



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47835

Kl. 39 ~~39~~

Kl. internat. C 08 g

Inventa AG.
für Forschung und Patentverwertung*)

Lucerna, Szwajcaria

Sposób wytwarzania utwardzalnych żywic epoksydowych

Patent trwa od dnia 15 grudnia 1959 r.

Pierwszeństwo: 12 lutego 1959 r. (Szwajcaria)

Wiadomo, że aromatyczne związki dwu- i wielowodorotlenowe można poddawać kondensacji w środowisku wodnym z epoksyhalogenkami lub dwuchlorowcohydrydami w obecności alkaliów, przy czym otrzymuje się odpowiednie dwu- lub poliglicydoetery, których budowa jest uwidoczniła we wzorze 1, gdzie R oznacza aromatyczną resztę, n – liczbę naturalną. Do kondensacji stosuje się również alifatyczne i aromatyczne kwasy karboksylowe w postaci suchych soli lub w obecności potrzebnej do katalizy wody, najkorzystniej w ilości mniejszej niż 1% w stosunku do mieszaniny reakcyjnej. Reakcję prowadzi się w podwyższonej temperaturze, przy nadmiarze związku epoksychlorowcowego i w obecności dodatkowych katalizatorów, takich jak trzeciorzędowe związki azo-

towe i czwartorzędowe sole amoniowe. Reakcję można prowadzić również w obojętnych rozpuszczalnikach, w których rozpuszczalny jest zarówno epoksyhalogenek jak i produkt reakcji. Takimi rozpuszczalnikami są np. ketony, eter, chlorowcowęgłowodory i dioksan. Dalej postępuje się w taki sposób, aby utworzony halogenek można było odsączyć z roztworu i usunąć nadmiar epoksyhalogenku oraz rozpuszczalnika przez destylację z produktu reakcji.

W podobny sposób kondensuje się z epoksyhalogenkami sole hydroksy – i merkaptokwasów karboksylowych, w których zastępuje się tylko jeden zdolny do reakcji atom przez wodorotlenek metalu alkalicznego. Powstałe związki zawierają ester glicydowy i eter glicydowy lub eter tioglicydowy obok estru, etery lub tioetery chlorohydryny, jak również produkty, zawierające w cząsteczce grupę epoksydową. Związki te przy użyciu kwaśnych i zasado-

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest dr inż. Manfred Hoppe.

wych związków np. amin, bezwodników kwasów organicznych chlorków kwasu sulfonowego, kwasów sulfonowych lub katalizatorów Friedel-Graftsa dają się utwardzać na żywice sztuczne.

Istota wynalazku polega na tym, że w przeciwieństwie do dotychczasowych sposobów można wytwarzać utwardzalne żywice przez kondensację epoksyhalogenków lub dwuchlorowcohydryn z aromatycznymi hydroksy- lub merkaptokwasami w obecności wodorotlenku metalu alkalicznego, przy czym na cząsteczkę kwasu stosuje się dwie cząsteczki epoksyhalogenku i dwie cząsteczki wodorotlenku. Reakcję tę prowadzi się w roztworze wodnym przy dwustopniowym dodawaniu wodorotlenku alkalicznego.

Sposób według wynalazku umożliwia użycie do reakcji wolnych kwasów w roztworze wodnym bez konieczności stosowania ich soli.

Stopniowe dodawanie zasady już było stosowane wcześniej (szwajcarski opis patentowy nr 323331), jednak tylko w tym celu by egzotermiczną reakcję, którą zachodzi przy otrzymywaniu żywic epoksydowych z wielowartościowych fenoli i epoksyhalogenków, móc łatwiej kontrolować. Takie żywice epoksydowe można również otrzymać przy jednostopniowym dodawaniu zasady, pod warunkiem zapewnienia odpowiedniego chłodzenia mieszaniny reakcyjnej. Okazało się jednak, że przy otrzymywaniu utwardzonych żywic epoksydowych z aromatycznych hydroksy- lub merkaptokwasów karboksylowych (w miejsce wielowartościowych fenoli) i epoksyhalogenków nie można uzyskać zadowalających wyników, jeżeli dodaje się zasadę jednostopniowo i chłodzi mieszaninę reakcyjną. Natomiast pełnowartościowe produkty uzyskuje się przez dwustopniowe, zgodne z wynalazkiem, dodawanie wodorotlenku metalu alkalicznego.

Jako materiał wyjściowy w sposobie według wynalazku stosuje się albo aromatyczne hydroksy- lub merkaptokwasy karboksylowe np. kwasy orto-, meta-, para-hydroksybenzoesowe nadto odpowiednie merkaptokwasy karboksylowe, albo też takie hydroksy- lub merkaptokwasy karboksylowe, które dają się wyprowadzić z wielopierścieniowych związków aromatycznych; np. z naftalenu, antracenu, dwufenolu, eteru dwufenylowego, siarczku dwufenylowego, dwufenyloketanu, bezofenonu, dwufenylosulfonu, sulfotlenku fenylowego i dwufenylamin alkilowych, przy czym obydwie funkcjonalne grupy mogą

się znajdować w tym samym lub innych pierścieniach. Ponadto pierścienie aromatyczne mogą poza grupami karboksylowymi, hydroksylowymi lub merkaptanowymi posiadać również i inne podstawniki, np. atomy chlorowca, grupy alkilowe lub alkoksylowe. Cząsteczka może zawierać kilka grup karboksylowych, hydroksylowych lub merkaptanowych. Szczegółne znaczenie tego sposobu polega na zastosowaniu kwasu wanililowego, który łatwo otrzymuje się z ligniny.

