



089 30/04
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 47800

16⁵ 30/04
Kl. 39 ~~e, 30~~
Kl. internat. C 08 g

Instytut Tworzyw Sztucznych*)

Warszawa, Polska

Sposób wytwarzania i wyodrębniania żywic epoksydowych

Patent trwa od dnia 13 kwietnia 1961 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania i wyodrębniania „twardych” żywic epoksydowych, które w temperaturze pokojowej stanowią kruche substancje stałe, miękniejące w temperaturach powyżej 50°C, otrzymywanych z fenolu dwuwodorotlenowego, np. z p, p'-dihydroksydwufenylopropanu (dianu) i z dwuchlorohydryny glicerynowej, epichlorohydryny, lub z ich homologów.

Znane sposoby otrzymywania twardych żywic epoksydowych o wysokiej temperaturze mięknięcia polegają albo na stapianiu małowielkocząsteczkowej lub średnicząsteczkowej żywicy epoksydowej z dwufenolem, np. z dianem, w wysokich temperaturach (począwszy od

140°C) z dodatkiem lub bez dodatku zasadowych katalizatorów albo na bezpośredniej kondensacji dwufenolu, np. dianu, z dwuchlorohydryną glicerynową, z epichlorohydryną, lub z ich homologami, w obecności wodnych roztworów alkali, np. wodorotlenku sodowego, otrzymaną przy tym żywicę przemywa się wodą w celu usunięcia NaCl i NaOH.

Pierwszy z tych sposobów wymaga stosowania ostrych warunków reakcji, co prowadzi do pogorszenia właściwości otrzymywanych żywic na skutek zachodzącej — równolegle z poliadycją grup epoksydowych i wodorotlenowych fenolowych — polimeryzacji poprzez grupy epoksydowe. W wyniku tej reakcji otrzymuje się zamiast pożądaných żywic o cząsteczkach liniowych — żywice o cząsteczkach rozgałęzionych, skłonne do żelowania przy ogrzewaniu, o zmniejszonej elastyczności i odporności na starzenie temperaturowe oraz ciemno zabarwione.

W sposobie bezpośredniej polikondensacji

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są kand. nauk techn. Piotr Bogatyriew, kand. nauk chem. Angelina Błagonrawowa, mgr inż. Zbigniew Brojer, mgr inż. Piotr Penczek, Jerzy Sas i inż. Chasia Smilga.

synteza przebiega w gęstej masie, w której szybkość reakcji jest ograniczona ze względu na zmniejszoną szybkość dyfuzji reagentów. Silne gęstnienie masy przy końcu kondensacji stwarza poważne trudności w mieszaniu zawartości reaktora, szczególnie przy syntezie żywic o wysokich temperaturach mięknienia (100–155°C).

Przemywanie gęstej żywicy wodą w celu usunięcia wodorotlenku i chlorku sodowego jest uciążliwe i długotrwałe i musi być wielokrotnie powtarzane. Operacja ta wymaga stosowania aparatu z bardzo silnym maszynowym mieszadłem lub też urządzenia do przemywania wodą o temperaturze powyżej 100°C, w których to temperaturach masa żywiczna posiada mniejszą lepkość, co wymaga jednak użycia aparatury ciśnieniowej.

Przemywanie wodą roztworu żywicy w rozpuszczalnikach organicznych nie daje pożądanego wyniku, ponieważ w czasie mieszania następuje wzajemne emulgowanie fazy wodnej i organicznej.

Okazało się, że w procesie wytwarzania żywicy metodą bezpośrednią z dwufenolu, np. z dianu, i dwuchlorohydryny, epichlorohydryny lub ich homologów, prowadzonym w środowisku wodnych roztworów alkali, np. wodorotlenku sodowego, można uniknąć wyżej wymienionych niedogodności technologicznych, wynikających z bardzo dużej lepkości środowiska reakcji, przez wytworzenie dyspersji żywicy w fazie wodnej w postaci perełek. Strukturę perełkową żywicy uzyskuje się przez wprowadzenie do środowiska reakcji koloidu ochronnego w postaci polialkoholu winylowego, soli sodowej karboksymetylocelulozy lub innego rozpuszczalnego w wodzie polimeru. Do roztworu dwuwodorotlenowego fenolu, np. dianu, w dwuchlorohydrynie gliceryny, epichlorohydrynie lub ich homologach dodaje się przy szybkim mieszaniu rozcieńczony roztwór wodny koloidu ochronnego w ilości nie mniejszej niż 0,02%, licząc na substancję czynną koloidu w stosunku do dwufenolu, a następnie dozuje się rozcieńczony roztwór wodny alkali, np. wodorotlenku sodowego, kontynuując intensywne mieszanie i utrzymując temperaturę reakcji, w zależności od użytych substratów, w granicach 40–70°C. Po wprowadzeniu całej ilości roztworu alkali kondensację doprowadza się do końca przez dalsze mieszanie w tem-

