

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

53810

Patent dodatkowy
do patentu nr 49 956

Zgłoszono: 01. IV. 1966 (P 113 826)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30. VIII. 1967

Kl. 39 ~~39~~

MKP C 08 g **A**

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Zbigniew Jedliński, Danuta Sęk

Właściciel patentu: Politechnika Śląska (Katedra Technologii Polimerów),
Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania nowych żywic poliestrowych

1

Przedmiotem patentu nr 49956 jest sposób wytwarzania żywic poliestrowych przez kondensację z kwasami dwukarboksylowymi lub ich bezwodnikami bądź chlorobezwodnikami dwualkoholi o skondensowanych pierścieniach aromatycznych typu dwuhydroksydwuaryli jak dwuhydroksydwunaf-
tyle, dwuhydroksydwuantracyle, lub dwuhydroksy-
dwufenantryle, ewentualnie chlorowane, lub alko-
holi o wzorze ogólnym $\text{HOAr}-\text{CHR}-\text{ArOH}$, w któ-
rym Ar oznacza aryl, jak naftyl, antracyl lub fe-
nantryl, a R oznacza atom wodoru, grupę alki-
lową lub grupę chloroalkilową.

Produkt kondensacji poddaje się ewentualnie kopolimeryzacji ze styrenem, gdy chodzi o otrzy-
manie żywic usieciowanych.

Okazało się obecnie, że kondensacja dwualkoholi ze składnikami kwasowymi, jak według patentu nr 49956, zachodzi znacznie łatwiej i może być prowadzona w niższej temperaturze jeżeli dwualkohole wymienione powyżej zostaną przeprowa-
dzone w dwuhydroksy-dwuetera, które również są dwualkoholami.

W dalszym ciągu okazało się, że przeprowadzenie dwualkoholi stosowanych według patentu nr 49956 w dwuhydroksydwuetera daje jeszcze inne
ważne korzyści. A mianowicie dalsze badanie nad kondensacją według patentu nr 49956 wyka-
zało, że w pewnych przypadkach byłoby celowe prowadzenie kondensacji w stopie, a nie w roz-
tworze rozpuszczalnika, jak to podaje opis paten-

2

towy nr 49956. Tą drogą unika się bowiem trudności związanych z usuwaniem rozpuszczalnika z otrzymanej żywicy.

Jednakże w przypadkach, w których dwualkohole użyte jako substraty wykazują zbyt wysoką temperaturę topnienia, lub topią się z rozkładem, konieczne jest posługiwanie się rozpuszczalnikiem jako środowiskiem reakcji.

Ponadto okazało się korzystne stosowanie temperatur niższych niż temperatura podana w opisie patentu nr 49956 wynosząca $200-220^{\circ}\text{C}$, a co najwyżej stosowanie temperatury znajdującej się około dolnej granicy temperatur wymienionych w patencie nr 49956. Obniżenie temperatury reakcji eliminuje większą ilość dwualkoholi spośród możliwych substratów z powodu ich zbyt wysokiej temperatury topnienia. Ponieważ jednak hydroksyalkoksyłowe pochodne czyli dwuhydroksy-dwuetera otrzymane z tych dwualkoholi mają z reguły niższą temperaturę topnienia niż związki, z których zostały utworzone przez eteryfikację, nadają się one do kondensacji w stopie w przypadkach, w których pierwotne dwualkohole nie nadawały się do tego celu.

Według wynalazku dwualkohole o skondensowanych pierścieniach aromatycznych typu dwuhydroksydwuaryli, jak dwuhydroksydwunaf-
tyle, dwuhydroksydwuantracyle lub dwuhydroksydwufenantryle ewentualnie chlorowane, lub dwualkohole o wzorze ogólnym $\text{HOAr}-\text{CHR}-\text{ArOH}$,

w którym Ar i R mają wyżej wymienione znaczenie, przed zastosowaniem do kondensacji z kwasami dwukarboksylowymi lub ich bezwodnikami lub chlorobezwodnikami poddaje się eteryfikacji stosując znane metody chemii organicznej jak na przykład działanie tlenkiem etylenu, węglanem etylenu, chlorohydryną etylenową, chlorohydryną propylenową itp.

Otrzymane pochodne, w których obie pierwotne grupy hydroksylowe zostały zastąpione grupami hydroksyalkoksylowymi, kondensuje się z równocząsteczkową ilością kwasów dwukarboksylowych lub ich bezwodników bądź chlorobezwodników. Reakcję prowadzi się albo w środowisku obojętnego rozpuszczalnika organicznego, albo w stopie, albo znaną metodą na granicy faz. Po skończonym procesie kondensacji otrzymamy żywicę, jeżeli to jest żywica nienasycona, stabilizuje się dodatkiem znanego stabilizatora bądź poddaje sieciowaniu przez dalszą kopolimeryzację ze styrenem.

Przykład I. W reaktorze zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną, mieszadło i wkraplacz rozpuszczono na gorąco 1 mol 2,2'-dihydroksy-1,1'-dwunaftylu w rozcieńczonym roztworze ługu sodowego zawierającym 2,5 mola NaOH. Gdy roztwór zaczął wrzeć, rozpoczęto wkraplanie 10 procentowego roztworu chlorohydryny etylenowej w dioksanie. Po wdropleniu takiej ilości tego roztworu, która zawierała 2,5 mola chlorohydryny mieszaninę ogrzewano w temperaturze 95°C i mieszano do zaniku alkaliczności. Następnie mieszaninę wylano do wody, osad przefiltrowano, przeemyto kilkakrotnie wodą i wysuszono na powietrzu. Otrzymano z dobrą wydajnością 2,2'-dihydroksy-1,1'-dwunaftyl.