Kondensację hydroksy- lub merkaptokwasów karboksylowych prowadzi się sposobem według wynalazku w taki sposób, że rozpuszcza się hydroksy- albo merkaptokwasy karboksylowe w około 10–20%-owym wodnym roztworze wodorotlenku metalu alkalicznego w temperaturach od 20 do 100°C, najkorzystniej 50 do 60°C, następnie mieszając dodaje się epoksyhalogenek w ilości stechiometrycznej. W pierwszym stopniu stosuje się cząsteczkę hydroksy- lub merkaptokwasu karboksylowego jedną cząsteczkę zasady, a zatem tylko połowę ilości niezbędnej do całkowitej neutralizacji. Wartość pH winna przed dodaniem epoksyhalogenku wynosić około 7, przy czym znikome odchylenie jest w tym wypadku bez znaczenia. Na cząsteczkę hydroksy- lub merkaptokwasu karboksylowego stosuje się dwie cząsteczki epoksyhalogenku. Po co najmniej 2-godzinnym mieszanii mieszaniny reakcyjnej, najkorzystniej 4-godzinnym, w wyżej wymienionych temperaturach dodaje się resztę wodorotlenku metalu alkalicznego w wodnym roztworze (najkorzystniej 20 do 30%-owym) lub w stanie suchym, intensywnie mieszając. Tę mieszaninę reakcyjną miesza się jeszcze dodatkowo w ciągu około 30 minut bez ogrzewania z zewnątrz i otrzymuje żywicę, którą oczyszcza się z zawartych w niej soli i zanieczyszczeń znanymi sposobami np. przez rozpuszczenie w acetonie lub innych rozpuszczalnikach i odfiltrowanie lub przez przemycie za pomocą wody. Po wysuszeniu w próżni lub pod normalnym ciśnieniem w temperaturze od około 120 do 130°C otrzymuje się klarowną żywicę. Reakcja ta polega na tym, że po zastąpieniu zdolnego do reakcji atomu wodoru w kwasie przez kation zasady, pod wpływem działania 1 cząsteczki epichlorohydryny i odczyszczeniu się halogenku otrzymuje się epoksyester, epoksyeter lub tioeter. Pozostały jeszcze w cząsteczce nie zneutralizowany, zdolny do reakcji atom wodoru

reaguje następnie z dalszą cząsteczką epichlorohydryny lub też z grupą epoksydową, otrzymanego w międzyczasie epoksyestru, epoksyeteru lub tioeteru przy równoczesnym rozrywaniu pierścienia, powodując powstanie 1, 2-chlorohydryny lub związków addycyjnych. Przez dodanie następnie wodorotlenku metalu alkalicznego, z 1, 2-chlorohydryny powstają związki epoksydowe przy równoczesnym wydzieleniu się halogenku. Stosując w najprostszym przypadku zwykły aromatyczny kwas karboksylowy i epichlorohydrynę jako produkty wyjściowe, skład powstającego związku można sformułować według wzoru 2, w którym cząsteczka zawiera kilka grup epoksydowych, a R — oznacza resztę aromatyczną, n — najkorzystniejszą małą liczbę naturalną. Wzór ten można sprawdzić przez określenie liczby epoksydowej, liczby zmydlenia, liczby hydroksylowej i ciężaru cząsteczkowego. W wypadku niedostatecznego oddzielenia się chlorowodoru z 1, 2-chlorohydryny stwierdza się jeszcze obecność chloru.

Zmydlenia epoksyestru w takim przypadku nie można stwierdzić. Modyfikacja natomiast tego procesu, polegająca na dodaniu całej ilości wodorotlenku metalu alkalicznego zaraz na początku procesu sposobem według wynalazku prowadzi do pogorszenia wyników; nawet dodanie katalizatora np. dwumetyloaniliny jest dla przebiegu tej reakcji bez znaczenia.

Otrzymane sposobem według wynalazku żywice można w znany sposób, podobnie jak pozostałe związki epoksydowe, przetwarzać przez utwardzanie w technicznie cenne żywice sztuczne, które wykazują doskonałe właściwości. Jako utwardzacze można stosować wszystkie kwaśne i zasadowe związki, które już wyżej zostały przytoczone i które służą do utwardzania związków epoksydowych z kwasów hydroksy- lub tiokarboksylowych.

Z uwagi na swoje właściwości żywice wytworzone sposobem według wynalazku znakomicie nadają się do sklejanía metali i szkła, jak również do wytwarzania żywic lanych, materiałów prasowanych, laminatów, żywic lakierniczych i materiałów izolacyjnych.

