



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

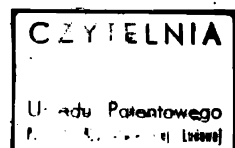
Int. Cl.² C08G 59/06

Zgłoszono: 30.12.78 (R 212559)

Pierwszeństwo

Zgłoszenie ogłoszono 02.01.80

Opis patentowy opublikowano 27.02.1982



Twórcy wynalazku: Wawrzyniec Podkościelny, Władysław Charnas, Mieczysław Podgórski
Uprawniony z patentu tymczasowego: Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
Lublin (Polska)

Sposób wytwarzania żywicy eterodwuglicydylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żywicy eterodwuglicydylowych przez reakcję cykloalifatyczno-aromatycznego dwufenolu z epichlorohydryną lub metyloepichlorohydryną.

Żywice eterodwuglicydylowe można stosować do produkcji żywic lanych, tworzyw warstwowych, szpachłówek i klejów. Charakteryzują się one doskonałą przyczepnością do metali.

Znany jest sposób otrzymywania żywicy eterodwuglicydylowej opisany w J. Appl. Polymer Sci., vol. IX, 3707 z 1965 r., który polega na działaniu nadmiarem epichlorohydryny z niewielkim dodatkiem wody na 1,1-dwu (4-hydroksyfenilo) -cykloheksan wobec stałego wodorotlenku sodu w temperaturze 95–100°C. Otrzymaną żywicę wyodrębnia się przez oddestylowanie nadmiaru epichlorohydryny pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie przez rozcieńczenie pozostałości benzenem, odsączenie halogenku alkalicznego i oddestylowanie rozpuszczalnika. Otrzymana w ten sposób żywica przedstawia konsystencję miękkiego, brązowego ciała stałego o liczbie epoksydowej 0,355 gramorównoważnika/ 100 g, znacznie zaniżonej w porównaniu z liczbą epoksydową obliczoną teoretycznie, która wynosi 0,51. Żywica epoksydowa o znacznie mniejszej liczbie epoksydowej od obliczonej teoretycznie a tym samym o większej masie cząsteczkowej jest mniej przydatna do produkcji żywic lanych, spoiw i tworzyw warstwowych. Wydaje się, że w powyższym sposobie otrzymywania żywicy niezbyt korzystne właściwości żywicy eterodwuglicydylowej spo-

2

wodowane są zanieczyszczeniami powstałymi w reakcjach ubocznych takich jak polimeryzacja, poliaddycja, hydroliza lub niepełne odszczepienie chlorowodoru.

Obecnie stwierdzono, że wymienionych niedogodności można uniknąć i znacznie skrócić zarówno czas trwania reakcji jak i przebieg poszczególnych etapów procesu związanych z wyodrębnieniem żywicy eterodwuglicydylowej.

Proces wytwarzania żywicy eterodwuglicydylowej według wynalazku polega na heterofazowej, alkalicznej kondensacji cykloalifatyczno-aromatycznych dwufenoli o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku z epichlorohydryną lub metyloepichlorohydryną. Proces prowadzi się przy użyciu wodorotlenku alkalicznego, korzystnie 15% wodnego roztworu wodorotlenku sodu w środowisku alkoholu II-go rzędowego, korzystnie izopropanolu. Czas całkowitego przereagowania substratów nie przekracza w sposobie według wynalazku 30 minut.

Synteza żywicy eterodwuglicydylowej sposobem według wynalazku polega na rozpuszczeniu cykloalifatyczno-aromatycznego dwufenolu o podanym wzorze ogólnym w mieszaninie alkoholu II-go rzędowego najlepiej izopropanolu i epichlorohydryny lub metyloepichlorohydryny, przeprowadzeniu reakcji addycji przy użyciu wodnego roztworu wodorotlenku alkalicznego w temperaturze około 75°C i w czasie około 15 minut. Następnie przeprowadza się reakcję dehydrohalogenacji przez wprowadzenie dodatkowej ilości wodnego roztworu wodorotlenku alkalicznego w czasie około 10 minut i w

temperaturze około 75°C. Po tym czasie warstwę organiczną oddziela się, usuwa z niej alkohol i nadmiar epichlorohydryny lub metyloepichlorohydryny, korzystnie pod zmniejszonym ciśnieniem a następnie otrzymaną żywicę filtruje się na gorąco w temperaturze około 60°C od zanieczyszczeń, najlepiej przez filtr bibułowy.

