidyny, takie jak fenylodwuguanidyna, dwufenyloguanidyna, dwucyjanodwuamid, żywice anilinoformaldehydowe, żywice mocznikowo-formaldehydowe, żywice melaminowo-formaldehydowe, polimery aminostyrenowe, poliamidy, np. otrzymane z alifatycznych poliamin i dwu- i trimerów nienasyconych kwasów tłuszczowych, izocyjaniany, izotiocyaniany, wielowartościowe fenole, np. rezorcyna, hydrochinon, chinon, żywice fenolowo-aldehydowe, żywice fenolowo-aldehydowe modyfikowane olejem, produkty reakcji alkoholów lub fenolów glinowych z tautomerycznie reagującymi związkami w rodzaju estru kwasu acetylooctowego, katalizatory Friedel-Crafts'a, np. AlCl₃, SbCl₃, SnCl₄, FeCl₃, ZnCl₂, BF₃ i ich związki kompleksowe z organicznymi związkami, kwas fosforowy.

Przed wszystkim stosuje się, jako utwardzacze wielozasadowe kwasy karboksylowe i ich bezwodniki, np. bezwodnik kwasu ftalowego, bezwodnik kwasu metyloendometylenoczterohydroftalowego lub bezwodnik kwasu endometylenoczterohydroftalowego lub ich mieszaniny, bezwodnik kwasu malinowego lub bursztynowego, przy czym ewentualnie stosuje się jeszcze przyspieszcz, taki jak trzeciorzędowa amina oraz ko-

rzystnie dodaje się związki wielohydroksylowe, takie jak heksantriol.

Stwierdzono, że w celu utwardzania żywic epoksydowych według wynalazku, za pomocą bezwodników kwasów karboksylowych korzystne jest stosowanie na 1 gramorównoważnik grup epoksydowych tylko około 0,3—0,9 gramorównoważnika grup bezwodnikowych.

Stwierdzono ponadto, że do szeregu technicznych zastosowań korzystnie wpływa na właściwości utwardzonych otrzymanych sposobem według wynalazku epoksydowanych acetali ewentualnie ketali, jeśli zawierają one jeszcze pewną część odpowiednich acetali ewentualnie ketali, których grupy epoksydowe zostały całkowicie lub częściowo zmydlone do grup wodorotlenowych. Ponieważ z reguły przy epoksydowaniu sposobem według wynalazku obok dwu- i ewentualnie wieloepoksydów powstają też wskutek ubocznej reakcji pożądane, odpowiednie, całkowicie lub tylko częściowo shydrolizowane epoksydy zaleca się na ogół zrezygnowanie z wyosabniania czystych dwu- ewentualnie wieloepoksydów z mieszaniny reakcyjnej.

Wyrażenie „utwardzać”, tak jak tu się stosuje oznacza przekształcenie powyższych związków epoksydowych w nierozpuszczalne i nie-topiące się żywice.

Poddawane utwardzaniu mieszaniny, zawierają poza tym pewną ilość odpowiednich acetali ewentualnie ketali, których grupy epoksydowe są całkowicie lub częściowo zmydlone do grup wodorotlenowych i (albo) inne działające sieciująco związki wielowodorotlenowe, takie jak heksantriol. Naturalnie można dodawać do utwardzalnych związków epoksydowych także inne wieloepoksydy, np. eter jedno- lub wieloglicydylowy, jedno- lub polialkoholi, takich jak alkohol butylowy, 1,4-butandiol lub gliceryna, ewentualnie jedno- lub wielofenoli, jak rezorcyna, bis-(4-hydroksyfenilo)-dwumetyloetan lub produkty kondensacji aldehydów z fenolami (nowolak), dalej ester poliglicydylowy kwasów polikarboksylowych, takich jak kwas ftalowy, jak też dalej aminopoliepoxydy otrzymywane np. przez odszczepienie chlorowcowodoru od produktów reakcji epichlorowcohidrynu i pierwszo- lub drugorzędowych amin, np. n-butyloaminy, aniliny lub 4,4'-dwu-(jednometyloamino)-dwufenyloetanu.

Do utwardzalnych epoksydowanych acetali lub ketali ewentualnie ich mieszanin z utwardzaczami można przed utwardzaniem w jakimkolwiek stadium dodawać wypełniacze, zmiekczacze, barwniki itd. Jako zmiekczacze

i wypełniacz można stosować np. asfalt, łupki bitumiczne, włókno szklane, mikię, mączkę kwarcową, celulozę, kaolin, drobnosproszkowany kwas krzemowy (Aerosil) lub proszek metalowy.

