

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 10641

(13) С1

(46) 2008.06.30

(51) МПК (2006)

С 09F 1/00

---

(54) **КАНИФОЛЕТЕРПЕНОСТИРОЛЬНОМАЛЕИНОВАЯ СМОЛА  
И СПОСОБ ЕЁ ПОЛУЧЕНИЯ**

---

(21) Номер заявки: а 20050647

(22) 2005.06.29

(43) 2007.04.30

(71) Заявитель: Государственное научное учреждение "Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси" (ВУ)

(72) Авторы: Клюев Андрей Юрьевич; Агабеков Владимир Енокович; Пучкова Наталья Валерьяновна; Прокочук Николай Романович; Мулярчик Валерий Владимирович; Данишевский Виктор Николаевич (ВУ)

(73) Патентообладатель: Государственное научное учреждение "Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси" (ВУ)

(56) ВУ 672 С1, 1995.

RU 2105781 С1, 1998.

SU 1810368 А1, 1993.

SU 1599385 А1, 1990.

JP 2-218622 А, 1990.

JP 63-81103 А, 1988.

(57)

1. Способ получения канифолетерпеностирольноmaleиновой смолы, заключающийся в том, что к смеси терпентина и стирола, взятых в массовом соотношении (30-95):(5-70), добавляют maleиновый ангидрид в количестве 46-83 % от массы указанной смеси, полученную реакционную смесь нагревают до 140-250 °С и по окончании реакции отгоняют скипидар.

2. Канифолетерпеностирольноmaleиновая смола, полученная способом по п. 1, содержащая maleопимаровую кислоту, аддукт терпеновых углеводов с maleиновым ангидридом, сополимер стирола с maleиновым ангидридом и смоляные кислоты, не реагирующие с maleиновым ангидридом, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

maleопимаровая кислота	14,0-37,5
аддукт терпеновых углеводов с maleиновым ангидридом	13,0-37,5
сополимер стирола с maleиновым ангидридом	6,0-70,0
смоляные кислоты, не реагирующие с maleиновым ангидридом	3,0-19,0.

Изобретение относится к лесохимической промышленности, а именно к способу получения канифолетерпеностирольноmaleиновой смолы из терпентина, путем связывания присутствующих в нем смоляных кислот абиетинового типа (абиетиновой, левопимаровой, палостровой, неоабиетиновой), терпеновых углеводов и дополнительно введенного стирола maleиновым ангидридом и обладающей повышенными: температурой размягчения ( $T_r$ ) и устойчивостью к термоокислительной деструкции ( $T_d^{CP}$ ). Смола может быть применена в высокотемпературных синтезах соответствующих эфиров, резинатов, имидов и т.д. и в композиционных составах, используемых в электронной, электротехнической, радиотехнической, полиграфической и других отраслях промышленности.

ВУ 10641 С1 2008.06.30

## ВУ 10641 С1 2008.06.30

Известен способ получения канифольномалеинового аддукта непосредственно из канифоли [1] при достаточно высокой температуре до 220 °С. При этом содержащиеся в канифоли абиетиновая, неоабиетиновая и палюстровая кислоты изомеризуются в левопимаровую кислоту, которая и вступает в реакцию диенового синтеза с образованием малеопимаровой кислоты.

Известен способ получения терпеномалеиновой смолы путем взаимодействия малеинового ангидрида и компонентов скипидара при температуре 175-200 °С в присутствии 0,3-0,6 мас. % воды от массы терпеновых углеводородов. Выход смолы составляет 80-96 %, которая представляет собой светло-желтую твердую стекловидную массу [2].

Известен способ получения стирольномалеинового аддукта СТМА [3] стиромалея (сополимера стирола и малеинового ангидрида) - с молекулярной массой 2000-30000 (содержание полимера 98-99 %) и вторичных продуктов на его основе: натриевых солей СТМА, применяемых для проклейки бумаги [4] и эфиров СТМА, используемых в лакокрасочной [5] и резинотехнической [6] промышленности.

Получаемый аддукт СТМА обладает высокими: температурой размягчения ( $T > 150$  °С) и кислотным числом ( $KЧ = 500$  мг КОН/г) и является перспективным сырьем для синтеза на его основе широкого спектра вторичных продуктов.

Однако технология получения СТМА вследствие его высокой температуры размягчения требует применения высококипящего растворителя-циклогексанона ( $T_{кип.} = 155-157$  °С). Конечный продукт - раствор стиромалея в циклогексаноне (содержание сухих веществ 30-40 мас. %).

