

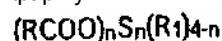
Изобретение относится к области получения среднемолекулярных бромированных эпоксидных малоокрашенных смол с низким содержанием галоген-ионов, которые могут найти применение в электронной промышленности.

Известно использование в качестве катализаторов процесса получения бромированных эпоксидных смол аммониевых и фосфониевых солей негалогенсодержащих кислот [1] и [2], что позволяет получать малоокрашенные продукты. Недостатком этих катализаторов является снижение жизнеспособности смол при хранении.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту является способ получения эпоксидных смол путем взаимодействия эпоксидной смолы и бромированного бисфенола или бромсодержащей эпоксидной смолы и ароматического гидроксилсодержащего соединения при 80 - 200°C в присутствии оловоорганического катализатора, в том числе и алканолатов, содержащие карбоксилат-анион алкил C_{1-C_8} [3]. Однако эти катализаторы имеют низкую каталитическую активность, смолы, полученные этим способом, имеют достаточно высокую концентрацию галоген-иона, ухудшается цветность смолы, кроме того, катализатор плохо совмещается с эпоксидными смолами, что требует применения растворителя.

Целью данного изобретения является интенсификация процесса, снижение ионов галогена в смоле и улучшение ее цветности.

Поставленная цель достигается тем, что в способе получения бромированных эпоксидных смол, осуществляемом путем взаимодействия эпоксидной смолы и ароматического гидроксилсодержащего компонента, из которых, по крайней мере, одно является бромсодержащим, при 80 - 200°C в присутствии оловоорганического катализатора, в качестве последнего используют соединение общей формулы:



где $n = 1$ или 2, $R =$ алкил C_8-C_{17} , арил, аралкил;

$R_1 =$ алкил C_1-C_8 , арил, аралкил.

В качестве эпоксидных смол используют эпоксидиановые, циклоалифатические, в том числе и модифицированные, эпоксиноволачные смолы, эпоксидированные карбоновые кислоты и гетероциклические соединения, бромированные эпоксидные смолы.

Пример 1. В колбу загружают 100мас.ч. эпоксидированного тетрабромбисфенола А (УП-631У, массовая доля эпоксидных групп - 13,09%, массовая доли галоген-ионов - 0,00005%, цветность по шкале Гарднера - 0), 15мас.ч. тетрабромбисфенола А и 0,01мас.ч. дибутилоловодибензоата в качестве катализатора. Смесь нагревают до 150°C и выдерживают при перемешивании 5 часов до исчезновения гидроксильных групп, после чего готовый продукт охлаждают. Выход - количественный.

Примеры 1 - 18 проводят в массе, условия их проведения приведены в табл.1.

Пример 19. В колбу, снабженную обратным холодильником Аллина, загружают 100мас.ч.

эпоксидированного тетрабромбисфенола А, 10мас.ч. тетрабромбисфенола А и 100мас.ч. толуола. Смесь нагревают при перемешивании до 120°C, вводят 1мас.ч. 1% - ного толуольного раствора дибутилоловодибензоата в качестве катализатора и проводят процесс при той же температуре 9 часов до исчезновения гидроксильных групп. После этого удаляют растворитель отгонкой в вакууме (1 - 2мм Hg), готовый продукт охлаждают. Выход - количественный.

Способ по примерам 13 и 17 осуществляют в токе азота.

Примеры 19 - 38 проводят в растворителе, условия их проведения приведены в табл.2.

Примеры 15 - 18, 31 и 32 воспроизводят известный способ.

Показатели качества готовых продуктов и сравнительный анализ приведены в табл.3 и 4.

Таким образом, изобретение позволяет сократить продолжительность процесса в 1,5 - 2 раза, улучшить цветность смолы, нарастание концентрации ионов галогена в смоле составляет не более чем 1,5 - 2 раза.