Mieszaniny eterów poliglicydylowych i utwardzaczy mogą być stosowane bez wypełniaczy lub z wypełniaczami oraz w postaci roztworów lub emulsji, jako pomocniczy środek tekstylny, jako żywice do wyrobu folii, jako środek powlekający, jako żywice maczane, jako żywica lana, jako masy powlekające, jako masy wypełniające i szpachlówki, jako kleiwa itp., jak i do wytwarzania tego rodzaju środków. Szczególnie wartościowe są nowe żywice, jako masy izolacyjne w przemyśle elektrotechnicznym.

W następujących przykładach części oznaczają części wagowe, procenty — procenty wagowe, stosunek części wagowych do objętościowych jest taki sam, jak kilograma do litra, temperatury podane są w stopniach Celsjusza.

Przykład I. Bis-(Δ^3 -czterohydrobenzylo)-formal.

W aparaturze do destylacji obiegowej (patrz artykuł H. Batzer'a i innych w „Makromolekulare Chemie”, 7, (1951), str. 84—85), wlewa się 1221 części alkoholu Δ^3 -czterohydrobenzyloвого do wrzącej mieszaniny 242 części p-formaldehydu i 5 części kwasu p-toluenosulfonowego w 4000 częściach objętościowych benzenu. Powstającą wodę reakcyjną odciąga się w oddzielaczu wody. Po pięciogodzinnym gotowaniu zostaje wydzielone 124 części objętościowe wody, zawierającej formaldehyd i mieszanina reakcyjna przedstawia jednorodny roztwór. Rozpuszczalnik oddestylowuje się, a pozostałość zadaje się 5 częściami bezwodnego octanu sodowego, odsącza i destyluje w próżni utworzonej za pomocą pompy wodnej. Otrzymuje się 1199 części bis-(Δ^3 -czterohydrobenzylo)-formalu o temperaturze wrzenia 173—176°C 16 mm Hg.

Analiza: $C_{15}H_{24}O_2$ wyliczono: C 76,22% H 10,24%
znaleziono: C 76,01% H 10,07%

Bis-(3,4-epoksy-sześciohydrobenzylo)-formal.

a) 785 części wyżej opisanego bis-(Δ^3 -czterohydrobenzylo)-formalu rozpuszcza się w 2000 częściach objętościowych benzenu. Do utworzonego roztworu dodaje się 100 części bezwodnego octanu sodowego i w trakcie mieszania i oziębiania lodem wkrapla się w ciągu 50 minut w temperaturze 27—30°C 1450 części 42%-owego kwasu nadoctowego. Mieszaninę na koniec miesza się jeszcze w ciągu 105 minut i przez dorywcze ozię-

bianie utrzymuje w temperaturze 30°C. Po upływie tego czasu teoretyczna ilość kwasu nadoctowego zostaje zużyta.

Dolną wodną warstwę usuwa się, a górną przemywa trzykrotnie 600 częściami wody, a następnie 800 i 200 częściami objętościowymi 2-n roztworu sody. Połączone roztwory wodne ekstrahuje się 1500 częściami objętościowymi benzenu. Połączone benzenowe roztwory suszy się nad siarczanem sodowym, odsącza i odparowuje. Otrzymuje się 774 części ciekłego przezroczystego jak woda, epoksydu o zawartości 5,9 równoważnika epoksydowego na kilogram.

Do oznaczania zawartości epoksydu rozpuszcza się około 1 g epoksydu w 30 cm³ kwasu octowego i miareczkuje się 0,5 n roztworem bromowodoru w kwasie octowym lodowatym, w obecności fioletu kryształicznego do zmiany zabarwienia wskaźnika w niebiesko-zielone. Zużycie 2 cm³ 0,5 n roztworu HBr odpowiada 1 równoważnikowi epoksydowanemu/kg.

b) 366 części wyżej opisanego bis-(Δ^3 -czterohydrobenzylo)-formalu rozpuszcza się w 3000 częściach objętościowych benzenu. Po dodaniu 25 części bezwodnego octanu sodowego wkrapla się w trakcie mieszania 850 części 40%-owego kwasu nadoctowego w ciągu 2 1/2 godziny. Przez oziębianie zewnętrzne utrzymuje się temperaturę 30°C. Mieszaninę reakcyjną miesza się jeszcze w ciągu 5 godzin w temperaturze 30°C. W końcu dolną, wodną warstwę usuwa się, a warstwę benzenową przemywa się dwukrotnie 1000 częściami wody, 400 częściami zimnego, jak lód 2-n ługu sodowego i roztworem octanu potasowego. Połączone roztwory wodne ekstrahuje się 1000 częściami objętościowymi benzenu. Połączone roztwory benzenowe suszy się krótko nad siarczanem sodowym, odsącza i odparowuje. Pozostałość destyluje się w wysokiej próżni. Otrzymuje się w temperaturze 171—175°C/0,4 mm Hg 243 części żywicy o niskiej lepkości, o zawartości epoksydu 7,1 równoważnika epoksydowego na kilogram.