Do roztworu 1 mola 2,2'-dihydroksy-1,1'-dwunaftylu w ksylenie z dodatkiem 0,5% dwutlenku tytanu w ogrzewanym reaktorze wyposażonym w mieszadło, chłodnicę zwrotną z nasadką azeotropową, miernik temperatury i doprowadzenie azotu dodawano stopniowo w atmosferze azotu mieszaninę 0,3 mola bezwodnika maleinowego i 0,7 mola bezwodnika ftalowego powoli ogrzewając mieszaninę do temperatury około 130°C.

Ogrzewanie przzerwano po ustaleniu się poziomu wody w nasadce azeotropowej. Następnie odłączono nasadkę azeotropową i oddestylowano ksylen pod próżnią. Żywicę inhibitowano przez dodanie 0,02% hydrochinonu i rozpuszczono w styrenie w ilości 40% styrenu w stosunku do żywicy, po czym przeprowadzono w temperaturze 120°C kopolimeryzację z dodatkiem nadtlenu benzoilu.

Otrzymano żywicę o wysokiej odporności termicznej i o dobrych właściwościach dielektrycznych w szerokim zakresie temperatur.

Przykład II. Do wodnego roztworu zawierającego 1 mol 2,2'-dihydroksy-1,1'-dwunaftylu, otrzymano jak w przykładzie I, 2 mole NaOH oraz 1% oleinianu sodowego stanowiącego emulgator, 1,25% trójetyloaminy stanowiącej katalizator, w reaktorze wyposażonym w mieszadło, miernik temperatury, doprowadzenie azotu, dodawano stopniowo przy intensywnym mieszanii roztwór 1 mola chlorobezwodnika kwasu tereftalowego w chloroformie. Masę reakcyjną mieszano około 30 minut, a następnie wlewano do gorącej wody. Otrzymaną żywicę sączono i suszono.

Otrzymana żywica dzięki dobrym właściwościom

dielektrycznym i dobrej adhezji do metali może mieć zastosowanie w elektrotechnice na folie lub powłoki termoodporne.

Przykład III. W reaktorze jak w przykładzie I rozpuszczono 1 mol 2,2'-dihydroksy-1,1'-dwunaftylometanu w rozcieńczonym roztworze ługu sodowego zawierającym 3 mole NaOH. Postępowano jak w przykładzie I wkraplając 3 mole chlorohydryny etylenowej w roztworze dioksanu. Otrzymano z dobrą wydajnością dihydroksy-1-naftylometan.

Do ogrzewanego reaktora wyposażonego w chłodnicę powietrzną, miernik temperatury i doprowadzenie azotu wprowadzono równocząsteczkowe ilości dihydroksy-1-naftylometanu i bezwodnika ftalowego. Mieszaninę ogrzewano powoli do stopienia komponentów, a następnie w temperaturze 200°C w ciągu 15 godzin.

Otrzymano żywicę nadającą się szczególnie do zastosowania jako żywica lana w elektrotechnice, do urządzeń wysokiego napięcia pracujących przy podwyższonych temperaturach.

Przykład IV. W reaktorze jak w przykładzie I rozpuszczono 1 mol 4,4'-dihydroksy-1,1'-dwunaftylu w rozcieńczonym roztworze ługu sodowego zawierającym 3 mole NaOH. Postępowano jak w przykładzie I wkraplając 3 mole chlorohydryny etylenowej w roztworze dioksanu. Otrzymano z dobrą wydajnością 4,4'-dihydroksy-1,1'-dwunaftyl.

Do roztworu 1 mola 4,4'-dihydroksy-1,1'-dwunaftylu w chlorku etylenu z dodatkiem 2 moli trójetyloaminy w reaktorze z płaszczem chłodzącym wyposażonym w mieszadło, miernik temperatury, dodawano stopniowo roztwór 1 mola chlorobezwodnika kwasu tereftalowego w chlorku etylenu, utrzymując temperaturę około 20°C. Masę reakcyjną mieszano około 1 godziny. Żywicę wytrącono przy pomocy metanolu.

Otrzymana żywica nadaje się szczególnie do formowania cienkich folii, odpornych termicznie i posiadających dobre właściwości dielektryczne, a więc mogących znaleźć szerokie zastosowanie w elektrotechnice.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nowych żywic poliestrowych przez kondensację kwasów dwukarboksylowych lub ich bezwodników lub chlorobezwodników z dwualkoholami o skondensowanych pierścieniach aromatycznych typu dihydroksydwu-aryli, jak dihydroksydwunaftyle, dihydroksydwuantracyly lub dihydroksydwufenantryle ewentualnie chlorowane, lub dwualkoholi o wzorze ogólnym HOAr-CHR-ArOH, w którym Ar oznacza aryl jak naftyl, antracyl lub fenantryl, a R oznacza atom wodoru, grupę alkilową lub grupę chloroalkilową według patentu nr 49956, **znamienny tym**, że wymienione alkohole poddaje się eteryfikacji znanymi sposobami zwłaszcza przez działanie tlenkiem etylenu, węglanem etylenu, chlorohydryną etylenową lub propylenową w celu przeprowadzenia ich grup hydroksylowych w grupy hydroksyalkoksylowe, a otrzymane dihydroksydwu-etry kondensuje się z kwasami dwukarboksylowymi ich bezwodnikami lub chlorobezwodnikami w środowisku rozpuszczalnika organicznego, w stopie lub znaną metodą na granicy faz.