



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 30.01.1973 (P. 160479)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.02.1974

Opis patentowy opublikowano: 25.02.1977

MKP C08g 30/02

Int. Cl.² C08G 59/12

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Tadeusz Matynia, Piotr Penczek

Uprawniony z patentu: Uniwersytet im. Marii Curie Skłodowskiej, Lublin
(Polska); Instytut Chemii Przemysłowej, War-
szawa (Polska)

Sposób wytwarzania żywic epoksydowych typu cykloalifatycznych estrów glicydowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żywic epoksydowych typu cykloalifatycznych estrów glicydowych z bezwodników kwasów wielokarboksylowych i epichlorohydryny lub metyloepichlorohydryny.

Żyvice epoksydowe typu cykloalifatycznych estrów glicydowych wytwarza się znanymi sposobami ze związków zawierających grupy kwasowe przez reakcję tych związków z epichlorohydryną lub metyloepichlorohydryną, a następnie odchlorowodorowanie powstałych estrów za pomocą związków alkalicznych albo przez reakcję soli związków zawierających grupy karboksylowe z epichlorohydryną lub metyloepichlorohydryną. W tym ostatnim przypadku stosuje się sole metali alkalicznych, zwłaszcza sodowe lub potasowe, a reakcję przeprowadza się korzystnie w środowisku bezwodnym w obecności katalizatora, zwłaszcza aminy trzeciorzędowej lub halogenku benzylotrójalkilamoniowego.

Do wytwarzania związków i żywic typu cykloalifatycznych estrów glicydowych stosowano w znanych sposobach kwasy dwukarboksylowe, jak kwas sześciowodoroftalowy, kwas endometylenoczworowodoroftalowy lub kwas trójkarboksylowy — sześciowodorotrójmelitowy; jako składniki wyjściowe stosowano także bezwodniki tych kwasów, które przechodzą w wolne kwasy, ich sole lub estry w toku syntezy estrów glicydowych.

Znane dotychczas sposoby otrzymywania żywic

2

typu cykloalifatycznych estrów glicydowych polegają przede wszystkim na syntezie indywidualnych związków chemicznych z odpowiednich czystych cykloalifatycznych kwasów dwukarboksylowych lub trójkarboksylowych.

Obecnie stwierdzono, że żyvice epoksydowe typu cykloalifatycznych estrów glicydowych, odznaczające się niewielką lepkością, korzystnym zespołem własności technologiczno-przetwórczych oraz własnościami mechanicznymi i dielektrycznymi po utwardzeniu uzyskuje się z bezwodników kwasów wielokarboksylowych oraz epichlorohydryny lub metyloepichlorohydryny w ten sposób, że jako bezwodniki kwasów wielokarboksylowych stosuje się produkty reakcji bezwodnika maleinowego z węglowodorami dienowymi zawartymi w produktach pirolizy benzyn lub oleju gazowego, zawierającymi frakcję C_5 , lub w wydzielonej z tych produktów przez destylację frakcji C_{5+} , przy czym głównymi składnikami dienowymi są pentadien-1,3, cyklopentadien i izopren. Do stosowania w sposobie według wynalazku nadają się zwłaszcza bezwodniki kwasowe, których stosunek łącznej ilości adduktów dienowych powstałych przez reakcję bezwodnika maleinowego z izoprenem i trans-pentadienem-1,3 do ilości adduktów dienowych powstałych przez reakcję bezwodnika maleinowego z cyklopentadienem wynosi od 1:1 do 4:1. Do reakcji z epichlorohydryną lub metyloepichlorohydryną stosuje się korzystnie bezwodniki kwasowe oczyszczone przez destylację i