peraturze wyższej, jednak nie przekraczającej 100°C. Zawiesina perełek stawia niewielki opór mieszadłu, dzięki czemu kondensację prowadzić można w zwykłych, bezciśnieniowych aparatach (mieszalnikach) zaopatrzonych w mieszadło propelerowe lub turbinkowe, przy zastosowaniu szybkości mieszania typowych dla tych mieszadeł.

Oczyszczanie otrzymanej w postaci perełek żywicy przez przemywanie wodą nie prowadzi do całkowitego usunięcia ubocznych produktów kondensacji, a przede wszystkim NaCl, który zamknięty jest wewnątrz perełek. Wodny wynałazek żywicy oczyszcza się przez mechaniczne rozcieranie perełek z wodą lub przez odsączenie NaCl i innych zanieczyszczeń z uprzednio pozbawionej wody roztworu żywicy w mieszaniu polarnych i niepolarnych rozpuszczalników.

Po zakończeniu kondensacji nadmiar alkali zobojętnia się rozcieńczonym kwasem, np. kwasem octowym. Perełki odsąca się od ługów poreakcyjnych na filtrze lub w wirówce i kilkakrotnie przemywa podgrzaną wodą. Powierzchniowo odmyte perełki żywicy rozpuszcza się w mało polarnym, nie mieszającym się z wodą rozpuszczalniku organicznym posiadającym temperaturę wrzenia nie wyższą jak 160°C, rozpuszczającym żywicę w temperaturze niższej od temperatury wrzenia i tworzącym z wodą heteroazeotrop. Jako rozpuszczalniki tego typu użyte mogą być węglowodory aromatyczne. Z roztworu (zawiesiny) usuwa się wodę przez oddestylowanie jej w postaci heteroazeotropu z częścią wprowadzonego rozpuszczalnika.

Do odwodnionego roztworu żywicy dodaje się polarny rozpuszczalnik, ażeby zapobiec wytrącaniu się żywicy przy oziębieniu roztworu. Jako rozpuszczalniki polarne stosuje się ketony, zwłaszcza aceton, metyloetyloketon, cykloheksanon, estry, zwłaszcza octan etylu, octan butylu, lub etery, zwłaszcza dioksan. Wytrącony osad NaCl wraz z innymi zanieczyszczeniami oddziela się od roztworu żywicy przez odsączenie lub odwirowanie. Z klarownego roztworu żywicy odpędza się rozpuszczalniki przez destylację. Pod koniec destylacji zmniejsza się ciśnienie w celu usunięcia resztek rozpuszczalnika. Wyodrębnianie żywicy w stanie czystym z produktów kondensacji opisanym sposobem pozwala na praktycznie całkowite usunięcie z żywicy NaCl i innych soli. Równo-

częśnie usunięte zostają inne zanieczyszczenia, a między innymi zanieczyszczenia nierozpuszczalne w wodzie, których nie można usunąć według znanego sposobu przez przemycanie wodą. Zanieczyszczenia te pochodzą mogą z technicznych surowców, z aparatury, lub też mogą być produktami ubocznych reakcji, jakim ulegać może koloid ochronny. Usunięcie tych zanieczyszczeń w jednej operacji z usunięciem soli stanowi szczególną dogodność wynalazku. Do wielu zastosowań lakierniczych żywica nie musi być wyodrębniana w stanie stałym (jako żywica 100%-owa) przez odpędzenie rozpuszczalników. Do dalszego przerobu na lakier stosowany może być bezpośrednio roztwór żywicy oczyszczony sposobem według wynalazku.

