

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

268 888

(21) PV 3526-88.R
(22) Přihlášeno 25 05 88

(40) Zveřejněno 14 08 89
(45) Vydáno 30 09 90

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 08 L 63/00

(75) .
Autor vynálezu

KLANČÍK LUDEK, POVRLY

(54) Způsob přípravy výšemolekulárních
epoxidových pryskyřic

(57) Řešení spadá do technologie výroby epoxidových pryskyřic a nalezne uplatnění při zvýšení technické a kvalitativní úrovně výroby. Je řešen technický problém výroby výšemolekulárních epoxidových pryskyřic na velkoobjemových reaktorech s cílem dosáhnout odstranění a potlačení tvorby gelovitých částic a nehomogenit hmoty. Podstatou řešení je provedení polyadice působením postupně přidávaných dávek dianu při teplotě nejvýše 220 °C, v molárním poměru epoxidové pryskyřice k dianu 1:0,15 až 0,85 tak, že na taveninu epoxidové pryskyřice se působí postupně přidávaným dianem, nejmenš ve dvou dávkách, přičemž nejvýše 60 % hmot. navážky dianu může být předloženo k epoxidové pryskyřici před zahájením polyadice.

Vynález se týká způsobu přípravy výšemolekulárních epoxidových pryskyřic polyadici dianu s epoxidovými pryskyřicemi.

Výšemolekulární epoxidové pryskyřice nalézají rozsáhlé použití v řadě průmyslových technologií, ať již jako lici pryskyřice, adheziva, sintrovací prášky pro nátěrové hmoty, tak i roztokové nátěrové hmoty pro ochranu kovů a podobně.

Na výšemolekulární epoxidové pryskyřice jsou kladeny vysoké kvalitativní požadavky, především na světlou barvu, homogenní složení a zejména na nepřítomnost gelových částic. Gelové částice jsou příčinou řady povrchových vad v nátěrových filmech a často příčinou nehomogenity filmu, způsobující snížení korozní odolnosti. Gelové částice vznikají při všech známých způsobech přípravy výšemolekulárních epoxidových pryskyřic polyadicičními technologiemi a odstraňují se pracnými a drahými separačními procesy s větší nebo menší účinností. Příčina vzniku gelovitých částic nebyla dosud jednoznačně objasněna a v dostupné literatuře o tomto problému není zpráv.

Po náročných a složitých experimentech jsme nyní našli, že příčina nebo jedna z hlavních příčin tvorby gelovitých částic je založena v nízké tepelné vodivosti taveniny pryskyřice, což způsobuje jednak místní nehomogenity hmotného složení, ale i vznik a existenci oblastí, ve kterých dochází k přehřívání hmoty a nežádoucí bodové polymeraci. Produktem jsou potom gelovité částice. Příčinou uvedených nehomogenit hmoty v konečném důsledku je reakční teplo polyadice, které se díky nízké tepelné vodivosti směsi obtížně odvádí z reakčního prostředí, zejména je-li výroba prováděna ve velkoobjemových reaktorech, kdy dochází k překračování optimální reakční teploty.

Snaha o zlepšení výměny hmoty a tepla zvýšenou intenzitou míchání nepřinesla výraznější efekt, vzhledem k průměrně vysoké viskozitě reakční hmoty.

Nyní bylo nalezeno řešení technického problému vzniku nehomogenit hmoty a gelových částic spočívající v regulaci reakčního tepla tím, že dián se k tavenině epoxidové pryskyřice přidává po částech, jejichž frekvence a velikost se řídí velikostí reakční nádoby a typem produktu, respektive celkovou hodnotou reakčního tepla. Způsob přípravy výšemolekulárních epoxidových pryskyřic polyadici dianu s epoxidovými pryskyřicemi o střední molekulové hmotnosti 340 až 740, popřípadě v přítomnosti katalyzátoru, při teplotě nejvýše 220 °C, v molárním poměru epoxidová pryskyřice : dián 1 : 0,15 až 0,85 podle vynálezu spočívá v tom, že na taveninu epoxidové pryskyřice se působí postupně přidávaným diánem, nejméně však ve dvou dávkách, přičemž nejvýše 60 % navážky dianu může být předložena k epoxidové pryskyřici před zahájením polyadice.

Způsob podle vynálezu se v technické praxi osvědčuje jednak při zvládnutí exotermní reakce při výrobě ve velkoobjemových reaktorech, jednak vyloučením vzniku obtížně filtrovatelných gelových částic, jednak lepší barvou i homogenitou kvality připravených výšemolekulárních epoxidových pryskyřic.

Příklad 1

Do výrobního reaktoru obsahu 5 m³ se předloží 3.485 kg Epoxy 15 o střední molekulové hmotnosti 385 a přidá se 500 kg dianu a 0,47 kg NaHCO₃ jako roztok v 10 l horké vody. Obsah reaktoru se vytápí na teplotu 180 až 190 °C a teplota se reguluje přichlazením. Po ustálení teplotního režimu přibližně po 1 až 2 h se přidá 700 kg dianu a polyadice se nechá při 180 až 190 °C probíhat asi 6 až 10 hodin. Konec polyadice se projevuje zastavením nárůstu teploty měknutí. Připravený produkt neobsahuje zjištěitelné množství gelovitých částic a má teplotu měknutí 95 °C při zkoušce prstenkulička a obsah epoxidových skupin 0,105 mol/100 g. Molární poměr epoxidové pryskyřice k dianu je 1 : 0,581.