Przykład II. Bis-(6-metylo- Δ^3 -czterohydrobenzylo)-formal.

Mieszaninę 1280 części alkoholu 6-metylo- Δ^3 -czterohydrobenzyloвого, 210 części paraformaldehydu, 5 części kwasu p-toluenosulfonowego i 3000 części objętościowych benzenu ogrzewa się do wrzenia w aparaturze do destylacji obiegowej. Po 7 godzinach wydziela się

118 części wody zawierającej formaldehyd. Benzenowy roztwór zadaje się 5 częściami drobnosproszkowanego, bezwodnego octanu sodowego, odsącza i odparowuje. Po destylacji pozostałości otrzymuje się 1176 części bis-(6-metylo- Δ^3 -czterohydrobenzylo)-formalu, o temperaturze wrzenia 176—180°/13 mm Hg.

Analiza: $C_{17}H_{28}O_2$ wyliczono: C 77,22% H 10,67%
znaleziono: C 77,32% H 10,43%

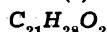
Bis-(3,4-epoksy-6-metylo-sześciohydrobenzylo)-formal.

110 części wyżej opisanego bis-(6-metylo- Δ^3 -czterohydrobenzylo)-formalu rozpuszcza się w 500 częściach objętościowych benzenu i zadaje 10 częściami octanu sodowego. Po 23 minutach wkrapla się 200 części 42%-owego kwasu nadoctowego, w trakcie stałego mieszania. Za pomocą oziębiania lodem utrzymuje się temperaturę 30°C. Po czym po mieszanii mieszaniny w ciągu dalszych 60 minut, w temperaturze 30°, usuwa się dolną, wodną warstwę. Roztwór benzenowy przemywa się trzykrotnie 100 częściami wody i dwukrotnie 100 częściami objętościowymi 2-n roztworu sody. Połączone wodne roztwory ekstrahuje się 200 częściami objętościowymi benzenu. Połączone roztwory benzenowe suszy się nad siarczanem sodowym, odsącza i odparowuje. Pozostałość uwalnia się w wysokiej próżni w ciągu 1 godziny w temperaturze 100°, od pozostałego rozpuszczalnika. Otrzymuje się 116 części ciekłej żywicy o zawartości epoksydu 4,9 równoważnika epoksydowego/kg.

Przykład III. Benzaldehydo-bis-(Δ^3 -czterohydrobenzylo)-acetal.

112 części alkoholu Δ^3 -czterohydrobenzylowego, 53 części benzaldehydu, 1,5 części kwasu p-toluenosulfonowego i 500 części objętościowych benzenu ogrzewa się do wrzenia w aparaturze do destylacji obiegowej. W ciągu 9 godzin wydziela się 3,8 części objętościowych wody. Po dodaniu 1 części objętościowej piperydiny rozpuszczalnik odparowuje się, a pozostałość destyluje. Otrzymuje się 60 części produktu o temperaturze wrzenia 148—166°/0,05 mm Hg.

Analiza: (Produkt do analizy destyluje się jeszcze raz, temperatura wrzenia 141—149° (0,03 mm Hg))



wyliczono: C 80,73% H 9,03%

znaleziono: C 80,67% H 9,98%

Benzaldehydo-bis-(3,4-epoksy-sześciohydrobenzylo)-acetal.

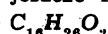
18,7 części wyżej opisanego benzaldehydo-

bis-(Δ^3 -czterohydrobenzylo)-acetalu (surowego produktu) miesza się z 150 częściami objętościowymi chloroformu. Do roztworu dodaje się 19,3 części kwasu nadbenzoesowego w 340 częściach objętościowych chloroformu. Po 14 godzinnym staniu w temperaturze pokojowej zostaje zużyte 96% teoretycznych kwasu nadbenzoesowego. Roztwór chloroformowy wytrząsa się dwukrotnie z 100 częściami objętościowymi 2-n roztworu sody, suszy nad siarczanem sodowym, odsącza i odparowuje. Otrzymuje się 19,5 części żywicy o zawartości epoksydu 4,0 równoważnika epoksydowego/kg.