Условия проведения процесса по примерам

Пример	Полиэпоксидное соединение	Мас. ч.	Массовая доля эпоксигрупп, %
1	Эпоксидированный тетрабромбисфенол А (УП-631У)	100	13.09
2	—"	100	—"
3	—"	100	—"
4	Эпоксидиановая смола ЭД-22	100	22.50
5	Эпоксидированный тетрабромбисфенол А	100	13.09
6	—"	100	—"
7	—"	100	—"
8	—"	100	—"
9	—"	100	—"
10	—"	100	—"
11	—"	100	—"
12	—"	100	—"
13*	—"	100	—"
14	—"	100	—"
15	Эпоксидированный тетрабромбисфенол А	100	13.09
16	—"	100	—"
17*	—"	100	—"
18	—"	100	—"

Продолжение табл. 1

При- мер	Катализатор			Мас. ч.	Тем-ра, °С	Время прове- дения реак- ции, ч	
			название				
1	C ₆ H ₅ -	C ₄ H ₉ -	2	Дибутилоловодибензоат	0,01	150	5
2	—"	—"	—"	—"	0,01	150	5
3	—"	—"	—"	—"	0,01	150	5
4	C ₆ H ₅ -	C ₈ H ₁₇ -	2	Диоктилоловодибензоат	0,05	150	2
5	C ₆ H ₅ -	CH ₃ -C ₆ H ₅ -	1	Трифенилоловометилбензоат	0,1	150	3
6	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ -	C ₄ H ₉ -	2	Дибутиоловолауратстеарат	0,5	150	1
7	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ -	C ₄ H ₉ -	2	Дибутилоловодилаурат	1	150	0,5
8	C ₁₅ H ₃₁ -	C ₄ H ₉ -	2	Дибутилоловопальмитатстеарат	5	150	15 мин
9	C ₆ H ₅	C ₄ H ₉ -	2	Дибутилоловодибензоат	10	150	5 мин
10	—"	—"	—"	—"	0,01	200	1
11	—"	—"	—"	—"	0,01	150	5
12	—"	—"	—"	—"	0,01	150	5
13*	—"	—"	—"	—"	0,01	150	5
14	—"	—"	—"	—"	0,001	150	9-10
15	CH ₃ -	C ₄ H ₉ -	1	Трибутиловоацетат	0,01	150	10-11
16		(прототип)					
	—	—	—	Бис(Н-трибутилово)сульфид	0,01	150	9-10
		(прототип)					
17*	—	—	—	Трибутиловометоксид	0,01	150	10-11
		(прототип)					
18	—	(прототип)	—	Триметиловогидроксид	0,01	150	9-10