składające się głównie z bezwodników następujących kwasów: 3-metylocyklohekseno-4-dwukarboksylowego-1,2, 4-metylocyklohekseno-4-dwukarboksylowego-1,2, dwucyklo [1,1,2]hepteno-5-dwukarboksylowego-2,3 oraz cyklohekseno-4-dwukarboksylowego-1,2, 3,6-dwumetylocyklohekseno-4-dwukarboksylowego-1,2 i 3-etylocyklohekseno-4-dwukarboksylowego-1,2, przy czym można je także stosować w postaci wolnych kwasów lub ich soli sodowych lub potasowych powstałych z wyżej wymienionych bezwodników kwasów dwukarboksylowych. W tym ostatnim przypadku wszystkie grupy bezwodnikowe powinny być przeprowadzone w grupy o wzorze ogólnym COOH, COONa lub COOK. Kwasy i sole, które można stosować w sposobie według wynalazku, uzyskuje się najkorzystniej przez ogrzewanie bezwodników kwasowych uzyskanych z frakcji C₅ lub C₅₊ z wodą lub z roztworem wodnym wodorotlenku sodowego lub potasowego.

Reakcję bezwodników kwasów dwukarboksylowych z epichlorohydryną lub metyloepichlorohydryną przeprowadza się przy użyciu wody w ilości wynoszącej co najmniej 1 mol/1 mol stosowanych bezwodników kwasowych w obecności katalizatora, np. aminy trzeciorzędowej. Reakcję korzystnie przeprowadza się przy nadmiarze molowym wody wynoszącym od 1,5 do 6 moli oraz przy użyciu jako katalizatora benzylodwumetyloaminy w zakresie temperatur 30—100°C, najkorzystniej w temperaturze 65—90°C. Uzyskaną pochodną chlorohydrynową poddaje się reakcji odchlorowodorowania, np. za pomocą stałego wodorotlenku sodu lub potasu w ilości 1,2 mola na jedną grupę chlorohydrynową w zakresie temperatur 30—100°C, korzystnie w temperaturze 30—50°C. Przy stosowaniu wymienionych soli jako produktów wyjściowych reakcji przeprowadza się przez ogrzewanie epichlorohydryny lub metyloepichlorohydryny z wysuszoną solą lub z roztworem wodnym soli sodowej lub potasowej, korzystnie w obecności katalizatora: halogenku czteroalkiloamoniowego lub benzylotrójalkiloamoniowego, np. chlorku benzylotrójetyloamoniowego. Do mieszaniny reakcyjnej dodaje się korzystnie rozpuszczalnik obojętny, jak toluen, ksylen, keton metylo-etylowy, cykloheksanon, butanol. Reakcję wymienionych soli przeprowadza się korzystnie w zakresie temperatur od 60°C do temperatury wrzenia epichlorohydryny, metyloepichlorohydryny, ich mieszaniny lub ich roztworów w użytym rozpuszczalniku. Reakcję bezwodników kwasowych, wolnych kwasów dwukarboksylowych lub ich soli z epichlorohydryną lub metyloepichlorohydryną przeprowadza się przy użyciu co najmniej dwóch moli epichlorohydryny lub metyloepichlorohydryny na jeden mol bezwodników kwasowych, kwasów karboksylowych lub ich soli, najkorzystniej przy nadmiarze molowym epichlorohydryny lub metyloepichlorohydryny w stosunku do użytych produktów, wynoszącym od 3 do 20.

Uzyskane sposobem według wynalazku żywice epoksydowe, oddzielone od nadmiaru epichlorohydryny, metyloepichlorohydryny lub ich mieszaniny rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych, jak benzen, toluen lub ksylen i poddaje reakcji odchlorowodorowania w temperaturze wrzenia stosowa-

wanego rozpuszczalnika, polegającej na działaniu na 20—50% roztwór żywicy w stosowanym rozpuszczalniku stężonym (40—70%) roztworem wodorotlenku sodowego lub potasowego z jednoczesnym azeotropowym oddestylowaniem wody, korzystnie z zastosowaniem toluenowego roztworu żywicy i 70% wodnego roztworu wodorotlenku potasowego.

Usuwanie nieorganicznych produktów ubocznych i wydzielanie żywicy z mieszaniny poreakcyjnej przeprowadza się znanymi sposobami, np. przez przemycanie wodą, azeotropowe oddestylowanie wody, odfiltrowanie, odwirowanie lub sedimentację nierozpuszczalnych w tych warunkach soli nieorganicznych oraz oddestylowanie lotnych składników mieszaniny reakcyjnej.