Przykład IV. Acetaldehydo-bis-(Δ^3 -czterohydrobenzylo)-acetal.

75 części alkoholu Δ^3 -czterohydrobenzylowego zadaje się 0,5 częściami tlenu rtęciowego i 0,5 częściami objętościowymi 40%-owego roztworu eterowego trójfluorku borowego. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 50—55°. W końcu roztwór pozostawia się jeszcze w ciągu 16 godzin w temperaturze 60° i w ciągu 48 godzin w temperaturze pokojowej, po czym dodaje się 28 g sody i wlewa 125 części lodowatej wody. Utworzony olej usuwa się, a warstwę wodną ekstrahuje 50 częściami objętościowymi benzenu. Olej i wyciąg benzenowy łączy się, suszy nad siarczanem sodowym, odsącza i odparowuje. Pozostałość destyluje się i otrzymuje 38 części produktu o temperaturze wrzenia 172—180° 15 mm Hg.

Analiza: (produkt do analizy destyluje się jeszcze raz)



wyliczono: C 76,75% H 10,47%

znaleziono: C 76,68% H 10,30%

Acetaldehydo-bis-(3,4-epoksy-sześciohydrobenzylo)-acetal.

14,4 części wyżej opisanego acetaldehydo-bis-(Δ^3 -czterohydrobenzylo)-acetalu (surowego produktu) miesza się z 75 częściami chloroformu. Do roztworu dodaje się w temperaturze 10° 18,4 części kwasu nadbenzoesowego w około 330 częściach objętościowych chloroformu. Mieszaninę pozostawia się w ciągu 2 godzin w temperaturze pokojowej. Po tym okresie czasu zostaje zużyta teoretyczna ilość kwasu nadbenzoesowego. Roztwór chloroformowy wytrząsa się dwukrotnie ze 100 częściami objętościowymi 2-n roztworu sody, suszy nad siarczanem sodowym i odparowuje. Otrzymuje się 15,9 części ciekłej żywicy o zawartości epoksydu 6,1 równoważnika epoksydowego/kg.

Przykład V. Acetano-bis-(Δ^3 -czterohydrobenzylo)-acetal.

Do mieszaniny 112 części alkoholu Δ^3 -czterohydrobenzylowego, 0,5 części tlenku rtęciowego i 0,5 części objętościowych 40%-owego roztworu eterowego trójfluorku borowego wkrapla się 50 części acetonu w enolooctanie. Za pomocą oziębiania utrzymuje się temperaturę poniżej 56° . Po 6-ciogodzinnym staniu w temperaturze pokojowej wlewa się mieszaninę do 28 części węglanu sodowego i 15,0 części lodu. Produkt ekstrahuje się dwukrotnie 250 częściami objętościowymi benzenu i suszy nad siarczanem sodowym. Rozpuszczalnik odparowuje się, a pozostałość destyluje. Otrzymuje się 67 części acetono-bis-(Δ^3 -czterohydrobenzyl)-acetalu o temperaturze wrzenia $155-168^\circ/9$ mm Hg.

Analiza: (produkt do analizy destyluje się jeszcze raz, temperatura wrzenia $161^\circ/9$ mm Hg.



wyliczono: C 77,22% H 10,67%

znaleziono: C 77,08% H 10,69%

Epoksyd.

15,8 części wyżej opisanego acetono-bis-(Δ^3 -czterohydrobenzyl)-acetalu (surowego produktu) miesza się z 150 częściami objętościowymi chloroformu. W trakcie oziębiania dodaje się 20,7 części kwasu nadbenzoesowego w 360 częściach objętościowych chloroformu. Roztwór pozostawia się w ciągu 14 godzin w temperaturze pokojowej. Po tym okresie czasu zostaje zużyta teoretyczna ilość kwasu nadbenzoesowego. Roztwór chloroformowy przemycia się dwukrotnie 100 częściami objętościowymi 1-n roztworu sody, suszy nad siarczanem sodowym, odsacza i odparowuje. Otrzymuje się 16,9 części żywicy o zawartości epoksydu 4,4 równoważnika epoksydowego/kg.

Przykład VI. Bis-(2,5-endometyleno- Δ^3 -czterohydrobenzyl)-formal.