При получении продуктов из стиромалея [4-6] технология переработки предусматривает: отгонка растворителя из раствора стиромалея до массовой доли сухих веществ 50-60 мас. %;

модификация сконцентрированного (после отгонки растворителя) стиромалея;

отгонка циклогексанона от продуктов модификации стиромалея.

Таким образом, технология получения и переработка стиромалея неразрывно связана с использованием высококипящего растворителя - циклогексанона, что, в свою очередь, значительно усложняет технологический процесс: необходимо дополнительное технологическое оборудование; взрыво- и пожароопасность.

Наиболее близким по технической сущности к изобретению (способ получения и вещество) является способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы путем обработки скипидарного раствора живицы (терпентина) малеиновым ангидридом, взятым в количестве 43,1 % при 188-192 °С в присутствии катализатора - йодистых алкилов  $C_1-C_4$  в количестве 0,03-0,25 % от массы терпентина с последующей отгонкой скипидара [7].

Однако известный способ не позволяет значительно повысить качество получаемого продукта: температуру размягчения и устойчивость к термоокислительной деструкции [8].

Задачей изобретения является получение канифолетерпеностирольномалеиновой смолы, обладающей повышенными: температурой размягчения и устойчивостью к термоокислительной деструкции.

Поставленная задача достигается тем, что в способе получения канифолетерпеностирольномалеиновой смолы к смеси терпентина и стирола, взятых в массовом соотношении (30-95):(5-70) добавляют малеиновый ангидрид в количестве 46-83 % от массы указанной смеси, полученную реакционную смесь нагревают до 140-250 °С и по окончании реакции отгоняют скипидар.

Синтезированный продукт получил условное название: КТСМС - канифолетерпеностирольномалеиновая смола.

Для определения параметров термоокислительной деструкции полученной смолы был использован метод динамической термогравиметрии (ТГ) [9, 10].

Нижеследующие примеры иллюстрируют изобретение:

# ВУ 10641 С1 2008.06.30

## Пример 1.

95 г терпентина, 5 г стирола и 46 г малеинового ангидрида загружают в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром. Колбу помещают в термостат. При достижении температуры  $190 \pm 2$  °С реакцию ведут в течение 9 часов. Реакцию считают законченной, когда в реакционной смеси содержится не более 2,5 мас. % свободного несвязанного малеинового ангидрида. Затем отгоняют непрореагировавший скипидар (температура  $190 \pm 2$  °С, перегретый острый пар или в вакуум  $P = 20$  мм рт.ст.). Выход КТСМС составляет 93,6 %. КТСМС - твердое стекловидное вещество светло-желтого цвета с температурой размягчения 84 °С и кислотным числом 262 мг КОН/г. Температура деструкции  $T_{д}^{CP} = 203$  °С. Продукт растворим в спиртах, эфирах и ацетоне.

Остальные примеры выполнены аналогично примеру 1, отличаются количеством введенного стирола и малеинового ангидрида и приведены в табл. 1. При этом исходили из того, что 1 моль стирола реагирует с 1 молекул малеинового ангидрида.

Из данных табл. 1 видно, что уменьшение в реакционной смеси массы терпентина с 95 до 30 мас. %, увеличение количества вводимого стирола от 5 до 70 мас. % и малеинового ангидрида от 46 до 83 мас. % (по отношению к реакционной смеси) приводит к росту  $T_p$  от 84 до 115 °С, кислотного числа (КЧ) от 262 до 293 мг КОН/г,  $T_{д}^{CP}$  от 208 до 274 °С и увеличению выхода целевого продукта с 93,6 до 99,0 %.

Таблица 1

### Получение и свойства канифолетерпеностирольно-малеиновых смол (КТСМС).

Условия реакции: температура  $190 \pm 2$  °С, время 9 ч

Состав реакционной смеси, мас. %		Свойства продукта			
Терпетин/стирол	МА	$T_p$ , °С	КЧ, мг КОН/г	$T_{д}^{CP}$	Выход, %
100*	43,0	70,0	250,0	200	90,0
95/5	46,0	84,0	262,0	208	93,6
90/10	50,0	88,0	264,0	215	94,0
80/20	55,0	93,0	270,0	220	95,0
70/30	60,0	97,0	274,0	230	96,0
60/40	65,0	100,0	280,0	240	97,0
50/50	71,0	105,0	282,0	252	98,0
40/60	77,0	108,0	290,0	269	98,0
30/70	83,0	115,0	293,0	274	99,0

\* - состав терпентина: смоляные кислоты - 60 мас. %, скипидар - 40 мас. %.