Przykład. Do kolby o pojemności 1,5 l zaopatrzanej we wkraplacz, chłodnicę zwrotną i mieszadło mechaniczne propelerowe wprowadza się 114 g (0,5 mola) dwuhydroksydwufenylpropanu (dianu) i 57,8 g (0,625 mola) epichlorohydryny. Substraty miesza się w temperaturze 45–50°C w ciągu 15–30 minut w celu otrzymania jednolitej dyspersji (bez grudek), a następnie wprowadza się roztwór 0,115 g soli sodowej karboksymetylocelulozy w 23 g wody, miesza w 50°C przez 10–15 minut i wprowadza 80 g wody.

Po dalszych 15 minutach mieszania w 45–50°C rozpoczyna się dozowanie 10% roztworu wodnego Na OH. 250 g 10% Na OH wprowadza się z wkraplacza równomiernie w ciągu 1 godziny przy ciągłym mieszaniu reagentów w 45–50°C. Po wprowadzeniu ługu masę reakcyjną podgrzewa się do 95°C i utrzymuje w tej temperaturze przez 2 godziny, nie przerywając intensywnego mieszania. Zawiesinę perełek zobojętnia się 20% kwasem octowym do pH 6–7 i ochładza się do temperatury 40°C. Perełki odsąca się od ługów poreakcyjnych i przemywa kilkakrotnie wodą o temperaturze 20–40°C. Wilgotne perełki rozpuszcza się w około 300 g toluenu w temperaturze około 100°C, a następnie całkowicie odpędza się z żywicy wodę przez oddestylowanie jej w postaci heteroazeotropu z toluenem. Do pozostałej w kolbie zawiesiny dodaje się 90 g toluenu i 50 g metyloetyloketonu i miesza pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia przez 20–30 minut. Zawartość kolby ochładza się do temperatury pokojowej, osad Na Cl i innych

zanieczyszczeń odsąca się, otrzymując klarowny roztwór żywicy.

Ekstrakt wodny roztworu żywicy otrzymany przez wyklócanie próbki roztworu z równą obojętnością wody destylowanej w temperaturze 60–70°C powinien mieć odczyn obojętny i nie powinien dawać zmętnienia po zalaniu 2%-owym roztworem wodnym Ag NO₃.

Z roztworu* żywicy odpędza się rozpuszczalniki pod normalnym a pod koniec pod zmniejszonym ciśnieniem. Resztki rozpuszczalników oddestylowują przy temperaturze w kolbie 135–140°C i ciśnieniu 50–60 mm Hg.

Otrzymuje się 130 g klarownej żywicy o brązowożółtym zabarwieniu. Charakterystyka żywicy: Zawartość grup epoksydowych 0,125 g — równoważnika/100 g; temperatura mięknięcia (metodą kuli i pierścienia) 92,5°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania i oczyszczania żywicy epoksydowych o temperaturze mięknięcia 50–160°C na drodze kondensacji dwuwodotlenowych fenoli z dwuchlorohydryną glicerynową, epichlorohydryną lub ich homologami, prowadzonej w środowisku wodnych roztworów alkali, znamienny tym, że do środowiska reakcji wprowadza się wodny roztwór polimeru działającego jako koloid ochronny i stosuje się szybkie mieszanie, przy czym otrzymuje się żywicę w postaci wodnej zawiesiny perełek, z których wyodrębnia się żywicę w stanie czystym, pozbawioną domieszek Na Cl i innych zanieczyszczeń przez rozcieranie perełek z wodą lub przez rozpuszczanie żywicy w postaci perełek w mieszaninie polarnych i niepolarnych rozpuszczalników, odpędzenie wody przez heteroazeotropową destylację, odsączenie wytrąconych soli i oddestylowanie rozpuszczalników.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako koloid ochronny stosuje się sól sodową karboksymetylocelulozy w ilości nie mniejszej niż 0,02 części wagowe na 100 części wagowych użytego do reakcji dwufenolu.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako koloid ochronny stosuje się polialkohol winylowy w ilości nie mniejszej niż

0,05 części wagowych na 100 części wagowych użytego do reakcji dwufenolu.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że do rozpuszczenia żywicy w perełkach i oddestylowania wody w postaci heteroazeotropu stosuje się węglowodory aromatyczne, zwłaszcza benzen, toluen, ksylen lub

ich mieszaniny oraz jako dodatek rozpuszczalniki polarne — ketony, zwłaszcza aceton, metyloetyloketon, cykloheksanon lub estry, zwłaszcza octan etylu, octan butylu albo etery, zwłaszcza dioksan.

Instytut Tworzyw Sztucznych