Mieszaninę 85 części alkoholu 2,5-endometyleno- Δ^3 -czterohydrobenzylowego, 15 części paraformaldehydu, 1 część kwasu p-toluenosulfonowego i 500 części objętościowych benzenu ogrzewa się do wrzenia w aparaturze do destylacji obiegowej. Wydziela się 6,4 części wody. Roztwór benzenowy zadaje się 1 częścią bezwodnego octanu sodowego, odsacza i odparowuje. Pozostałość destyluje się i otrzymuje 63 części bis-(2,5-endometyleno- Δ^3 -czterohydrobenzyl)-formalu, o temperaturze wrzenia $193-198^\circ/13$ mm Hg.

Analiza: $C_{17}H_{24}O_2$ wyliczono: C 78,42% H 9,29%
znaleziono: C 78,17% H 9,30%

Epoksyd.

43 części wyżej opisanego bis-(2,5-endometyleno- Δ^3 -czterohydrobenzyl)-formalu miesza się z 250 częściami objętościowymi benzenu i zadaje 5 częściami octanu sodowego. W trakcie mieszania, w temperaturze 30° epoksyduje się go 42%-owym kwasem nadoctowym w ciągu 50 minut. Po tym okresie czasu zostaje zużyta teoretyczna ilość kwasu nadoctowego. Mieszaninę przerabia się w sposób opisany w poprzednich przykładach. Otrzymuje się 44 części ciekłej żywicy epoksydowej.

Przykład VII. Jedno-chloroacetaldehydo-bis-(6-metylo- Δ^3 -czterohydrobenzyl)-acetal.

Mieszaninę 76,3 części chloroacetaldehydo-dwuetyloacetalu, 126,1 części alkoholu 6-metylo- Δ^3 -czterohydrobenzylowego i 0,5 części kwasu p-toluenosulfonowego ogrzewa się pod normalnym ciśnieniem i utworzony alkohol oddestylowuje się powoli przez kolumnę Raschiga. Dodaje się jeszcze dwa razy 100 części objętościowych benzenu i w przeciągu 2 dni również oddestylowuje. Pozostałość destyluje się i otrzymuje 126 części chloroacetaldehydo-bis-(6-metylo- Δ^3 -czterohydrobenzyl)-acetalu, o temperaturze wrzenia $190-200^\circ/12$ mm Hg.

Analiza: $C_{18}H_{26}O_2Cl$

wyliczono: C 69,09% H 9,34%

znaleziono: C 68,90% H 9,36%

Jedno-chloroacetaldehydo-bis-(3,4-epoksy-6-metylo-sześciohydrobenzyl)-acetal.

62 części wyżej opisanego chloroacetaldehydo-bis-(6-metylo- Δ^3 -czterohydrobenzyl)-acetalu miesza się z 500 częściami objętościowymi benzenu i zadaje 10 częściami octanu sodowego. Do mieszaniny w trakcie mieszania dodaje się w temperaturze 30° porcjami 100 części 42%-owego kwasu nadoctowego. Po $1\frac{1}{2}$ godzinie mieszaninę oziębia się do temperatury 0° i przerabia w sposób opisany w poprzednich przykładach. Otrzymuje się 43 części ciekłej żywicy, o zawartości epoksydu 3,8 równoważnika epoksydowego/kg.

Przykład VIII. Gliksalo-cztero-(Δ^3 -czterohydrobenzyl)-acetal.

Mieszaninę 112 części alkoholu Δ^3 -czterohydrobenzylowego, 34 części wodnego, 32%-owego roztworu gliksalu, 1 części kwasu p-toluenosulfonowego i 500 części objętościowych benzenu ogrzewa się do wrzenia w aparaturze do destylacji obiegowej, aż do zaprzestania wydzielania się wody. Roztwór benzenowy zadaje się 1 częścią sproszkowanego octanu sodowego, odsacza i odparowuje. Pozostałość uwalnia się od lotnych części w wysokiej próżni w tem-

peraturze 200°. Pozostaje 49 części produktu. Epoksyd.

35 części wyżej opisanego acetalu rozpuszcza się w 400 częściach objętościowych benzenu i w obecności 7 części octanu sodowego wprowadza w reakcję z 70 częściami kwasu nad-octowego. Po około 2 godzinach teoretyczna ilość kwasu nad-octowego zostaje zużyta. Po przerobieniu otrzymuje się 38 części żywicy o zawartości epoksydu 6,1 równoważnika epoksydowego na kg.