Żywica eterodwuglicydylowa otrzymana sposobem według wynalazku przedstawia klarowny, jasnobrązowy, gęsty olej o liczbie epoksydowej 0,47 gramorównoważników/100 g, a więc znacznie wyższej od żywicy otrzymanej znanym sposobem i nieznacznie niższej od obliczonej teoretycznie. Żywica eterodwuglicydylowa otrzymana sposobem według wynalazku charakteryzuje się lepszymi właściwościami termicznymi po utwardzeniu. Ponadto żywica o większej zawartości grup epoksydowych daje po utwardzeniu produkty o większym stopniu usieciowania przestrzennego charakteryzujące się lepszymi wskaźnikami wytrzymałości cieplnej, mechanicznej i chemicznej.

Według wynalazku do wytwarzania żywicy eterodwuglicydylowej bierze się substraty w takim stosunku, że na 1 część wagową cykloalifatyczno-aromatycznego dwufenolu przypada 2,0–4,0 części wagowych epichlorohydryny lub metyloepichlorohydryny, najkorzystniej 3,4 części wagowych, 0,02–0,06 części wagowych wodorotlenku alkalicznego, korzystnie 0,04 części wagowych 15% wodnego roztworu wodorotlenku sodu jako katalizatora addycji, 0,20–0,40 części wagowych wodorotlenku alkalicznego, korzystnie 0,32 części wagowych 15% wodnego roztworu wodorotlenku sodu jako czynnika dehydrohalogenacji, 1,0–2,0 części wagowych alkoholu najkorzystniej 1,68 części wagowych izopropanolu.

Sposób wytwarzania żywicy eterodwuglicydylowej jest dalej szczegółowo wyjaśniony na przykładzie.

Przykład. Do kolby okrągłodennej czteroszylnej o pojemności 500 ml zaopatrzonej w mieszałkę mechaniczną, chłodnicę zwrotną, termometr i wkraplacz umieszczono 53,7 g (0,2 mola) 1,1-dwu- (4-hydroksyfenylo)-cykloheksanu o temperaturze topnienia 186–187°C, 185 g (2 mole) epichlorohydryny, 90 g (1,5 mola) izopropanolu i całość ogrzewano na łaźni wodnej do temperatury 70°C. Następnie w tej temperaturze dodano 15 g 15%

wodnego roztworu wodorotlenku sodu i mieszano przez 15 minut. Po tym czasie wprowadzono w ciągu 5 minut drugą porcję 15% roztworu wodorotlenku sodu w ilości 115 g i mieszano jeszcze przez 10 minut po czym warstwę wodną wraz z rozpuszczonym chlorkiem sodowym oddzielono a z warstwy organicznej odpędzono pod zmniejszonym ciśnieniem (12 · 133,3224 Pa) izopropanol i nadmiar epichlorohydryny. Pozostałość ogrzano do temperatury 60°C i przesączono pod zmniejszonym ciśnieniem (12 · 133,3224 Pa) przez filtr bibułowy otrzymując 71 g (93% wydajności teoretycznej) jasnobłękowej żywicy w postaci klarownego gęstego oleju o liczbie epoksydowej 0,47 gramorównoważników /100 g oraz zawartość chloru całkowitego 0,25%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania żywicy eterodwuglicydylowych przez reakcję cykloalifatyczno-aromatycznych dwufenoli z epichlorohydryną lub metyloepichlorohydryną, **znalazł** tym, że do roztworu zawierającego 1 część wagową cykloalifatyczno-aromatycznego dwufenolu o wzorze ogólnym uwidocznionym na rysunku, rozpuszczonego w mieszaninie składającej się z 1,0–2,0 części alkoholu II-go rzędowego, korzystnie izopropanolu i 2,0–4,0 części epichlorohydryny lub metyloepichlorohydryny ogrzanego do temperatury około 75°C wprowadza się, dwustopniowo roztwór wodorotlenku alkalicznego, korzystnie 15% roztwór wodorotlenku sodu, przy czym w pierwszym etapie – addycji, wprowadza się przez okres około 15 minut roztwór zawierający 0,02–0,06 części wagowych, w stosunku do dwufenolu, wodorotlenku będącego katalizatorem procesu, a następnie w czasie około 10 minut 0,20–0,40 części wodorotlenku stanowiącego czynnik dehydrohalogenacji, po tym czasie warstwę organiczną oddziela się, usuwa z niej alkohol i nadmiar epichlorohydryny lub metyloepichlorohydryny, korzystnie pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie otrzymaną żywicę oddziela się od zanieczyszczeń, najlepiej przez filtrację w temperaturze około 60°C.

