



Государственный комитет  
СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

## К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 763369

(61) Дополнительное к авт. свид-ву —

(22) Заявлено 15.06.78 (21) 2628865/23-05

с присоединением заявки № —

(23) Приоритет —

Опубликовано 15.09.80. Бюллетень № 34

Дата опубликования описания 15.09.80

(51) М. Кл.<sup>3</sup>

С 08 G 59/04  
С 08 G 79/02

(53) УДК 678.85  
(088.8)

(72) Авторы  
изобретения

В. В. Киреев, Л. А. Алексеенко и Д. Ф. Кутепов

(71) Заявитель

Московский ордена Ленина и ордена Трудового Красного  
Знамени химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

### (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФАЗЕНСОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Изобретение относится к области получения элементоорганических эпоксидных смол на основе гексахлорциклотрифосфазотриена, дифенолов и эпихлоргидрина и может быть использовано в процессе получения заливочных компаундов, клеев, покрытий, связующих с повышенной теплостойкостью и негорючестью.

Ассортимент эпоксидных смол достаточно широк, однако большинство из них способно работать при температурах, не превышающих 150°C. Для получения эпоксидных смол с большей устойчивостью к действию повышенных температур в качестве гидроксилосодержащих соединений применяют полидиоксиариленфосфонитрилаты. По этому способу реакцией гексахлорциклотрифосфазотриена с бисфенолятами двухатомных фенолов получают полидиоксиариленфосфонитрилаты, которые после выделения и очистки обрабатывают эпихлоргидрином. Образующиеся фосфазенсодержащие эпоксидные смолы обладают термостабильностью и самозатухающими свойствами [1].

Однако указанный способ отличается многостадийностью и большой дли-

тельностью процесса, образующиеся смолы характеризуются пониженной расстворимостью вследствие частичного сшивания по гидроксильным группам.

Известен способ получения фосфазенсодержащих эпоксидных смол на основе гексахлорциклотрифосфазотриена, дифенола и эпихлоргидрина в присутствии акцепторов хлористого водорода — металлического натрия или его гидроокиси. Гексахлорциклотрифосфазотриен при этом конденсируется с алифатическими и ароматическими полигидроксильными соединениями, образуя полиоксиалкилен (ариленокси-фосфонитрилаты (ПАФ)). Реакцию проводят в смеси абсолютного этилового спирта и толуола при 80°C в течение 8 ч. После выделения и очистки ПАФ проводят их дальнейшее взаимодействие с эпихлоргидрином в присутствии гидроокисей щелочных металлов или металлического натрия в качестве акцепторов хлористого водорода при 80°C в течение 3 ч.

Выход конечного продукта 70%. Образующиеся эпоксифосфазеновые смолы обладают большой жизнеспособностью и отверждаются обычными для эпоксид-

ных смол способами, в отвержденном состоянии характеризуются повышенной теплостойкостью и самозатухающими свойствами [2].

Однако и этот способ характеризуется большой длительностью процесса и многостадийностью.

Цель изобретения — улучшение технологичности способа получения фосфазенсодержащих эпоксидных смол, повышение их выхода и чистоты.

Указанная цель достигается тем, что в способе получения фосфазенсодержащих эпоксидных смол (ФЭС) конденсацией гексахлорциклотрифосфазотриена, дифенола и эпихлоргидрина в присутствии акцепторов хлористого водорода, поликонденсацию проводят в эмульсионной системе, создаваемой водой и смешивающимися с ней органическими растворителями в присутствии соединений, высаливающего действия, при 18–20° в течение 10 мин.

В качестве акцепторов хлористого водорода целесообразно применять гидроокиси щелочных и щелочно-земельных металлов.

В органической фазе (тетрагидрофуран, диоксан, ацетон) растворяют расчетные количества гексахлорциклотрифосфазотриена и эпихлоргидрина, в водной фазе находятся дифенол, высаливающее соединение и экцептор хлористого водорода. Растворы сливаются при интенсивном перемешивании. Соль частично высаливает органический растворитель из воды, в результате чего образуется эмульсия, в которой и происходит образование фосфазенэпоксидных смол. Вначале процесс протекает на границе раздела фаз, а впоследствии полностью в органической фазе, так как образующиеся на начальных стадиях низкомолекулярные продукты хорошо растворимы в органическом растворителе и вследствие диффузии переходят в органическую фазу. Нейтрализация побочных продуктов осуществляется целиком в водной фазе. Вследствие такого разделения зон реакций образующийся продукт характеризуется высокой степенью чистоты и не требует длительной очистки.

