



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **103006** (13) **U**
(51) МПК (2015.01)
C08G 59/00

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2015 05910	(72) Винахідник(и): Братичак Михайло Миколайович (UA), Івашків Остап Петрович (UA), Астахова Олена Тарасівна (UA), Присяжний Юрій Володимирович (UA)
(22) Дата подання заявки: 15.06.2015	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.11.2015	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.11.2015, Бюл.№ 22	(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА", вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів, 79013 (UA)

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ОЛІГОМЕРІВ З ВІЛЬНОЮ ПЕРОКСИДНОЮ ТА ГІДРОКСИЛЬНИМИ ГРУПАМИ

(57) Реферат:

Спосіб одержання олігомерів з вільною пероксидною та гідроксильними групами, в якому як основу використовують пероксидну похідну епоксидного олігомеру. Пероксидну похідну епоксидного олігомеру модифікують діолами в присутності каталітичного комплексу, що складається з водних розчинів бензилтриетиламонію хлориду та гідроксиду калію.

UA 103006 U

Корисна модель належить до хімії високомолекулярних сполук та може використовуватися для одержання термореактивних олігомерів з кінцевими функційними групами, які можуть застосовуватися у виробництві захисних покриттів - лаків, клеїв, герметиків.

Відомий спосіб синтезу олігомерів з епоксидною та пероксидною групами на основі пероксидної похідної епоксидного олігомеру [Lilia Bazyliak, Michael Bratychak, Witold Brostow. Peroxy derivatives of epoxy resins based on bisphenol A: Effects of quaternary ammonium salts. Mater. Res. Innovat, 1999, 3, 132.] дозволяє отримати термореактивні пероксифункціональні смоли, які здатні утворювати тривимірну структуру з ненасиченими поліестерними плівкоутворювачами.

Проте, композити за участю вищезгаданих похідних епоксидних смол мають недостатню для використання їх як захисних покриттів вологостійкість, стійкість до стирання та адгезію до кольорових металів.

В основу корисної моделі поставлена задача створити олігомери на основі епоксидних смол, які містять вільну пероксидну та гідроксильні групи, які б забезпечили необхідні якісні характеристики для застосування їх у виробництві захисних покриттів.

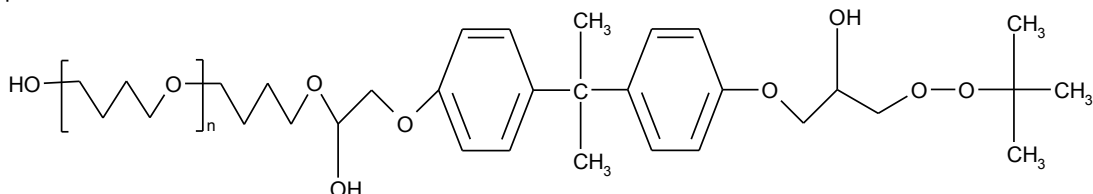
Поставлена задача вирішується тим, що олігомери з вільною пероксидною та гідроксильними групами, в способі одержання яких як основу використовують пероксидну похідну епоксидного олігомеру (ПО), згідно з корисною моделлю, пероксидну похідну епоксидного олігомеру модифікують діолами в присутності каталітичного комплексу, що складається з водних розчинів бензилтриетиламонію хлориду та гідроксиду калію.

Присутність в молекулі олігомеру вільної первинної гідроксильної групи дозволить порівняно легко поєднувати синтезовану сполуку з ізоціанатами із утворенням уретанів, а наявність пероксидної групи - з поліестерами. Використання таких олігомерів в полімерних сумішах дає можливість утворювати полімерні сітки, які можуть містити у своїй структурі різні за природою фрагменти полімерів. Це дозволяє отримувати композити з достатніми для їх використання у виробництві захисних покриттів вологостійкістю, стійкістю до стирання та адгезією до кольорових металів.

Олігомери з вільною пероксидною та гідроксильними групами, отримують модифікуванням пероксидної похідної епоксидного олігомеру діолами в присутності каталітичного комплексу, що складається з водних розчинів бензилтриетиламонію хлориду та гідроксиду калію.

