



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 21.01.74 (P. 168233)

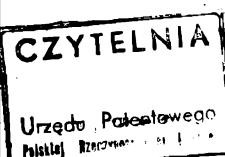
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.08.75

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1978

MKP C07d 1/18

Int. Cl.² C07D 303/22



Twórcy wynalazku: Zbigniew Brzozowski, Jędrzej Kiełkiewicz, Andrzej Nessel, Gabriel Rokicki

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania eterów bisglicydowych chlorowcobisfenoli

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania eterów bisglicydowych chlorowcobisfenoli o ogólnym wzorze 1 lub 2, w którym X oznacza atom wodoru, lub atom chlorowca albo ugrupowanie alkilowe lub aryłowe.

Związki te mają zastosowanie jako produkt wyjściowy przy wytwarzaniu tworzyw sztucznych, włókien syntetycznych, samogasnących laminatów elektroizolacyjnych itp.

Znane i dotychczas wykorzystywane etery bisglicydowe chlorowcobisfenoli są otrzymywane głównie na drodze reakcji 2,2-bis(4-hydroksyfenylo)-1,1-trójkloroetanu i epichlorohydryny w obecności 45% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego. Otrzymywane w ten sposób produkty stanowią żywice, których stopień czystości nie gwarantuje jednak uzyskania z nich wyrobów o dobrych właściwościach, zwłaszcza dielektrycznych. Polimery te mają postać wysokolepkiej cieczy, co stwarza trudności w transporcie, odważaniu i w samym przetwórstwie.

Okazało się że etery bisglicydowe chlorowcobisfenoli o znacznie korzystniejszych cechach, mające ogólny wzór 1 i 2, w którym X oznacza atom wodoru lub atom chlorowca albo ugrupowanie alkilowe lub aryłowe, można otrzymać w wyniku reakcji chlorowcobisfenoli o wzorach ogólnych 3 i 4, w których X oznacza atom wodoru lub atom chlorowca, albo ugrupowanie alkilowe lub arylo-

2

we, z epichlorohydryną w środowisku bezwodnym wobec alkoholu sodu, w temperaturze 60–100°C. Stosunki molowe chlorowcobisfenolu do epichlorohydryny wynoszą 1:2–4, zaś stosunki molowe chlorowcobisfenolu do alkoholu sodu wynoszą 1:10–20.

Otrzymane sposobem według wynalazku etery bisglicydowe chlorowcobisfenoli mają postać krystaliczną o wyraźnie zaznaczonej temperaturze topnienia. Etery te można wielokrotnie krystalizować z takich rozpuszczalników organicznych jak aceton, metanol lub ich mieszaniny. Produkt ten odznacza się wysoką czystością, dzięki czemu wytworzone z niego wyroby charakteryzują się bardzo dobrymi parametrami dielektrycznymi. Ze względu na specyficzną budowę otrzymane etery po utwardzeniu mają największy stopień usieciowania, co zapewnia wysokie własności mechaniczne a obecność chlorowca w łańcuchu głównym powoduje efekty samogaśnięcia.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania.

Przykład I. 77 g 2,2-bis(p-hydroksyfenylo)-1,1,1-trójkloroetanu rozpuszcza się w 300 g α -epichlorohydryny. Po ogrzaniu do temperatury 115°C, podczas ciągłego mieszania dodaje się 4 m roztwór metanolanu sodu porcjami po 5 ml. Reakcję prowadzi się przy pH w ciągu 6 godzin; utrzymuje się roztwór w temperaturze wrzenia

metanolanu sodu. Mieszaninę poreakcyjną poddaje się filtracji, po czym filtrat destyluje się pod próżnią. Pozostałość rozpuszcza się w mieszaninie acetonu z metanolem w stosunku 2 : 3 w ilości 100 ml w temperaturze wrzenia roztworu. Po krystalizacji uzyskuje się 69,3 g eteru w postaci białego, krystalicznego proszku, co stanowi 91% wydajności teoretycznej.

