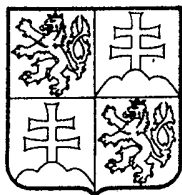


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

271 381

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 08 G 18/58

(21) PV 5968-88.H
(22) Přihlášeno 06 09 88

(40) Zveřejněno 12 02 90
(45) Vydáno 12 08 91

(75) Autor vynálezu NOVÁK JIŘÍ ing. CSc., ÚSTÍ NAD LABEM,
KRUDENEC LADISLAV ing., LIBOUCHEC,
SNIRCH JOSEF ing.,
RAJDL JOSEF, ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Urychlovač reakce epoxidových skupin s alifatickými polyaminy epoxidových pryskyřic

(57) Řešení se týká oboru epoxidových pryskyřic a jejich surovin. Řeší technický problém využití obtížného odpadu, který vzniká při nestandardních podmínkách kontinuální kondenzace acetonu s přebytkem fenolu nebo tvořících při rafinaci dianu rafinační zbytek jako urychlovače reakce epoxidových skupin s alifatickými polyaminy epoxidových pryskyřic vnášený do reaktivní epoxidové kompozice ve formě roztoku směsi v modifikované diánové epoxidové pryskyřici o střední molekulové hmotnosti 440 až 750 modifikované reaktivními a/nebo nereaktivními rozpouštědly a nebo ve formě roztoku směsi v těchto rozpouštědlech.

Vynález se týká použití směsi mono-, di- a trifenolů, která vzniká při nestandardních podmínkách kontinuální kondenzace acetonu s molárním přebytkem fenolu nebo tvoří při rafinaci dianu rafinační zbytek, jako urychlovače reakce epoxidových skupin s alifatickými polyaminy epoxidových pryskyřic, vnášený do systému prostřednictvím modifikátoru nebo samotným modifikátorem.

Při kontinuální kondenzaci acetonu s fenolem za molárního poměru 1 : 6 až 10 při katalytickém účinku katexu má na průběh výroby vliv reakční teplota, molární poměr, průtok reakční směsi reaktorem a stáří katalyzátoru. Kapalný produkt je termostabilní a citlivý na přítomnost kyslíku. Při zahajování výroby po technologických i netechnologických přerušeniích bývají první podíly tmavěji zbarvené a chemicky nejednotné. Uvažuje se o přítomnosti až 30 vedlejších látek, produktů vedlejších reakcí, např. izomery dianu, tříjaderný fenolický derivát BPX, izopropenylfenol a jeho dimer, monofunkční kodimer, izopropylfenol, kondenzační produkty kresolu a acetonu, pryskyřičné fenolické polykondenzáty aj. Pokud se dian používá při výrobě epoxidových pryskyřic nebo polykarbonátů, je třeba tyto látky odstranit, protože zhoršují kvalitu vyrobených epoxidů i polykarbonátů. Dosud nejsou vypracovány analytické postupy ke zjištění plného složení kondenzátů a není znám mechanismus všech proběhlých reakcí. Kondenzát nemá vždy stejné složení. Obvykle se stává odpadem a ekologickým problémem.

Rafinace dianu je obvykle krystalizací dianu z různých rozpouštědlových systémů nebo krystalizací aduktu dian-fenol či vysokovakuovou destilací. V rafinačních zbytcích se koncentrují látky nežádoucí v dianu pro přípravu epoxidových pryskyřic. Podle stávajícího stavu techniky nalézají rafinační zbytky jen malé uplatnění jako surovina pro výrobu izopropenylfenolu. V převážné míře se likvidují spalováním, protože jiné efektivnější využití není známo. Kondenzace s epichlorhydrinem na epoxidové pryskyřice vede k obtížně reprodukovatelným a vysokoviskózním pryskyřicím tmavého zbarvení.

Nyní jsme zjistili, že diskutovaná směs fenolů o obsahu fenolických hydroxylových skupin 0,70 až 0,93 mol/100 g, s výhodou 0,85 až 0,87 mol/100 g, odpadajících při nestandardních podmínkách kontinuální kondenzace acetonu s přebytkem fenolu nebo tvořících při rafinaci dianu rafinační zbytek, se dobře rozpouští v epoxidových pryskyřicích o střední molekulové hmotnosti 440 až 750, modifikovaných reaktivními a/nebo nereaktivními rozpouštědly epoxidových pryskyřic a urychluje reakci epoxidových skupin s alifatickými polyaminy, jejich adukty i modifikáty. To umožňuje použít směsi mono-, di- a trifenolů jako urychlovače reakce epoxidových skupin s alifatickými polyaminy epoxidových pryskyřic vnášený do systému prostřednictvím modifikátoru nebo samotným modifikátorem.

Diskutované směsi tvoří polotuhou až tuhou pryskyřičnatou hmotu páchnoucí po fenolu, jejíž bod měknutí bývá 30 až 60 °C (metodou prsten-koule). Obsah fenolických látek bývá 90 až 99 % hmot. Obsahuje asi 30 látek fenolického charakteru. Převažuje p,p'-izomer dianu (asi 50 až 90 %), o,p'- a o,o'-izomery dianu (asi 1 až 15 %) a dále řada vedlejších produktů, jako jsou např. kodimer, BPX, fenol, kresol, izopropylfenol, izopropenylfenol a jeho dimer. S výhodou se zpracovává jako tavenina, rozpuštěná za míchání v epoxidových pryskyřicích nemodifikovaných i modifikovaných, v modifikátorech nebo alifatických polyaminech a jejich aduktech i modifikátorech.