Żywice epoksydowe uzyskane sposobem według wynalazku odznaczają się korzystnymi własnościami technologiczno-przetwórczymi, zwłaszcza przy utwardzaniu bezwodnikami kwasowymi. Pod względem lepkości i reaktywności są one zbliżone do małowiskozowych dianowych żywic epoksydowych, toteż można je stosować do odlewania, także z dodatkiem napelnacza mineralnego. Utwardzone kompozycje mają korzystne własności wytrzymałościowe, takie jak wytrzymałość na zginanie i uderzenie. Własności elektroizolacyjne utwardzonych kompozycji, takie jak wytrzymałość dielektryczna, opór właściwy skrośny i powierzchniowy, przenikalność dielektryczna i współczynnik stratności dielektrycznej przedstawiają się korzystnie w szerokim zakresie warunków pomiaru, jak temperatura, częstotliwość napięcia pomiarowego i wilgotności otoczenia.

Ze względu na stosunkowo małą lepkość żywic epoksydowych według wynalazku można je stosować jako dodatek do innych typów żywic epoksydowych w celu zmniejszenia lepkości.

Przykład I. 100 g mieszaniny bezwodników kwasowych uzyskanej przez przyłączenie bezwodnika maleinowego do mieszaniny węglowodorów dienowych zawartych we frakcji C₅₊, wydzielonej z produktów pirolizy benzyn, składającej się z 6% wagowych bezwodnika kwasu cyklohekseno-4-dwukarboksylowego-1,2, 44% wagowych bezwodnika kwasu 4-metylocyklohekseno-4-dwukarboksylowego-1,2, 17% wagowych bezwodnika kwasu 3-metylocyklohekseno-4-dwukarboksylowego-1,2 i 33% wagowych bezwodnika kwasu dwucyklo-[1,2,2]hepteno-5-dwukarboksylowego-2,3 rozpuszcza się w mieszaninie 600 g epichlorohydryny zawierającej 36 g wody i 1 g benzylodwumetyloaminy i ogrzewa w temperaturze 75—80°C przez 5 godzin. Uzyskaną pochodną chlorohydrynową poddaje się odchlorowodorowaniu przez dodanie porcjami w ciągu 5 godzin 76 g stałego wodorotlenku potasowego w temperaturze 35—45°C. Nadmiar epichlorohydryny oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, a uzyskaną żywicę rozpuszcza się w 300 cm³ toluenu, przemycza wodą, a następnie ogrzewa do wrzenia i poddaje się dodatkowemu odchlorowodorowaniu przez wkroplenie 5,6 g 70% wodnego roztworu wodorotlenku potasowego w ilości obliczonej na podstawie oznaczonej analitycznie zawartości chloru organicznego w żywicy w takim tempie, żeby cała ilość dodanej i wydzielonej wody mogła oddestylować.

Po zakończeniu procesu masę reakcyjną przemycia się wodą. Rozpuszczalnik oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 90°C i uzyskuje się 180 g ciekłej żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,5 gramorównoważników/100 g i o zawartości chloru 1%.

Przykład II. 100 g mieszaniny bezwodników kwasowych, jak opisano w przykładzie I, rozpuszcza się w 600 g epichlorohydryny zawierającej 36 g wody i 1 g benzyldwumetyloaminy i ogrzewa się w temperaturze 75–80°C przez 5 godzin. Nadmiar epichlorohydryny oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, a uzyskaną pochodną chlorohydrynową rozpuszcza się w 300 cm³ toluenu, przemycia wodą i odchlorowodorowuje przez dodanie 76 g stałego wodorotlenku potasowego i ogrzewanie w temperaturze 60°C przez 5 godzin. Pod oddzieleniu warstwy organicznej przemyty wodą roztwór żywicy w toluenie poddaje się powtórnemu odchlorowodorowaniu przez wkroplenie w temperaturze wrzenia 5,6 g 70% wodnego roztworu wodorotlenku potasowego z jednoczesnym azeotropowym oddestylowaniem wody. Uzyskuje się 175 g ciekłej żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,6 gramorównoważników/100 g i zawartości chloru 0,8%.

