

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y PATENTU TYMCZASOWEGO

69 949

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

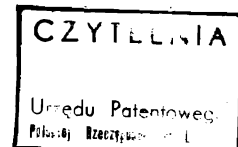
Kl. 12o,11

Zgłoszono: 12.01.1970 (P. 138 126)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07c 51/56

Zgłoszenie ogłoszono: 10.05.1973



Opis patentowy opublikowano: 15.03.1974

Twórcy wynalazku: Henryk Staniak, Piotr Penczek

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania polibezwodników kwasowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polibezwodników kwasowych przez ogrzewanie kwasów karboksylowych z bezwodnikiem octowym i oddestylowanie powstałego kwasu octowego i nadmiaru bezwodnika octowego.

Znane są polibezwodniki alifatycznych kwasów dwukarboksylowych otrzymywane z kwasu azelainowego, sebacynowego i brasyłowego, a także – polibezwodniki otrzymywane z dimeryzowanych kwasów tłuszczowych. Polibezwodniki te wytwarza się przez ogrzewanie odpowiednich kwasów karboksylowych z bezwodnikiem octowym i oddestylowanie powstałego kwasu octowego i nadmiaru bezwodnika octowego. Polibezwodniki te stosuje się jako utwardzacze uelastyczniające do żywic syntetycznych, a zwłaszcza do żywic epoksydowych.

Żyvice utwardzone za pomocą polibezwodnika azelainowego, sebacynowego lub brasyłowego są do niektórych celów zbyt sztywne, natomiast żyvice utwardzone za pomocą polibezwodnika otrzymanego z dimeryzowanych kwasów tłuszczowych mają zbyt małą wytrzymałość mechaniczną.

Obecnie stwierdzono, że polibezwodniki kwasowe o szczególnie korzystnym zespole właściwości pod względem zastosowania do utwardzania uelastyczniającego żywic syntetycznych uzyskuje się przez ogrzewanie kwasów karboksylowych z bezwodnikiem octowym i oddestylowanie powstałego kwasu octowego i nadmiaru bezwodnika octowego, jeżeli jako wyjściowe kwasy karboksylowe stosuje się mieszaniny dimeryzowanych kwasów tłuszczowych i alifatycznych kwasów dwukarboksylowych o wzorze ogólnym $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, w którym n wynosi od 2 do 11, przy czym stosunek wagowy ilości dimeryzowanych kwasów tłuszczowych do ilości alifatycznego kwasu dwukarboksylowego w wyjściowej mieszaninie wynosi od 30 : 70 do 95 : 5, a najkorzystniej od 55 : 45 do 85 : 15.

Jako alifatyczne kwasy dwukarboksylowe o wzorze ogólnym $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ stosuje się korzystnie kwas bursztynowy, glutarowy, azelainowy, sebacynowy lub brasyłowy, a najkorzystniej kwas adypinowy.

Jako dimeryzowane kwasy tłuszczowe stosuje się mieszaniny, których głównym składnikiem są kwasy dwukarboksylowe stanowiące produkty termicznej, wolnorodnikowej lub jonowej dimeryzacji lub kopolimeryzacji nienasyconych kwasów tłuszczowych. Korzystnie stosuje się produkty zawierające w cząsteczce pierścień cykloheksenowy.

Mieszaniny stosowane jako dimeryzowane kwasy tłuszczowe winny zawierać powyżej 70%, a najkorzystniej powyżej 88% kwasów dwukarboksylowych i jak najmniej kwasów jednokarboksylowych. Zbyt duża zawartość kwasów trójkarboksylowych jest niepożądana, gdyż powoduje powstawanie produktów o bardzo dużej lepkości.

Ciężar cząsteczkowy polibezwodników kwasowych wytwarzanych sposobem według wynalazku jest zależny głównie od składu chemicznego wyjściowej mieszaniny, od nadmiaru bezwodnika octowego podczas syntezy oraz od czasu i temperatury wygrzewania po oddestylowaniu kwasu octowego i bezwodnika octowego.

Przykład I. Dimeryzowane kwasy tłuszczowe o zawartości 81% dimerów i 19% trimerów, pochodzące z dimeryzacji termicznej, w ilości 800 g oraz adypinowy w ilości 200 g ogrzewa się do wrzenia z 2000 g bezwodnika octowego w ciągu 4 godzin, a następnie oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem powstały w wyniku reakcji kwas octowy oraz nadmiar bezwodnika octowego. Produkt reakcji wygrzewa się pod zmniejszonym ciśnieniem, tak aby uzyskany polibezwodnik nie wykazywał w widmie absorpcyjnym w podczerwieni pasm charakterystycznych dla grupy karboksylowej. Uzyskuje się 940 g polibezwodnika o ciężarze cząsteczkowym 1400 i lepkości 180 000 cP w temperaturze 20°C.

Przykład II. Dimeryzowane kwasy tłuszczowe o zawartości 81% dimerów i 19% trimerów, pochodzące z dimeryzacji termicznej, w ilości 600 g oraz kwas azelainowy w ilości 400 g ogrzewa się do wrzenia z 2000 g bezwodnika octowego w ciągu 4 godzin, a następnie oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem powstały w wyniku reakcji kwas octowy oraz nadmiar bezwodnika octowego. Produkt reakcji wygrzewa się pod zmniejszonym ciśnieniem, tak aby uzyskany polibezwodnik nie wykazywał w widmie absorpcyjnym w podczerwieni pasm charakterystycznych dla grupy karboksylowej. Uzyskuje się 930 g polibezwodnika o ciężarze cząsteczkowym 1200 i lepkości 60 000 cP w temperaturze 20°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polibezwodników kwasowych przez ogrzewanie kwasów karboksylowych z bezwodnikiem octowym i oddestylowanie powstałego kwasu octowego i nadmiaru bezwodnika octowego, **znamienny tym**, że jako wyjściowe kwasy karboksylowe stosuje się mieszaniny dimeryzowanych kwasów tłuszczowych i alifatycznych kwasów dwukarboksylowych o wzorze ogólnym $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, w którym n wynosi od 2 do 11, przy czym stosunek wagowy ilości dimeryzowanych kwasów tłuszczowych do ilości alifatycznego kwasu dwukarboksylowego wynosi od 30 : 70 do 95 : 5, a najkorzystniej od 55 : 45 do 85 : 15.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako alifatyczne kwasy dwukarboksylowe o wzorze ogólnym $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ stosuje się kwas bursztynowy, glutarowy, azelainowy, sebacynowy i brasyłowy, a najkorzystniej kwas adypinowy.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dimeryzowane kwasy tłuszczowe stosuje się produkty termicznej, wolnorodnikowej lub jonowej dimeryzacji lub kopolimeryzacji nienasyconych kwasów tłuszczowych, zawierające powyżej 70%, a najkorzystniej powyżej 88% kwasów dwukarboksylowych.