**Пример 1.** В 50 мл воды растворяют 4,56 г (0,02 моль) дифенилолпропана, 4 г (0,1 моль) NaOH, 5,85 г (0,1 моль) NaCl. В 50 мл свежеперегнанного диоксана растворяют 2,9 г (0,0314 моль) эпихлоргидрина (ЭХГ) и 3,48 г (0,01 моль) гексахлорциклотрифосфазотриена (ГХФ). При сильном перемешивании оба раствора сливают и продолжают перемешивание в течение 10 мин. Затем перемешивание выключают, ждут пока осядет смола, сливают растворитель, смолу растворяют в ацетоне, отфильтровывают раствор для удаления оставшихся солей, раствори-

тель испаряют, а смолу при медленном перемешивании прогревают до 120°С для удаления окклюзированной воды.

При такой обработке смола становится твердой и прозрачной, в то время как без прогрева смола представляет собой окрашенную пастообразную массу. Выход ФЭС 96%. Смола растворима в ацетоне, толуоле, диметилформамиде, при нагревании до 150°С твердеет и теряет растворимость. Без нагревания может сохранять свои свойства длительное время. Отвержденная смола не плавится до 300°С и обладает самозатухающими свойствами. Кислородный индекс смолы 26–28%.

**Пример 2.** Фосфазенсодержащие эпоксидные смолы получают аналогично примеру 1. Однако при увеличенном содержании ГХФ в реакционной смеси ГХФ берут в количестве 6,96 г (0,02 моль), что позволяет получить смолу с более высокой огнестойкостью. Кислородный индекс 28–30%.

**Пример 3.** ФЭС получают аналогично примеру 1, однако в качестве органической фазы берут тетрагидрофуран (ТГФ). В этом случае после оседания смолы органический растворитель отгоняют, так как смола вследствие хорошей растворимости в ТГФ плохо оседает. Раствор охлаждают и далее смолу обрабатывают, как в примере 1. Выход ФЭС 92%. Продукт обладает повышенной теплостойкостью (150°С по Вика) и самозатухающими свойствами. Кислородный индекс 26–27%.

**Пример 4.** Способ получения ФЭС по примеру 1 с применением в качестве резорцина. Выход смолы 90%. При отверждении в одинаковых условиях смола обладает большей теплостойкостью и огнестойкостью, чем в примере 1.

Эффектом предлагаемого способа является то, что процесс образования ФЭС протекает за более короткий промежуток времени (не более 10 мин) и при нормальной температуре. При этом выход смолы достаточно высок и достигает 90%. Предлагаемый способ позволяет получать ФЭС в одну стадию без выделения промежуточных продуктов.

Полученные по предлагаемому способу ФЭС можно далее отверждать на пример, аминами при 80–100°С или ангидридами кислот при 120–140°С. Кроме того, возможно термическое отверждение смолы при выдерживании ее при 150°С в течение 5 ч. В отвержденном состоянии ФЭС обладают повышенной теплостойкостью (150–200°С по Вика) и самозатухающими свойствами (кислородный индекс 24–30%).

Формула изобретения

Способ получения фосфазенсодержащих эпоксидных смол поликонденсацией

гексахлорциклотрифосфазотриена, дифенола и эпихлоргидрина в присутствии акцепторов хлористого водорода, отличающийся тем, что, с целью улучшения технологичности процесса, повышения выхода и чистоты смол, поликонденсацию проводят в эмульсионной системе, создаваемой водой и смешивающимися с ней органи-

ческими растворителями в присутствии соединений высаливающего действия, при 18-20° в течение 10 мин.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

- 5
1. Авторское свидетельство СССР № 219176, кл. С 08 G 59/04, 18.04.63.
  2. Авторское свидетельство СССР № 164432, кл. С 08 G 59/04, 23.03.63.

Составитель Л. Платонова  
 Редактор П. Макаревич Техред Н. Граб Корректор Г. Назарова

Заказ 6573/9 Тираж 549 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР  
 по делам изобретений и открытий  
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4