

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 110779

PATENTU TYMCZASOWEGO

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 19.10.78 (P. 210419)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 19.11.79

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1981

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² C08G 59/12

Twórca wynalazku: Tadeusz Matynia

Uprawniony z patentu tymczasowego: Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
Lublin (Polska)

Sposób wytwarzania żywic epoksydowych typu estrów glicydylowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żywic epoksydowych typu estrów glicydylowych przez reakcję bezwodników kwasów z epichlorohydryną lub metyloepichlorohydryną.

Żywice typu estrów glicydylowych wytwarza się znanymi sposobami ze związków zawierających grupy karboksylowe 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 co między innymi podano w opisach patentowych polskich n-ry 73 654 i 77 954.

Jako produkty wyjściowe stosowane do wytwarzania związków i żywic typu estrów glicydylowych stosowano w znanych sposbach kwasy jednokarboksylowe, jak kwas benzoesowy, kalafonię i chlorowaną kalafonię, kwasy dwukarboksylowe lub ich bezwodniki, jak bezwodnik ftalowy, bezwodnik kwasu 1,2-cykloheksanodwukarboksylowego, kwas adypinowy, dimeryzowane kwasy tłuszczowe, kwasy trójkarboksylowe lub ich bezwodniki, jak kwas maleopimarowy oraz addukty przyłączenia bezwodnika maleinowego do węglowodorów terpenowych. W tym ostatnim przypadku oraz w przypadku stosowania bezwodników przed reakcją z epichlorohydryną lub metyloepichlorohydryną bezwodniki kwasów przeprowadzano w sole sodową lub potasową.

Obecnie stwierdzono, że żywice epoksydowe typu estrów glicydylowych, odznaczające się stosunkowo niewielkimi lepkościami uzyskuje się bezpośrednio przez reakcję bezwodnika kwasu z epichlorohydryną lub metyloepichlorohydryną w ten sposób, że reakcję addycji przeprowadza się w nadmiarze epichlorohydryny lub metyloepichlorohydryny wynoszącym od 1,5 do 15 moli w stosunku do 1 gramorównoważnika produktu wyjściowego w przeliczeniu na grupy karboksylowe, w obecności układu katalitycznego składającego się z co najmniej jednego mola wody na jedną grupę bezwodnikową zawartą w produkcie wyjściowym, aminy trzeciorzędowej lub halogenku aminy czwartorzędowej w ilości od 0,1 do 10 g i wodorotlenku metalu alkalicznego, na przykład NaOH w ilości od 0,1 do 10 g w stosunku do jednego gramorównoważnika bezwodnika kwasowego. Reakcję przeprowadza się korzystnie w zakresie temperatur od 20°C do temperatury wrzenia mieszaniny. W wyniku opisanej reakcji zachodzi otwarcie pierścieni bezwodnikowych z jednoczesnym przyłączeniem epichlorohydryny lub metyloepichlorohydryny.

Otrzymany sposobem według wynalazku hydroksyester w dalszym etapie poddaje się procesowi odchlorowodorowania. Proces odchlorowodorowania można prowadzić znanymi sposobami w środowisku wodnym, bezwodnym, w rozpuszczalniku obojętnym lub nadmiarze strąconej epichlorohydryny lub metyloepichlorohydryny w temperaturach od 20°C do temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej.

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

Jako produkty wyjściowe używane w sposobie według wynalazku do otrzymywania żywic epoksydowych typu estrów glicydylowych szczególnie nadają się bezwodniki trudno ulegające hydrytacji jak na przykład kwas maleopimarowy lub addukt Dielsa-Aldera węglowodorów terpenowych z bezwodnikiem maleinowym.

P r z y k ł a d I. Mieszaninę 200 g terpentyny balsamicznej z *Pinus Silvestris*, 142 g bezwodnika maleinowego i 2 g 70% kwasu fosforowego ogrzewa się przez 3 godziny w temperaturze 140°C. 234 g produktu reakcji dodaje się do 930 g epichlorohydryny zawierającej 6,4 g wody, 4,6 g trój-2,4,6-(dwumetyloaminometylo) fenolu i 0,4 g NaOH. Całość ogrzewa się w temperaturze 90–100°C aż do momentu uzyskania liczby kwasowej mieszaniny równej zero. Otrzymaną chlorohydrynową pochodną poddaje się procesowi odchlorowodorowania przez wkroplenie w temperaturze 60°C 118,8 g 30% roztworu NaOH w okresie 2 godzin. Po oddzieleniu z mieszaniny reakcyjnej powstałego w wyniku reakcji chlorku sodu i wody poddaje się dalszemu odchlorowodorowaniu azeotropowemu przez wkraplanie 66,6 g 30% roztworu NaOH. Po oddzieleniu z mieszaniny reakcyjnej powstałego w wyniku reakcji chlorku sodu i oddestylowaniu użytego nadmiaru epichlorohydryny żywicę rozpuszcza się w toluenie i przemywa dwukrotnie (2x300 g) wodą. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika uzyskuje się z wydajnością 85% ciekłą żywicę o liczbie epoksydowej 0,35 gramorównoważnika/100 g.

P r z y k ł a d II. Produkt reakcji terpentyny balsamicznej z *Pinus Silvestris* i bezwodnika maleinowego według przykładu I poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Uzyskany jasnożółty produkt destylacji przerabia się na żywicę epoksydową według przykładu I. Uzyskuje się z wydajnością 90% ciekłą żywicę o liczbie epoksydowej 0,4 gramorównoważnika/100 g.

P r z y k ł a d III. 234 g produktu reakcji bezwodnika maleinowego z węglowodorami terpenowymi oczyszczonego na drodze destylacji poddaje się reakcji z epichlorohydryną jak w przykładzie I. Otrzymaną pochodną epichlorohydryny poddaje się procesowi odchlorowodorowania przez wkroplenie 199,6 g 40% roztworu NaOH. Otrzymaną żywicę epoksydową wydzielono z mieszaniny reakcyjnej jak w przykładzie I. Otrzymano z wydajnością 80% ciekłą żywicę o liczbie epoksydowej 0,36 gramorównoważnika/100 g.

P r z y k ł a d IV. 234 g produktu reakcji bezwodnika maleinowego z węglowodorami terpenowymi przerabiano na żywicę epoksydową jak w przykładzie III z tym, że proces odchlorowodorowania przeprowadzono przez dodanie w ciągu 2 godzin 80 g stałego wodorotlenku sodu. Otrzymano żywicę epoksydową z wydajnością 80% o liczbie epoksydowej 0,36 gramorównoważnika/100 g.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania żywic epoksydowych typu estrów glicydylowych przez reakcję bezwodników kwasowych z epichlorohydryną lub metyloepichlorohydryną, z n a m i e n n y t y m, że bezwodniki kwasowe poddaje się reakcji z epichlorohydryną lub metyloepichlorohydryną stosowaną w ilości od 1,5 do 15 moli na 1 gramorównoważnik produktu wyjściowego, w obecności układu katalitycznego składającego się z co najmniej jednego mola wody, aminy trzeciorzędowej lub halogenku aminy czwartorzędowej i wodorotlenku metalu alkalicznego w ilości od 0,1 do 10 g w stosunku do jednego gramorównoważnika bezwodnika kwasowego.