Przykład II. 75 g 2,2-bis(3,5-dwubromo-4-hydroksyfenilo)-propanu rozpuszcza się w 300 g epichlorohydryny. Podczas ciągłego mieszania i po ogrzaniu mieszaniny do temperatury 115°C dodaje się 4 m roztwór metanolanu sodu porcjami po 5 ml. Reakcję prowadzi się przy pH 7 w ciągu 6 godzin utrzymując roztwór w temperaturze wrzenia metanolanu sodu.

Mieszaninę poreakcyjną poddaje się filtracji po czym filtrat kieruje się do destylacji próżniowej. Pozostałość po destylacji próżniowej rozpuszcza się w 100 ml acetonie w temperaturze wrzenia roztworu. Po krystalizacji otrzymuje się 66 g eteru w postaci białego, krystalicznego proszku, co stanowi 89% wydajności teoretycznej.

Przykład III. 69 g 2,2-bis(p-hydroksyfenilo)1,1-dwuchloroetyleny rozpuszcza się w 300 g α -epichlorohydryny. Podczas ciągłego mieszania i po ogrzaniu mieszaniny do temperatury 115°C dodaje się 4 m roztworu metanolanu sodu porcjami po 5 ml. Reakcję prowadzi się przy pH 7 w ciągu 6 godzin, utrzymując roztwór w temperaturze wrzenia metanolanu sodu. Mieszaninę poreakcyjną podaje się filtracji po czym filtrat kieruje się do destylacji próżniowej.

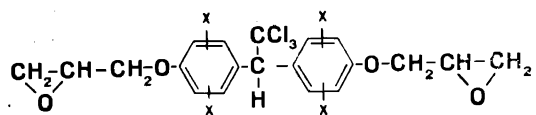
Pozostałość po destylacji rozpuszcza się w mieszaninie aceton—metanol w stosunku 2 : 3 w ilości

100 ml w temperaturze wrzenia roztworu. Po krystalizacji otrzymuje się 62,1 g eteru w postaci białego, krystalicznego proszku, co stanowi 90% wydajności teoretycznej.

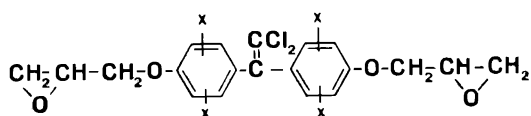
Przykład IV. 77 g 2,2-bis(p-hydroksyfenilo)1,1,1-trójchloroetanu rozpuszcza się w 300 g α -epichlorohydryny. Podczas ciągłego mieszania i po ogrzaniu mieszaniny do temperatury 115°C prowadzi się dozowanie w sposób ciągły porcjami po 5 ml 4 m roztworu etanolanu sodu. Reakcję prowadzi się przy pH 7 w ciągu 6 godzin, utrzymując roztwór w temperaturze wrzenia etanolanu sodu. Mieszaninę poreakcyjną poddaje się filtracji po czym filtrat kieruje się do destylacji próżniowej. Pozostałość po destylacji rozpuszcza się w temperaturze wrzenia roztworu. Po krystalizacji otrzymuje się 69,4 g eteru w postaci białego, krystalicznego proszku, co stanowi 91% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

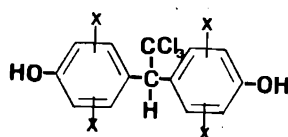
Sposób otrzymywania eterów bisglicydowych chlorowcobisfenoli o wzorze ogólnym 1 i 2, w którym X oznacza atom wodoru lub atom chlorowca albo ugrupowanie alkilowe lub aryłowe, **znamienny tym**, że na chlorowcobisfenole o wzorach ogólnych 3 i 4, w których X oznacza atom wodoru lub atom chlorowca, albo ugrupowanie alkilowe lub aryłowe, działa się epichlorohydryną w środowisku bezwodnym wobec alkoholu sodu, w temperaturze 60—100°C, przy czym stosunek molowy chlorowcobisfenolu do epichlorohydryny wynosi 1 : 2 — 4, a stosunek molowy chlorowcobisfenolu do alkoholu sodu wynosi 1 : 10—20.



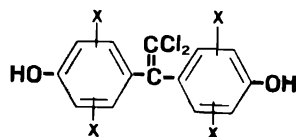
WZÓR 1



WZÓR 2



WZÓR 3



WZÓR 4