* Реакция проводится в атмосфере азота

Таблица 2

При- мер	Полиэпоксидное соединение	Мас. ч.	Мэ эпс	При- мер	Массовая до- ля эпокси- групп. %	Массовая до- ля брома органическо- го. %	Вязкость при 120°C. Па·с	Температура размягчения, °C	Массовая доля, %	
									галоген-ионов, х 10	в гото- влю
19	Эпоксициклогексан-3,4-диол А (УП-631V)	100								
20	Эпоксициклогексан-3,4-диол А (УП-631V)	100		1	9,29	50,1	1,70	68-70	5	7
				2	6,40	50,9	6,42	75-77	5	8
				3	3,45	52,2	11,65	80-82	5	8
21	Эпоксициклогексан-3,4-диол А (УП-631V)	100		4	8,65	20,9	5,36*	65-67	15	20
22	Олигоглицидиловый эфир п-оксисбен- зойной кислоты (УП-671)	100		5	9,31	50,1	1,73	68-70	5	8
				6	9,33	50,1	1,69	68-70	5	7
23	Диглицидиновый эфир бутандиола	100		7	9,28	50,1	1,71	68-70	5	6
24	Диглицидиновый эфир 5,5-диметил- гидантоина (УП-691)	100		8	9,29	50,1	1,74	68-70	5	7
				9	9,33	50,1	1,68	68-70	5	6
				10	9,25	50,1	1,94	69-72	5	9
25	4,5-эпоксициклогексан-3,4-диол А (УП-612)	100		11	9,19	50,5	1,85	70-71	5	7
				12	9,87	48,1	1,93	69-72	5	8
				13	9,30	50,1	1,70	68-70	5	6
26	Эпоксициклогексан-3,4-диол А (УП-631V)	100		14	9,27	50,1	1,75	68-70	5	8
				19	10,45	49,7	2,01*	60-62	5	7
				20	11,35	20,1	3,21*	63-65	10	14
				21	8,61	20,1	3,22*	65-65	16	19
27	Эпоксициклогексан-3,4-диол А (УП-631V)	100		22	13,00	20,1	1,72	68-70	40	43
				23	14,82	20,1	3,24*	63-65	15	19
28	---	100		24	11,8	29,4	1,70	68-70	45	49
29	---	100		Гидрохинон			8			
30	---	100		25	14,86	21,6	4,86	72-75	-	1
				26	6,25	15,3	9,71	76-79	10	11
				27	8,75	46,5	9,71	78-80	5	6
				28	9,11	45,2	11,69	80-82	5	7
31	---	100		29	8,71	46,5	9,68	78-80	5	6
32	---	100		30	10,10	45,2	14,57	82-85	5	7
33	Эпоксициклогексан-3,4-диол А (УП-631V)	100		15	9,30	50,1	1,71	68-70	5	20
				16	9,27	50,1	1,70	68-70	5	18
34	---	100		17	9,31	50,1	1,72	68-70	5	19
35	---	100		18	9,28	50,1	1,69	68-70	5	24
36	---	100		31	10,43	49,7	2,03*	60-62	5	30
37	---	100		32	10,40	49,7	2,04*	60-62	5	16
38	---	100		33	9,29	50,1	1,69	68-70	5	8
39	---	100		34	9,30	50,1	1,69	68-70	5	8
				35	9,29	50,1	1,70	68-70	5	9
				36	9,28	50,1	1,71	68-70	5	7
				37	9,31	50,1	1,69	68-70	5	7
				38	9,30	50,1	1,70	68-80	5	8
				39	9,28	50,1	1,70	68-70	5	8

При- мер	Катализатор				название	* Динамическая вязкость при 100°C, Па·с				
	С ₆ P ₅	С ₁₄ H ₉	2	---		0,01	толуол	100	120	9
19	---	---	---	---	Дибутиловодибензоат	0,01	толуол	100	120	7
20	---	---	---	---	---	0,01	толуол	100	120	6
21	---	---	---	---	---	0,01	бензол	150	80	10
22	---	---	---	---	---	0,01	толуол	150	120	9
23	---	---	---	---	---	0,01	толуол	100	120	7
24	---	---	---	---	---	0,01	толуол	100	120	7
25	---	---	---	---	---	0,01	толуол	100	120	7
26	С ₆ P ₅	(CH ₃ OH)C ₆ H ₁₄	2	---	Дибензиловодибензоат	0,01	толуол	100	120	7
27	С ₆ P ₅	С ₄ H ₉	2	---	Дибутиловодибензоат	0,01	толуол	100	120	7
28	---	---	---	---	---	0,01	толуол	100	120	7
29	---	---	---	---	---	0,01	толуол	100	120	7
30	---	---	---	---	---	0,01	толуол	100	90-120	7
31	СН ₃	С ₄ H ₉	1	---	Трибутиловоацетат	0,01	толуол	100	120	16
	(прототип)	---	---	---	---					
32	(прототип)	---	---	---	Трибутилометоксид	0,1	толуол	30	150	14
33	С ₆ H ₅	СН ₃	1	---	Триметиловобензоат	0,01		150		6
34	С ₆ H ₅	С ₂ H ₅	2	---	Диэтиловодибензоат	0,01		150		6
35	С ₆ H ₅	С ₃ H ₇	2	---	Дипропиловодибен- зоат	0,01		150		6
36	С ₆ H ₅ CH ₂	С ₆ H ₅ CH ₂	2	---	Дибензиловодифенил- ацетат	0,01		150		5
37	С ₆ H ₅	С ₆ H ₁₃	2	---	Дигексиловодибензоат	0,01		150		5
38	С ₆ H ₅ С ₂ H ₅	С ₇ H ₁₅	2	---	Дигепиловодибензил- пропионат	0,01		150		6
39	С ₆ H ₅	С ₄ H ₉	2	---	Дибутиловодибензоат пе- ларгонат	0,01		150		6
	СН ₃ (СН ₂) ₇	---	---	---	---					