Дальнейшее уменьшение содержания в реакционной смеси терпентина до 20-10 мас. % и увеличение содержания стирола до 80-90 мас. % приводит к образованию высокоплавких продуктов, которые целесообразно получать только в присутствии высококипящего растворителя, который, в свою очередь, затрудняет их дальнейшее использование при переработке во вторичные продукты.

В табл. 2 приведен групповой состав КТСМС.

Таблица 2

### Групповой состав КТСМС

Смола	Содержание, мас. %			
	Малеопимаровая кислота	Аддукты терпеновых углеводов с МА**	Сополимер стирола с МА	Смоляные кислоты, не реагирующие с МА
КТСМС	40,0	40,0	-	20,0
КТСМС <sub>95/5</sub> *	37,5	37,5	6,0	19,0
КТСМС <sub>90/10</sub>	36,0	36,0	10,0	18,0
КТСМС <sub>80/20</sub>	33,0	32,0	20,0	15,0

# ВУ 10641 С1 2008.06.30

Продолжение таблицы

Смола	Содержание, мас. %			
	Малеопимаровая кислота	Аддукты терпеновых углеводов с МА**	Сополимер стирола с МА	Смоляные кислоты, не реагирующие с МА
КТСМС <sub>70/30</sub>	30,0	28,0	30,0	12,0
КТСМС <sub>60/40</sub>	26,0	24,0	40,0	10,0
КТСМС <sub>50/50</sub>	22,0	21,0	50,0	7,0
КТСМС <sub>40/60</sub>	18,0	17,0	60,0	5,0
КТСМС <sub>30/70</sub>	14,0	13,0	70,0	3,0

\* КТСМС<sub>95/5</sub> - смола, полученная из смеси терпентина и стирола при соотношении соответственно: 95 мас. % терпентина и 5 мас. % стирола;

\*\* МА - малеиновый ангидрид.

Как видно из данных табл. 2, в смолах КТСМС<sub>95/5</sub> - КТСМС<sub>30/70</sub>, полученных из реакционных смесей при уменьшении содержания терпентина от 95 до 30 мас. % и увеличении количества стирола от 5 до 70 мас. % содержание малеопимаровой кислоты снижается от 37,5 до 14 мас %, аддуктов терпеновых углеводов с малеиновым ангидридом от 37,5 до 13 мас %, а количество сополимера стирола с малеиновым ангидридом увеличивается от 6 до 70 мас. %.

Таким образом, канифолетерпеностирольно-малеиновая смола представляет собой сплавы малеопимаровой кислоты, аддуктов терпеновых углеводов с малеиновым ангидридом, стирольно-малеинового аддукта и смоляных кислот, не реагирующих с малеиновым ангидридом, и может являться ценным лесохимическим сырьем для синтеза на ее основе соответствующих эфиров, резинатов, имидов и т.д.

Источники информации:

1. Зандерман В. Природные смолы, скипидары, талловое масло. - М.: Лесная промышленность, 1964. - С. 311-312.
2. Проневич А.Н. Получение, свойства и применение терпеномалеиновых смол. Автореферат: Дис. канд. тех. наук. - Мн., 1999. - 23 с.
3. А.с. СССР 730709.
4. А.с. СССР 502995.
5. Падерин В.Я., Дюдькова Н.А., Виноградова Н.Л. Опытнo-промышленная выработка эфиров стиромалея для лакокрасочной промышленности // Гидролизная и лесохимическая промышленность. - 1991. - № 6. - С. 18-19.
6. Чудинов С.В., Трофимов А.Н., Узлов Г.А., Глухарева М.И. и др. Справочник лесохимика. - М.: Лесная промышленность, 1987. - С. 186-188.
7. Патент РБ 672, МПК С 09F 1/04, 1995.
8. Ключев А.Ю., Шляшинский Р.Г., Эрдман А.А., Прокопчук Н.Р., Вечер Е.И. Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции канифолетерпеномалеиновой смолы // Журнал прикладной химии. - 1995. - Т.68. - Вып. 6. - С. 997-1001.
9. Уэндландт У. Термические методы анализа. - М.: Мир, 1978. - 526 с.
10. Прокопчук Н.Р. Весці АНБ. Серыя хімічных навук. - 1984. - № 4. - С. 119-121.