

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68 244

Patent dodatkowy
do patentu

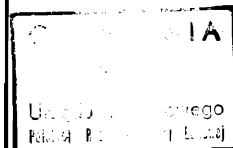
Kl. 12o, 5/09

Zgłoszono: 09.V.1969 (P 133 453)

Pierwszeństwo:

MKP C07d 1/18

Opublikowano: 10.XII.1973



Współtwórcy wynalazku: Zbigniew Jedliński, Witold Pradellok
Właściciel patentu: Politechnika Śląska im. W. Pstrowskiego, Gliwice
(Polska)

Sposób otrzymywania eteru dwuglicydowego 2,2'-dwyhydroksydwnaftyłu-1,1'

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania eteru dwuglicydowego 2,2'-dwyhydroksydwnaftyłu-1,1'. Znane metody otrzymywania eterów glicydowych fenoli działaniem epichlorohydryny wobec wodorotlenku sodowego na fenole prowadzą do otrzymania produktów w mniejszym lub większym stopniu zanieczyszczonych związkami powstałymi w reakcjach ubocznych takich jak polimeryzacja, hydroliza czy niepełne odszczepienie chlorowodoru.

Znany sposób syntezy eterów glicydowych polega na działaniu w temperaturach podwyższonych do 95–115°C dużym, 10–20-krotnym licząc na grupę hydroksylową nadmiarem epichlorohydryny na fenol. Czynnikiem odciągającym chlorowódor i zamykającym pierścień epoksydowy jest wodorotlenek sodu dozowany w postaci stałej lub wodnego roztworu. Powstająca w czasie reakcji woda, usuwana jest często w postaci azeotropu.

Zastosowanie tej metody do syntezy eteru dwuglicydowego 2,2'-dwyhydroksydwnaftyłu-1,1' daje produkt o charakterze żywicy o zaniżonej zawartości grup epoksydowych w stosunku do teoretycznej ilości.

Następuje to w wyniku niepożądanych reakcji ubocznych. Metodę tę opisuje T. Sulimson Rev.Chim. Bucharest 7, 593, 1963; V.C.E. Burnop, J. Appl. Polymer Sci. 12, 699, 1968. Również w wyniku reakcji wyżej wspomnianej ale z azeotropowym usuwaniem powstającej reakcji wody, jak to podaje opis patentowy nr 48932, uzyskuje się produkt bezpostaciowy o charakterze żywicy.

Stwierdzono, że prowadzenie reakcji 2,2'-dwyhydroksydwnaftyłu-1,1' z epichlorohydryną wobec metanolanu lub etanolanu metalu alkalicznego pozwala na obniżenie tempera-

2

tury reakcji, prowadzenie jej w środowisku bezwodnym i znaczne jej skrócenie.

Alkohol zastosowany w tej reakcji nie reaguje z epichlorohydryną glicerynową jak to ma miejsce w znanych procesach przytoczonych np. w opisie pat. NRI nr 1075594, lecz spełnia głównie rolę czynnika odciągającego chlorowódor. W związku z tym w produkcie końcowym nie występuje reszta alkoholu pochodząca z alkoholanu użytego w reakcji. Epichlorohydrynę wprowadza się przy tym z niewielkim nadmiarem wynoszącym 2–10 a korzystnie 6–8 moli na grupę hydroksylową 2,2'-dwyhydroksydwnaftyłu-1,1' a alkoholanu dodaje się w ilości 0,75–1,25 a korzystnie 1,1 moli na grupę hydroksylową 2,2'-dwyhydroksydwnaftyłu-1,1'.

Sposób według wynalazku wpływa na ograniczenie przebiegu reakcji ubocznych w wyniku czego otrzymuje się dotychczas nieopisany w literaturze eter dwuglicydowy 2,2'-dwyhydroksydwnaftyłu-1,1' z bardzo dobrą wydajnością i z niewielką tylko ilością łatwo usuwalnych produktów ubocznych.

Eter otrzymany sposobem według wynalazku wykazuje temperaturę topnienia 106–108°C a liczbę epoksydową 0,50 gramorównoważników/100 g. Żywicowaty produkt reakcji otrzymany w znanym sposobie, w którym jako środek odciągający chlorowódor stosuje się wodorotlenek sodu, wykazuje mniej korzystne właściwości a mianowicie niższą temperaturę topnienia (60–80°C) i niższą liczbę epoksydową (0,36–0,40 gramorównoważników/100 g). Etery dwuglicydowe otrzymane metodą według wynalazku charakteryzują się lepszymi właściwościami technicznymi po utwardzeniu. Etery te dzięki wyższej zawartości grup epoksydowych

dają po utwardzeniu produkty o wyższym stopniu usieciowania przestrzennego charakteryzujące się lepszymi wskaźnikami wytrzymałości cieplnej, elektrycznej i mechanicznej w porównaniu z produktami otrzymanymi znanymi metodami. Kompozycje eterów z utwardzaczami mogą być stosowane jako syciwa, kleje, tłoczywa, tworzywa powłokowe o wysokiej odporności cieplnej. Eter dwuglicydowy 2,2'-dwyhydroksydwunaftylu-1,1' po usieciowaniu bezwodnikiem ftalowym posiada o 20–30°C wyższą termoodporność w porównaniu z żywicą epoksydową otrzymaną według metod dotychczasowych.

P r z y k ł a d I. Do roztworu 286 g (1 mol) 2,2'-dwyhydroksydwunaftylu-1,1' w 736 g epichlorohydryny (4 mole na grupę hydroksylową) wprowadza się w temperaturze 75–80°C w ciągu 20–30 minut 600 g 20 procentowego alkoholowego roztworu metanolanu sodu (1,1 mola alkoholanu na grupę hydroksylową). Po wprowadzeniu metanolanu sodu odsąca się powstały chlorek sodu a przesącz zagęszcza się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany produkt rozpuszcza się na gorąco w mieszaninie acetonu i metanolu w stosunku 3 : 2. Po ochłodzeniu z roztworu krystalizuje się eter dwuglicydowy 2,2'-dwyhydroksydwunaftylu-1,1'.

Rekrystalizacja z mieszaniny aceton - metanol daje produkt o temperaturze topnienia 106–108°C. Wydajność 75% wydajności teoretycznej.

P r z y k ł a d II. Do roztworu 286 g (1 mol) 2,2'-dwyhydroksydwunaftylu-1,1' w 1472 g epichlorohydryny (8 moli na grupę hydroksylową) wprowadza się w temperaturze 85°C w ciągu 1 1/2 godziny 1500 g 10 procentowego etanolowego roztworu etanolanu sodu (1,1 mola). Po wprowadzeniu całości etanolanu sodu, mieszaninę poracacyjną ogrzewa się jeszcze 20 minut w temperaturze wrzenia i przerabia dalej jak w przykładzie I. Wydajność 80% wydajności teoretycznej. Temperatura topnienia 106–108°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania eteru dwuglicydowego 2,2'-dwyhydroksydwunaftylu-1,1', znamienny tym, że 2,2'-dwyhydroksydwunaftyl-1,1' poddaje się reakcji z nadmiarem epichlorohydryny przy równoczesnym wprowadzeniu metanolanu lub etanolanu metalu alkalicznego jako czynnika wiążącego chlorowodór.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się 2–10 a korzystnie 6–8 moli epichlorohydryny na grupę hydroksylową 2,2'-dwyhydroksydwunaftylu-1,1'.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że metanolan lub etanolan metalu alkalicznego wprowadza się w ilości 0,75–1,25 a korzystnie 1,1 mola na mol grupy hydroksylowej 2,2'-dwyhydroksydwunaftylu-1,1'.