Przykład IX. 39,5 części bezwodnika kwasu ftalowego (0,45 równoważnika grup bezwodnikowych na równoważnik grup epoksydowych) rozpuszcza się w temperaturze 120—130° w 100 częściach utworzonej według a) w przykładzie I, żywicy poliepoksydowej, o zawartości epoksydu 5,9 równoważnika epoksydowych grup na kg. Mieszanina posiada w temperaturze 120° lepkość 10 cP, a po 2 1/4 godzinach 1500 cP. Jedną część mieszaniny wlewa się do formy aluminiowej (40×10×140 mm) i utwardza w ciągu 24 godzin w temperaturze 140°. Otrzymany odlew posiada następujące właściwości:

wytrzymałość na uderzenie	10,2 cmkg/cm ²
wytrzymałość na zginanie	13,0 kg/mm ²
pochłanianie wody po 4 dniach	
w temperaturze pokojowej	0,33%
odporność na odkształcenie	
według Martens'a DIN	113°

Drugą część powyższej mieszaniny używa się do wytworzenia sklejeń. W tym celu skleja się znajdujące się do nabycia pod nazwą „Anticorodal B” odtłuszczone, polerowane blachy aluminiowe (170×25×15 mm, zakładka 10 mm). Utwardzanie miejsca sklejenia przeprowadza się w ciągu 24 godzin w temperaturze 140°. Otrzymuje się po tym, mierzoną w temperaturze pokojowej, wytrzymałość na rozrywanie i ścinanie przeciętnie 1,0 kg/mm².

Przykład X. Próbkę utworzonej według a) z przykładu I żywicy poliepoksydowej (żywica A), żywicy z cykloalifatycznego estru epoksydowego o wzorze 10, znajdującej się do nabycia w handlu pod nazwą EP-201 firmy Union Carbide Corp. (żywica B) o zawartości epoksydu około 6,4 równoważników grup epoksydowych na kg, stapia się z bezwodnikiem kwasu ftalowego, jako utwardzaczem, w temperaturze 120—130°, przy czym stosuje się w każdym przypadku na 1 równoważnik grup epoksydowych 0,45 lub 0,65 lub 0,90 równoważnika grup bezwodnikowych. Otrzymanymi w sposób opisany w przykładzie I mieszanini-

ami skleja się blachy aluminiowe. Utwardzanie przeprowadza się jednakowo w ciągu 24 godzin w temperaturze 140°. W następującej tablicy znajduje się porównanie mierzonej w temperaturze pokojowej wytrzymałości sklejenia na rozrywanie i ścinanie:

Równoważnik bezwodnika kwasu ftalowego na równoważnik grup epoksydowych	Wytrzymałość na rozrywanie i ścinanie w kg/mm ²	
	żywicy A	żywicy B
0,45	1,0	0,6
0,65	1,1	0,7
0,75	1,1	0,75
0,90	0,95	0,2

Przykład XI. Próbkę utworzonej według a) z przykładu I żywicy epoksydowej (żywica A) oraz próbki stosowanej w przykładzie X żywicy poliepoksydowej (żywicy B) stapia się z mieszaniną utwardzającą, składającą się z 65 części bezwodnika kwasu cztero-hydroftalowego i 35 części bezwodnika kwasu ftalowego w temperaturze 80—90°, przy czym stosuje się każdorazowo 0,85 równoważnika grup bezwodnikowych na równoważnik grup epoksydowych. Mieszaninami, tak jak w przykładzie I opisaną, skleja się blachy aluminiowe. Utwardzanie przeprowadza się jednakowo w ciągu 10 godzin w temperaturze 150°. Wytrzymałości na rozrywanie i ścinanie sklejeń mierzone w temperaturze 23° ewentualnie w 120° są uwidocznione na następującej tablicy:

Żywica	Wytrzymałość mierzona na rozrywanie i ścinanie w kg/mm ²	
	w temperaturze 23°	w temperaturze 120°
A	1,1	1,3
B	0,9	0,7

Przykład XII. 100 części utworzonej według a) z przykładu I żywicy poliepoksydowej miesza się w temperaturze pokojowej z 0,5 częściami tris-(dwumetyloaminometylo)-fenolu. Następnie dodaje się jako utwardzacz bezwodnik kwasu metyloendometylenoczworohy-

droftalowego również w temperaturze pokojowej, przy czym stosuje się w pierwszej próbie 0,45 równoważnika grup bezwodnikowych, a przy drugiej próbie 0,75 równoważnika grup bezwodnikowych na równoważnik grup epoksydowych. Obydwoma mieszaninami, tak jak opisano w przykładzie IX skleja się blachy aluminiowe. Utwardzanie przeprowadza się w dwóch stadiach, przy czym w pierwszym stadium utwardza się w ciągu 16 godzin w temperaturze 120°, a w drugim — w ciągu 24 godzin w temperaturze 180°.