Таблица 4

Показатели качества готового продукта и сравнительный анализ

При- мер	Массовая до- ля эпокси- групп. %	Массовая до- ля брома органическо- го. %	Вязкость при 120°C. Па·с	Температура размягчения. °C	Массовая доля. % галоген-ионов. $\times 10^{-5}$		Увеличение концентра- ции галоген- ионов	Цветность по шкале Гарднера	
					в исходной смоле	в готовом продукте		в исходной смоле	в готовом продукте
Заяв- ляемый способ									
1	9.29	50.1	1.70	68-70	5	7	1.4	0	0-1
2	6.40	50.9	6.42	75-77	5	8	1.6	0	0-1
3	3.45	52.2	11.65	80-82	5	8	1.6	0	0
4	8.65	20.9	5.36*	65-67	15	20	1.3	1	1-2
5	9.31	50.1	1.73	68-70	5	8	1.6	0	1
6	9.33	50.1	1.69	68-70	5	7	1.4	0	0-1
7	9.28	50.1	1.71	68-70	5	6	1.2	0	0-1
8	9.29	50.1	1.74	68-70	5	7	1.4	0	0-1
9	9.33	50.1	1.68	68-70	5	6	1.2	0	0-1
10	9.25	50.1	1.94	69-72	5	9	1.8	0	1
11	9.19	50.5	1.85	70-71	5	7	1.4	0	0-1
12	9.87	48.1	1.93	69-72	5	8	1.6	0	0-1
13	9.30	50.1	1.70	68-70	5	6	1.2	0	0-1
14	9.27	50.1	1.75	68-70	5	8	1.6	0	1
19	10.45	49.7	2.01*	60-62	5	7	1.4	0	0-1
20	11.35	20.1	3.21*	63-65	10	14	1.4	2	2-3
21	8.61	20.1	3.22*	65-65	16	19	1.18	1	2
22	13.00	20.1	1.72	68-70	40	43	1.08	1	1-2
23	14.82	20.1	3.24*	63-65	15	19	1.27	1	1-2
24	11.8	29.4	1.70	68-70	45	49	1.09	0	0
25	14.86	21.6	4.86	72-75	-	1	-	1	2
26	6.25	15.3	9.71	76-79	10	11	1.1	2	3
27	8.75	46.5	9.71	78-80	5	6	1.2	0	0-1
28	9.11	45.2	11.69	80-82	5	7	1.4	0	1
29	8.71	46.5	9.68	78-80	5	6	1.2	0	0-1
30	10.10	45.2	14.57	82-85	5	7	1.4	0	1
Способ- прото- тип [13]									
15	9.30	50.1	1.71	68-70	5	20	4	0	2-3
16	9.27	50.1	1.70	68-70	5	18	3.6	0	3
17	9.31	50.1	1.72	68-70	5	15	3	0	2-3
18	9.28	50.1	1.69	68-70	5	24	4.8	0	2
31	10.43	49.7	2.03*	60-62	5	30	5	0	3
32	10.40	49.7	2.04*	60-62	5	16	3.2	0	3

* Динамическая вязкость при 100°C. Па·с.