Příklad 2

Do reaktoru o obsahu 5 m³ se předloží 3.500 kg nízkomolekulární dianové epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 342, o obsahu epoxidových skupin 0,585 mol/100 g, 300 kg dianu a 0,5 kg NaHCO₃ ve formě roztoku v horké vodě. Směs se vytvo-

pí na 180 až 190 °C nechá se odeznít exotermní vlna. Po ustálení teplotního režimu se přidá ke směsi 400 kg dianu a v polyadici se pokračuje po dobu 2 až 3 hodin, potom se vnese 350 kg dianu. Konec polyadice se indikuje zastavením nárůstu teploty měknutí. Produktem je výšemolekulární epoxidová pryskyřice o teplotě měknutí 65 °C, obsahu 0,220 mol/100 g epoxidových skupin, s viskozitou 40 % roztoku v butyldiglykolu 136 mPa.s/25 °C. V pryskyřici nebyly nalezeny gelovité částice. Molární poměr epoxidové pryskyřice k dianu je 1 : 0,447.

Příklad 3

Do reaktoru o obsahu 5m³ se naváží 4.100 kg epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 660 a obsahu 0,302 mol/100 g epoxidových skupin. Vyhřeje se na 160 až 170 °C a přidá se 500 kg dianu spolu s 2,70 kg NaHCO₃ jako nasycený roztok. Teplota se nechá vystoupit na 180 až 190 °C a na této úrovni se udržuje 1,5 až 2 hodiny, potom se přidá 615 kg dianu a reakční teplota se během 4 až 6 hodin zvyšuje na 210 až 220 °C. Konec polyadice se indikuje ustálením hodnoty teploty měknutí. Získaný produkt má teplotu měknutí 131 °C, obsah epoxidových skupin 0,030 mol/100 g a neobsahuje zjištěitelné množství gelovitých částic. Molární poměr epoxidové pryskyřice k dianu je 1 : 0,634.

Příklad 4

Do reaktoru o obsahu 5m³ se naváží 4.025 kg nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 385 a obsahu epoxidových skupin 0,520 mol/100 g a 475 kg dianu. Ke směsi se přidá 0,47 kg NaHCO₃ jako roztok v 10 l horké vody. Směs se vytopí na 180 až 190 °C a po ustálení teplotního režimu a odeznění exotermie se dováží 200 kg dianu a směs se nadále udržuje na 180 až 190 °C do ukončení polyadice. Produkt má teplotu měknutí 47 °C a obsah epoxidových skupin 0,301 mol/100 g, přičemž neobsahuje gelovité částice. Molární poměr epoxidové pryskyřice k dianu je 1 : 0,283.

Příklad 5

Do reaktoru o obsahu 5m³ se naváží 2.900 kg epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 476 a obsahu epoxidových skupin 0,420 mol/100 g, 400 kg dianu a 2,7 kg NaHCO₃. Směs se vytopí na 180 až 190 °C a po ustálení teplotního režimu a odeznění exotermní reakce se přidá 700 g dianu a reakční teplota se během 3 až 4 hodin zvyšuje na 210 až 220 °C. Konec polyadice se indikuje ustálením hodnoty teploty měknutí. Získaný produkt má teplotu měknutí 130 °C, obsah epoxidových skupin 0,030 mol/100 g a neobsahuje zjištěitelné množství gelovitých částic. Molární poměr epoxidové pryskyřice k dianu je 1 : 0,79.

Příklad 6

Do reaktoru o obsahu 5m³ se naváží 3.800 kg epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 380 a obsahu epoxidových skupin 0,525 mol/100 g a 400 kg dianu. Směs se vytopí na 180 až 190 °C a nechá se odeznít exotermní reakce. Po ustálení teplotního režimu se přidá 500 kg dianu a směs se nadále udržuje na 180 až 190 °C do ukončení polyadice, která se indikuje zastavením nárůstu teploty měknutí. Produktem je výšemolekulární epoxidová pryskyřice o teplotě měknutí 65 °C, obsahu 0,225 mol/100 g epoxidových skupin a viskozitou 40 % roztoku v butyldiglykolu 130 mPa.s/25 °C. V pryskyřici nebyly nalezeny gelovité částice. Molární poměr epoxidové pryskyřice k dianu je 1 : 0,79.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy výšemolekulárních epoxidových pryskyřic polyadicí dianu s epoxidovými pryskyřicemi o střední molekulové hmotnosti 340 až 740, popřípadě v přítomnosti katalyzátoru, při teplotě nejvýše 220 °C, v molárním poměru epoxidová pryskyřice k dianu 1 : 0,15 až 0,25, vyznačující se tím, že na taveninu epoxidové pryskyřice se působí postupně přidávaným dianem, nejméně však ve dvou dávkách, přičemž nejvýše 60 % hmot. návážky dianu může být předloženo k epoxidové pryskyřici před zahájením polyadice.