W próbie I-szej, mierzona w temperaturze pokojowej wytrzymałość na rozerwanie i ścinanie wynosi przeciętnie 1,85 kg/mm², a w próbie II-giej — 1,70 kg/mm².

Przykład XIII. 100 części wytworzonej według a) z przykładu I alifatycznej żywicy epoksydowej miesza się w temperaturze pokojowej z 28,6 częściami trójetylenoczteroaminy, jako z utwardzaczem.

Pierwszą część mieszaniny wlewa się, jak opisano w przykładzie IX w tuby aluminiowe i następnie utwardza w ciągu 24 godzin w temperaturze 100°. Po 1 3/4 godziny w temperaturze 100° mieszanina (około 90 g) galaretowacieje, to znaczy początkowo ciekła mieszanina została się w żel.

Utwardzony odlew posiada następujące właściwości:

wytrzymałość na uderzenie	12,4 cmkg/cm ²
„ „ zginanie	12,8 kg/mm ²
„ „ ciepłna według	
Martens'a DIN	61°

Drugą częścią powyższej mieszaniny skleja się, jak opisano w przykładzie IX, blachy aluminiowe. Po utwardzaniu w ciągu 24 godzin w temperaturze 100° sklejenia wykazują wytrzymałość na rozerwanie i ścinanie (mierzona w temperaturze pokojowej) przeciętnie 1,45 kg/mm².

Przykład XIV. Do 128,6 części utworzonej według przykładu XIII, mieszaniny żywicy z utwardzaczem dodaje się 26,2 części 2,4-dwuoksy-3-oksymetylopentanu, w temperaturze pokojowej. Tak jak opisano w przykładzie IX, rozlana do aluminiowych tub mieszanina (około 90 g) w temperaturze 100° w ciągu 1 1/4 godziny galaretowacieje. Tą mieszaniną skleja się, jak w przykładzie IX blachy aluminiowe. Wytrzymałość na rozerwanie i ścinanie sklejeń, mierzona w temperaturze pokojowej, wynosi po 24 godzinym utwardzaniu w temperaturze 100° przeciętnie 1,38 kg/mm².

Przykład XV. W pierwszej próbie wytworzoną według przykładu II żywicę epoksydową, o zawartości epoksydu 4,9 równoważnika grup epoksydowych na kg, a w drugiej próbie żywicę epoksydową wytworzoną według przykładu IV, o zawartości epoksydu 6,1 równoważnika grup epoksydowych na kg, stapia się każdą z tych żywic z 0,45 równoważnika bezwodnika kwasu ftalowego na równoważnik grup epoksydowych, w temperaturze 120—130°. Tak otrzymanymi mieszaninami skleja się tak jak opisano w przykładzie IX blachy aluminiowe. Utwardzanie prób przeprowadza się jednakowo w ciągu 24 godzin w temperaturze 140°. Wytrzymałości sklejeń na rozerwanie i ścinanie, mierzone w temperaturze pokojowej wynoszą w I-szej próbie przeciętnie 1,2 kg/mm², w drugiej próbie przeciętnie 0,95 kg/mm².

Przykład XVI. 100 części wytworzonej według przykładu V żywicy epoksydowej stapia się z 62 częściami bezwodnika kwasu ftalowego, następnie 100 części utworzonej według przykładu III żywicy epoksydowej stapia się z 44 częściami bezwodnika kwasu ftalowego i 100 części wytworzonej według przykładu VII żywicy epoksydowej stopiono z 41 częściami bezwodnika kwasu ftalowego w temperaturze 120—130°. Po rozlaniu mieszanin w warstwy o grubości 1/10 i 1 mm na szklanych płytach i wreszcie utwardzeniu prowadzonym jednakowo w ciągu 24 godzin w temperaturze 140°, otrzymane błony wykazują szczególną przyczepność do podłoża i są odporne na 1-godzinne działanie w temperaturze pokojowej 5-n kwasu siarkowego, 5-n ługu sodowego, wody, acetonu i chlorobenzenu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych epoksydowanych formali, acetali i ketali, znamieny tym, że związki o ogólnym wzorze 1, w którym R₁, R₁', R₂, R₂', R₃, R₃', R₄, R₄', R₅, R₅', R₆, R₆', R₇, R₇', R₈, R₈', R₉, R₉' oznaczają podstawniki jednowartościowe, takie jak atomy chlorowca, grupy alkoksylowe lub alifatyczne, cykloalifatyczne, aralifatyczne lub aromatyczne reszty węglowodorowe, szczególnie niższe reszty alkilowe o 1—4 atomach C lub atomy wodoru, przy czym R₁ i R₅ ewentualnie R₁' i R₅' razem mogą oznaczać także dwuwartościowy podstawnik, taki jak grupa metylenowa, a X i Y oznaczają atomy wodoru lub jednowartościową