Przykład III. 100 g mieszaniny bezwodników kwasowych, jak opisano w przykładzie I, wprowadza się porcjami do 247 g 30% roztworu wodorotlenku potasowego i ogrzewa do całkowitego rozpuszczenia. Uzyskany roztwór zagęszcza się, a następnie uzyskaną sól suszy się i rozdrabnia. Uzyskaną sól potasową wprowadza się do 600 g epichlorohydryny z dodatkiem 5 g chlorku benzylotrójetyloamoniowego i ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną do wrzenia przez 3 godziny. Po zakończeniu reakcji nadmiar epichlorohydryny oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze nie przekraczającej 90°C. Uzyskuje się ciekłą żywicę, którą rozpuszcza się w 300 cm³ toluenu i przemycia wodą, a następnie ogrzewa do wrzenia i poddaje się odchlorowodorowaniu przez wkraplanie 5,6 g 70% wodnego roztworu wodorotlenku potasowego w ilości obliczonej na podstawie oznaczonej analitycznie zawartości chloru organicznego w żywicy, w takim tempie, żeby cała ilość dodanej i wydzielonej wody mogła oddestylować. Po zakończeniu procesu masę reakcyjną chłodzi się do temperatury 60°C i przemycia wodą. Rozpuszczalnik oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 90°C i uzyskuje się 160 g ciekłej żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,4 gramorównoważników/100 g i o zawartości chloru 2%.

równoważników/100 g i o zawartości chloru 2%.

Przykład IV. 100 g mieszaniny bezwodników kwasowych jak opisano w przykładzie I, wprowadza się porcjami do 247 g 30% roztworu wodorotlenku potasowego i ogrzewa do całkowitego rozpuszczenia. Do uzyskanego roztworu dodaje się 600 g epichlorohydryny i 5 g chlorku benzylotrójetyloamoniowego i ogrzewa do temperatury 60°C przez 3 godziny. Po zakończeniu reakcji uzyskaną żywicę epoksydową przemycia się wodą, a nadmiar epichlorohydryny oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze nie przekraczającej 90°C. Uzyskuje się ciekłą żywicę, którą rozpuszcza się w 300 cm³ toluenu i przemycia wodą, a następnie ogrzewa do wrzenia i poddaje się odchlorowodorowaniu przez wkroplenie 5,6 g 70% wodnego roztworu wodorotlenku potasowego w ilości obliczonej na podstawie oznaczonej analitycznie zawartości chloru organicznego z jednoczesnym azeotropowym oddestylowaniem wody. Po zakończeniu ogrzewania masę reakcyjną chłodzi się do temperatury 60°C i przemycia wodą. Rozpuszczalnik oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 90°C i uzyskuje się 180 g ciekłej żywicy epoksydowej o liczbie epoksydowej 0,5 gramorównoważników/100 g i o zawartości chloru 1,3%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania żywic epoksydowych typu cykloalifatycznych estrów glicydowych z bezwodników kwasów wielokarboksylowych oraz epichlorohydryny lub metyloepichlorohydryny, **znamienny tym**, że jako bezwodniki kwasów wielokarboksylowych stosuje się produkty reakcji bezwodnika maleinowego z węglowodorami dienowymi zawartymi w produktach pirolizy benzyn lub oleju gazowego, zawierającymi frakcję C₅, lub w wydzielonej z tych produktów przez destylację frakcję C₅₊, przy czym głównymi składnikami dienowymi są pentadien-1,3 cyklopentadien i izopren.

2. Sposób według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że stosuje się bezwodniki kwasowe, w których stosunek łącznej ilości adduktów dienowych powstałych przez reakcję bezwodnika maleinowego z izoprenem i trans-pentadienem-1,3 do ilości adduktów dienowych powstałych przez reakcję bezwodnika maleinowego z cyklopentadienem wynosi 1:1 do 4:1.