Формула олігомеру з вільною пероксидною та гідроксильними групами:

де $n=0-28$



Приклад 1

Хімічне модифікування олігомеру ПО бутандіолом (БД) проводили у тригорлому реакторі, обладнаному механічним перемішуванням, зворотнім холодильником, термометром та крапельною лійкою.

У реактор завантажували:

- 50 г олігомеру ПО, розчиненого у 100 мл ізопропілового спирту;
- 12,6 г бутандіолу, розчиненого у 50 мл ізопропілового спирту;
- 9,6 г бензилтриетиламоніюхлориду, розчиненого у 6,6 мл води;
- 2,4 г КОН, розчиненого у 3,6 мл H_2O .

Суміш, перемішуючи, нагрівали до 323 K і витримували 25 годин. Після цього реакційну масу охолоджували до кімнатної температури і нейтралізували гідроксид калію 10 %-м розчином оцтової кислоти. Додавали 200 мл толуолу, переносили у ділильну лійку і промивали водою до нейтральної реакції та вакуумували за температури 343 K до постійної маси.

Кількість отриманого цільового продукту (гідроксил-пероксидного олігомеру) (ГПО) - 52,1 г (вихід 83,2 %). Колір ГПО - темно-коричневий. Розчинність - гідроксил-пероксидний олігомер не розчинний у воді і бензолі, проте розчинний в ацетоні і хлороформі.

Для синтезованого продукту визначено наступні фізико-хімічні показники:

- молекулярна маса - 510 г/моль;
- вміст активного кисню $[O]_{\text{акт}}$ - 1,9 %;
- епоксидні групи - відсутні.

Приклад 2

Синтез олігомеру на основі ПО та олігоетеру PolyTHF проводили в тригорлому реакторі, оснащеному механічним перемішуванням, зворотнім холодильником і термометром. У реактор завантажували:

- 5 - 25 г олігомеру ПО, розчиненого у 50 мл ізопропілового спирту;
- 121 г олігомеру PolyTHF, розчиненого у 200 мл ізопропілового спирту;
- 4,13 г БТЕАХ, розчиненого у 2,75 мл води;
- 1,02 г КОН, розчиненого у 1,53 мл H₂O.

Наступна послідовність проведення синтезу аналогічна прикладу 1.

- 10 Кількість отриманого цільового продукту (гідроксил-пероксидного олігомеру) - 130 г (вихід 89,4 %). Колір ГПО - блідо-жовтий. Розчинність - гідроксил-пероксидний олігомер не розчинний у воді і бензолі, проте розчинні в ацетоні і хлороформі.

Для синтезованого продукту визначено наступні фізико-хімічні показники:

- молекулярна маса - 2310 г/моль;
- вміст активного кисню [O]_{акт} - 1,03 %;
- 15 епоксидні групи - відсутні.

- 20 Структура синтезованих олігомерів з вільною пероксидною та гідроксильними групами підтверджена ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. У ІЧ-спектрі присутність пероксидного фрагменту в синтезованому ГПО доведена наявністю дублету гем-диметильних коливань при 1380 і 1360 см⁻¹, який належить до CH₃-C(CH₃)₂-O- групи, наявність гідроксильних груп підтверджується валентними коливаннями при 3384 см⁻¹, а етерного зв'язку, який утворюється внаслідок приєднання молекули діолу до ПО, - валентними коливаннями при 1248 та 1040 см⁻¹. Також ІЧ-спектроскопічні дослідження показали, що у спектрі синтезованого ГПО смуга поглинання при 910 см⁻¹ відсутня, що вказує на розкриття епоксидних груп і приєднання до молекули ПО фрагментів молекули діолу.

25

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 30 Спосіб одержання олігомерів з вільною пероксидною та гідроксильними групами, в якому як основу використовують пероксидну похідну епоксидного олігомеру, який **відрізняється** тим, що пероксидну похідну епоксидного олігомеру модифікують діолами в присутності каталітичного комплексу, що складається з водних розчинів бензилтриетиламонію хлориду та гідроксиду калію.

Комп'ютерна верстка В. Мацело

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601