resztę organiczną, taką jak reszta alifatyczna, cykloalifatyczna, aromatyczna lub heterocykliczna, traktuje się czynnikami epoksydującymi, szczególnie organicznymi nadkwasami.

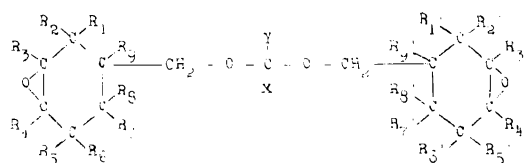
2. Sposób wytwarzania nowych epoksydowanych formali według zastrz. 1, znamienny tym, że związki o wzorze ogólnym 3, w którym $R_1, R_1', R_2, R_2', R_3, R_3', R_4, R_4', R_5, R_5', R_6, R_6', R_7, R_7', R_8, R_8', R_9$ i R_9' oznaczają jednowartościowe podstawniki, takie jak atomy chlorowca, grupy alkoksylowe lub alifatyczne, cykloalifatyczne, aralifatyczne lub aromatyczne reszty węglowodorowe, szczególnie niższe reszty alkilowe o 1—4 atomach C lub atomach wodoru, przy czym

R_1 i R_5 ewentualnie R_1' i R_5' razem mogą także oznaczać dwuwartościowy podstawnik, taki jak grupa metylenowa, traktuje się czynnikami epoksydującymi.

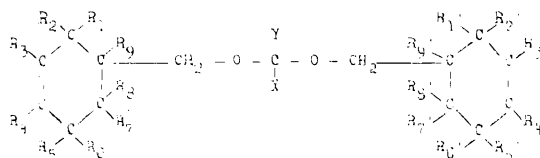
3. Sposób wytwarzania nowych epoksydowanych formali według zastrz. 1, znamienny tym, że związki o wzorze ogólnym 6, w którym R i R' oznaczają atom wodoru lub niższą resztę alkilową, traktuje się czynnikami epoksydującymi.

Ciba Société Anonyme

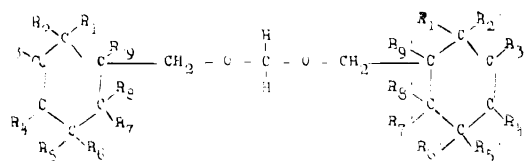
Zastępca: inż. Józef Felkner
rzecznik patentowy



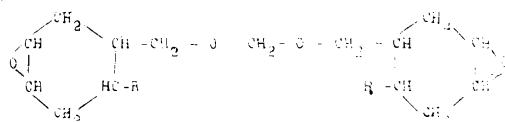
WZOR 1



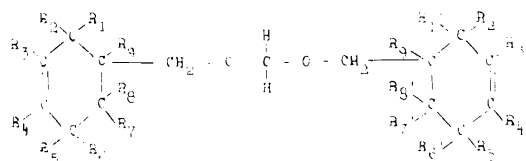
WZOR 2



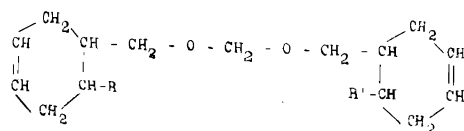
WZOR 3



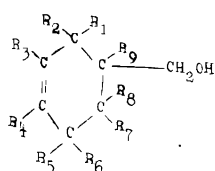
WZOR 4



WZOR 5



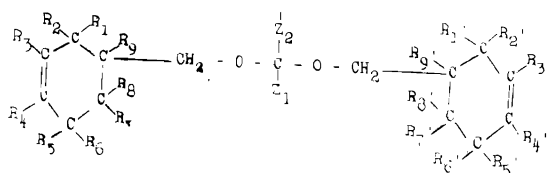
WZOR 6



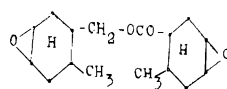
WZOR 7



WZOR 8



WZOR 9



WZOR 10