



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 47344

Kl. 39 ^{65, 30/04} ~~25/05~~
Kl. internat. C 08 d

Politechnika Warszawska*)

Warszawa, Polska

Sposób otrzymywania samogasnących żywic epoksydowych

Patent trwa od dnia 27 lipca 1962 r.

W większości zastosowań żywic epoksydowych istnieje potrzeba stosowania żywic o zmniejszonej palności, co osiąga się przez produkowanie żywic samogasnących. W celu otrzymania samogasnących tworzyw epoksydowych stosowane są powszechnie utwardzacze zawierające chlor np. bezwodnik sześciochloroendometylenoczworowodoroftalowy (tak zwany HET). Możliwość stosowania żywic epoksydowych utwardzonych bezwodnikiem HET jest jednak ograniczona z uwagi na jego cenę oraz ogranicza możliwość stosowania samogasnących żywic epoksydowych jedynie do żywic utwardzonych w podwyższonej temperaturze. Ostatnie pozycje literaturowe mówią o opracowaniu i rozpoczęciu w USA produkcji na skalę techniczną żywic epoksydowych opartych na chlorowanym dianie (2,2-bis-(4-hydroksy-3,5-dwu-

chlorofenylo)-1,1-propanie)/ i α -epichlorohydrynie gliceryny.

Otrzymywanie chlorowanego dianu jest jednak technologicznie uciążliwe z uwagi na konieczność doboru odpowiednich rozpuszczalników, w których prowadzi się chlorowanie i bardzo uciążliwy technologicznie proces wytrącania otrzymanych produktów oraz oddzielania ich od rozpuszczalnika i czynnika wytrącającego.

Stwierdzono, że wymienionych wyżej niedogodności można uniknąć przez otrzymywanie samogasnących żywic epoksydowych sposobem według wynalazku, to jest przez reakcję α -epichlorohydryny gliceryny oraz produktów kondensacji aldehydów chlorooctowych, zwłaszcza aldehydu trójchlorooctowego, czyli chloralu, względnie ich wodzianów, względnie ich acetalu z fenolem lub jego pochodnymi. Pochodne fenolu określa wzór 1, gdzie X, Y, Z, V, W, oznaczają aryl, alkil, cykloheksyl, chlorowiec, grupę nitrową, grupę aminową, grupę sulfonową, grupę karboksylową.

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są mgr inż. Zbigniew Kazimierz Brzozowski i doc. dr Stanisław Porejko.

Aldehydy chlorooctowe względnie ich wodziany względnie acetale są produktami łatwo dostępnymi na drodze chlorowania alkoholu etylowego względnie aldehydu octowego. Najciekawszy z punktu widzenia praktycznego aldehyd tróchlorooctowy tak zwany chloral jest produktem otrzymywanym w kraju i zagranicą na skalę przemysłową do produkcji środka owadobójczego tak zwanego DDT oraz przy produkcji środków leczniczych — sulfatiazoli. Otrzymywanie produktu kondensacji chloralu, względnie wodzianu chloralu, względnie hemiacetalu chloralu z fenolem to jest bis-(p-hydroksyfenylo)-tróchloroetanu nie nastręcza trudności i jest opisane w literaturze.

Kondensacja fenolu lub jego pochodnych z chlorałem lub wodzianem chloralu lub aldehydami jedno i dwuchlorooctowymi może być przeprowadzona różnymi znanymi metodami. Zasadą jest możliwie niska temperatura reakcji (niższa od 100°C) wobec katalizatorów, zwłaszcza H_2SO_4 . Często jako dodatek stosuje się lodowaty kwas octowy. Dodatek kwasu octowego i niska temperatura reakcji zapobiega niekorzystnej reakcji sulfonowania pierścieni aromatycznych.

Sposób według wynalazku przewiduje otrzymywanie samogasnących żywic epoksydowych jako produktów reakcji

2,2-bis-(p-hydroksyfenylo)-tróchloroetanu, wzór 2

2,2-bis-(p-hydroksyfenylo)-dwuchloroetanu, wzór 3

2,2-bis-(p-hydroksyfenylo)-jednochloroetanu, wzór 4

względnie produktów ich chlorowania z α -epichlorohydryną gliceryny.