Przykład I. W 500 ml kolbie trójszyjnej wyposażonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr i wkraplacz, rozpuszcza się 83 g kwasu p-hydroksybenzoesowego w roztworze

zawierającym 24 g wodorotlenku sodowego i 150 ml wody i dodaje się 111,2 g epichlorohydryny w ciągu 20 minut w temperaturze 50 i 60°C. Po dalszym 4-godzinnym mieszaníu mieszaniny reakcyjnej w tej temperaturze dodaje się 24 g wodorotlenku sodowego w małych porcjach i przerywa podgrzewanie. Po ochłodzeniu przy równoczesnym mieszaníu, utworzoną żywicę płucze się kilkakrotnie gorącą wodą tak długo, aż woda użyta do płukania, nie stanie się zupełnie obojętna i nie będzie zawierała chloru. Mokrá żywicę osusza się w suszarce próżniowej, aż do całkowitej klarowności i przeźroczystości. Analiza dała następujące wyniki:

zawartość grup epoksydowych na 100 g żywicy w gramorównoważnikach	= 0,430
liczba zmydlenia	= 275
ciężar cząsteczkowy	= 441

Przykład II. W aparaturze jak opisano wyżej rozpuszcza się 101,4 g kwasu wanililowego, 24 g wodorotlenku sodowego i 150 ml wody. Przy 50 do 60°C dodaje się w przeciągu około 20 minut 111,2 g epichlorohydryny, a po 4 godzinach mieszaníu w tej samej temperaturze, dalsze 24 g wodorotlenku sodowego w małych dawkach i chłodzi. Strąconą żywicę przemýwa się kilkakrotnie gorącą wodą, aż woda użyta do płukania nie stanie się zupełnie obojętna i nie będzie zawierała chloru. Po wysuszeniu w suszarce próżniowej otrzymuje się klarowną i przeźroczystą jasną żywicę, która wykazuje następujące dane analityczne:

zawartość grup epoksydowych na 100 g żywicy w gramorównoważnikach	= 0,377
liczba zmydlenia	= 224
ciężar cząsteczkowy	= 494

Przykład III. W kolbie kulistej zaopatrzonej w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną, rozpuszcza się w 83 g kwasu p-hydroksybenzoesowego i 24 g wodorotlenku sodowego w 150 ml wody i w temperaturze pomiędzy 50 a 60°C, następnie dodaje się 112 g epichlorohydryny. Po 4-godzinnym mieszaníu w temperaturze 90 do 100°C chłodzi się do 50—60°C i dodaje taką ilość wodorotlenku metalu alkalicznego jaka potrzebna jest do wykształcenia się grup epoksydowych (około 3 g w zależności od ciężaru cząsteczkowego). Strąconą żywicę poddaje się następnie jak już wyżej opisano przemýciu i suszeniu. Analiza dała następujące wyniki:

zawartość grup epoksydowych na 100 g żywicy
w gramorównoważnikach = 0,175
liczba zmydlenia = 236
ciężar cząsteczkowy (mierzony
w acetonie) = 973,1

Utwardzenie kwaśne: stapia się 10 części żywicy, zależnie od liczby epoksydowej z 3 do 5 częściami bezwodnika kwasu ftalowego w temperaturze około 130°C, miesza się aż do otrzymania klarownego, nieco lepkiego roztworu. Żywica utwardza się potem w suszarce w temperaturze 130 do 140°C w przeciągu 5 do 10 godzin (a przy 180°C w ciągu godziny) całkowicie. Otrzymana masa, która jest podobna do kauczuku, nie daje się więcej formować. Zamiast bezwodnika kwasu ftalowego można użyć również innych bezwodników kwasowych. Utwardzona żywica nadaje się znakomicie do obróbki mechanicznej.

Utwardzenie zasadowe: 10 części żywicy miesza się dokładnie z 0,5 – 2 częściami trójetylenoceteroaminy, przy czym następuje egzotermiczne ogrzanie się mieszaniny. Żywica utwardza się w temperaturze pokojowej po około 5 godzinach na twardą masę. Jej trwałość można

jeszcze bardziej zwiększyć przez dalsze około półgodzinne ogrzewanie w temperaturze 100°C. Aby polepszyć jakość żywicy dodaje się 2–4 części ftalanu dwubutylu, przy czym można stosować również inne dwu- i poliaminy.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania utwardzalnych żywic epoksydowych przez kondensację epoksyhalogenków lub dwuchlorowcohydryn z aromatycznymi hydroksy- lub merkaptokwasami w obecności wodorotlenku metalu alkalicznego, przy czym na cząsteczkę kwasu stosuje się co najmniej dwie cząsteczki epoksyhalogenku i dwie cząsteczki wodorotlenku, znamieny tym, że reakcję prowadzi się w roztworze wodnym przy dwustopniowym dodawaniu wodorotlenku metalu alkalicznego.

Inventa A G.
für Forschung und
Patentverwertung

Zastępca: mgr Bolesław Kuźnicki
rzecznik patentowy