Reaktivními a nereaktivními modifikátory bývají alifatické epoxidové pryskyřice a glycidyletery, glycidylestery, glycidylaminy i glycidylsulfony, estery nenasycených karboxylových kyselin, jako jsou maleáty a akryláty, ftaláty, polyglykoly, xylene, benzylalkohol, styren a podobně.

Jako alifatické polyaminy, jejichž reakce s epoxidovou skupinou je urychlována, lze jmenovat diethylentriamin, triethylentetramin, tetraetylenpentamin, dipropylenetriamin, trimetylhexametylendiamin, jejich adukty, například s allylglycidyleterem a modifikáty. Po-

užívají se v množství odpovídajícím 90 až 150 % teorie vůči obsahu epoxidových skupin. V případě použití esterů alfa, beta- nenasycených karboxylových kyselin jako vnitřních plastifikátorů je nutné množství aminu zvýšit o podíl odpovídající obsahu dvojných vazeb.

Příklad 1

Směs fenolů měla přibližně složení v % hmot.: fenol 1, p-p'-dian 87, o,p'-dian 3, BPX 2, dimery izopropenylfenolu 6 a součet izopropyl- a izopropenyl- fenolů 1, obsah fenolických skupin 0,169 mol/100 g.

V následující tabulce je porovnáván vliv množství směsi fenolů (M) v pryskyřici na viskozitu (V) epoxidové pryskyřice (80 % hmot. dianové epoxidové pryskyřice o střední molekulární hmotnosti 519 + 20 % hmot. dibutylmaleátu) na reakční rychlost (R) s ekvimolárním množstvím diethylentriaminu (vůči epoxidovým skupinám v pryskyřici i dvojným vazbám v maleátu) vyjádřené jako zvýšení teploty 170 g reaktivní epoxidové kompozice po zahájení homogenizace, relativní doba gelace zkušebních těles pro tahovou zkoušku (G), hodnoty meze pevnosti v tahu (T) a tažnost (t) při 23 °C po 28 dnech volného uložení v laboratoři a na hodnoty T_4 , t_4 po termooxidačním stárnutí 4 dny při 125 °C, včetně hmotnostního úbytku (u_4) v % :

M % hmot.	V mPa.s/25 °C	R °C/min	G	T MPa	t %	T_4 MPa	t_4 %	u_4 % hmot.
0	1 500	16/5	1	40	11	28	6	6,05
5	2 600	17/3	0,6	42	10	26	5	6,32
10	3 550	15/2	0,3	41	8	22	4	6,61

Příklad 2

Směs fenolů měla přibližně složení v % hmot. : fenol 0,1, p,p'-dian 76, o,p'-dian 10, BPX 5, dimery izopropenyl fenolu 6 a součet izopropyl a izopropenyl - fenolů 3, obsah fenolických skupin 0,864 mol/100 g.

Ve 120 g 80%ního roztoku epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 579 v dibutylftalátu se rozpustí 4,4 g směsi fenolů a potom se přidá 44,4 g diethylentriaminu. Při teplotě 23 °C se reaktivní epoxidová kompozice zhomogenizuje. Po uplynutí 15 minut od začátku homogenizace je teplota kompozice 32 °C. Při provedení bez přítomnosti směsi fenolů je teplota jen 30 °C. Po 28 dnech byla zjištěna mez pevnosti v tahu 3 MPa a tažnost 92 %, resp. 5 MPa a 73 %.

Příklad 3

Směs fenolů měla přibližně složení ve hmot. % : fenol 4, p,p'-dian 78, o,p'-dian 5, BPX 3, dimery izopropenylfenolu 7 a součet izopropyl a izopropenyl-fenolů 3, obsah fenolických skupin 0,869 mol/100 g.

Ve 20 g dibutylftalátu se rozpustí 5 g směsi fenolů. Potom se přidá 76 g dianové epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 519. Při teplotě 23 °C se reaktivní epoxidová kompozice zhomogenizuje. Po uplynutí 3 minut od začátku homogenizování je teplota kompozice 41 °C. Po uplynutí 28 dnů byla zjištěna mez pevnosti v tahu 46 MPa a tažnost 8 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Použití směsi mono-, di- a trifenolů o obsahu fenolických hydroxylových skupin 0,70 až 0,93 mol/100 g, s výhodou 0,85 až 0,87 mol/100 g, odpadajících při nestandardních podmínkách kontinuální kondenzace acetonu přebytkem fenolu nebo tvořících při rafinaci dianu rafinační zbytek jako urychlovače reakce epoxidových skupin s alifatickými polyaminy epoxidových pryskyřic, vnášený do reaktivní epoxidové kompozice ve formě roztoku směsi v modifikované diánové epoxidové pryskyřici o střední molekulové hmotnosti 440 až 750, modifikované reaktivními a/nebo nereaktivními rozpouštědly, a nebo ve formě roztoku směsi v těchto rozpouštědlech.