W wyniku chlorowania związku o wzorze 2 powstają następujące związki:

bis-(p-hydroksyfenylo)-czterochloroetan, wzór 5

2,2-bis-(4-hydroksy-3-chlorofenylo)-tróchloroetan wzór 6

2,2-bis-(4-hydroksy-3,5-dwuchlorofenylo)-tróchloroetan wzór 7

bis-(4-hydroksy-3,5-dwuchlorofenylo)-czterochloroetan wzór 8

Otrzymane związki poddaje się następnie reakcji z α -epichlorohydryną gliceryny w obecności katalizatorów zwłaszcza alkaliów takich jak $NaOH$, Na_2CO_3 , K_2CO_3 .

Sposób według wynalazku przewiduje również możliwość otrzymywania żywic epoksydowych

z niecałkowicie oczyszczonych produktów kondensacji aldehydów chlorooctowych z fenolem lub jego pochodnymi bez dokładnego oczyszczenia.

Przykład I. Bis-(p-hydroksyfenylo)-tróchloroetan jest dodawany do 2 moli α -epichlorohydryny gliceryny w ilości 1 mola. Do tak przygotowanej mieszaniny reakcyjnej wkrapla się przez okres 2 godzin w temperaturze 70–80°C 33%-owy roztwór $NaOH$ w wodzie w ilości 2,2 mola $NaOH$. Po skończonym wkraplaniu mieszaninę reakcyjną ogrzewa się z mieszaniną przez okres 2 godzin w temperaturze 70–80°C. Otrzymywany w ten sposób produkt reakcji rozpuszcza się w benzenie i odmywa od nadmiaru chlorku sodu. Po odpędzeniu pod próżnią benzenu otrzymuje się samogasnące żywice epoksydowe, które dają się utwardzać na gorąco przy pomocy bezwodników kwasów dwukarboksylowych lub na zimno przy pomocy amin.

Przykład II. Samogasnące żywice epoksydowe otrzymuje się w podobny sposób, z tym, że do reakcji z α -epichlorohydryną gliceryny stosuje nieoczyszczony produkt kondensacji wodzianu chloralu z fenolem.

Przykład III. Żywicę otrzymuje się według przykładu I, tylko zamiast bis-(p-hydroksyfenylo)-tróchloroetanu stosuje się bis-(p-hydroksyfenylo)-dwuchloroetan.

Przykład IV. Żywicę otrzymuje się według przykładu I, tylko do reakcji używa się bis-(p-hydroksyfenylo)-czterochloroetanu. Związek ten otrzymuje się na przykład przez chlorowanie gazowym chlorem przy silnym świetle bis-(p-hydroksyfenylo)-tróchloroetanu rozpuszczonego w kwasie octowym.

Przykład V. Żywicę otrzymuje się według przykładu I, lecz do reakcji używa się bis-(4-hydroksy-3,5-dwuchlorofenylo)-tróchloroetanu. Związek ten otrzymuje się na przykład przez chlorowanie gazowym chlorem w ciemności przy użyciu katalizatora $FeCl_3$ i w podwyższonej do 80°C temperaturze bis-(p-hydroksyfenylo)-tróchloroetanu rozpuszczonego w kwasie octowym.

Żywice epoksydowe otrzymywane sposobem według wynalazku są samogasnące, odznaczają się ponadto znacznie zwiększoną twardością oraz lepszymi własnościami mechanicznymi i równie

dobrymi elektrycznymi, jak żywice otrzymywane sposobem konwencjonalnym. Otrzymane sposobem według wynalazku żywice epoksydowe są również biologicznie czynne, jako otrzymywane z chlorobisfenoli — związków biologicznie czynnych — mających własności owadobójcze, bądź grzybobójcze.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania samogasnących żywic epoksydowych przez reakcję α -epichlorohydryny gliceryny z chlorobisfenolami znamieny jest tym, że jako bisfenole stosuje się produkty kondensacji fenolu lub jego pochodnych z aldehydami chlorooctowymi lub

ich wodzianami, albo ich acetalami, ewentualnie chlorowane produkty kondensacji fenolu lub jego pochodnych z aldehydami chlorooctowymi lub ich wodzianami, albo ich acetalami.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się nieoczyszczone produkty kondensacji aldehydów chlorooctowych z fenolem lub jego pochodnymi.
3. Sposób według zastrz. 1—2, znamieny tym, że stosuje się produkty kondensacji fenolu z aldehydem tróchlorooctowym lub jego wodzianem albo acetałem.

Politechnika Warszawska

