



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233 282

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 30 09 83
(21) (PV 7173-83)

(51) Int. Cl.³ C 08 G 59/02

(40) Zveřejněno 14 05 84
(45) Vydáno 01 04 87

(75)

Autor vynálezu

WIESNER IVO ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob zušlechťování nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic

Vynález se týká oboru syntetických pryskyřic. Je řešen technický problém přípravy epoxidových pryskyřic s nízkým obsahem zmýdelnitelného chloru, spočívající v tom, že na epoxidovou pryskyřici nebo její roztok v inertním prostředí se působí etanolickým roztokem KOH při 10 až 60 °C.

Vynález se týká způsobu zušlechťování epoxidových pryskyřic snížením obsahu zmýdelnitelného chloru.

Běžné typy nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic obsahují obvykle 0,3- 0,7 % zmýdelnitelného chloru, převážně ve formě chlorhydrineterických skupin. V řadě oborů moderní techniky jsou používány epoxidové pryskyřice, přičemž produkty vznikající degradací chlorhydrineterických skupin během stárnutí, způsobují nežádoucí efekty (koroze, snižování elektrických parametrů aj.). Především je požadováno aby používané epoxidové pryskyřice obsahovaly méně jak 0,1% zmýdelnitelného chloru. Podle známého stavu techniky však této hranice při známých výrobních postupech epoxidových pryskyřic nelze dosáhnout, aniž se zhorší ostatní parametry, jako je obsah epoxidových skupin, viskozita a podobně. Problém se proto řeší molekulární destilací epoxidových pryskyřic a dodatečnou rafinací destilátu. Tento postup je technicky účinný ale energeticky náročný a drahý.

Nyní jsme našli způsob snížení zmýdelnitelného chloru v epoxidových pryskyřicích, který dovoluje jejich podstatné zušlechtění. Způsob podle vynálezu spočívá v tom, že na nízkomolekulární epoxidové pryskyřice nebo jejich 20-80% roztoky v inertních rozpouštědlech se působí 5-25% roztoky

KOH v 80-100% etanolu při teplotě 10-60°C, v množství 98-105% KOH teoreticky nezbytného k odštěpení chlorhydrinových skupin, načež se dle potřeby přebytný KOH neutralizuje, reakční směs se promývá vodou a oddělená organická fáze se zbaví těkavých složek. Způsobem podle vynálezu se běžně dosahuje obsahu zmýdelnitelného chloru pod hranicí 0,15%, aniž v podstatné míře klesá obsah epoxidových skupin nebo roste viskozita. Způsobem podle vynálezu lze provádět zušlechťování nejen klasických diánových epoxidových pryskyřic ale i bromepoxidových pryskyřic, novolakových epoxidů, epoxidových pryskyřic na bázi bisfenolu F a dalších.

Příklad 1

Do sulfurační baňky, vybavené kotvovým míchadlem, teploměrem, zpětným chladičem a kapačkou se předloží 600g toluenu a 400g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice obsahující 0,4844 mol/100g epoxidových skupin a 1,47% chloru. Pryskyřice má viskozitu 22,089 mPa.s/25°C. Homogenní roztok se vytemperuje na 30°C a během 60 minut se přikapává za míchání 46,6g (100% teorie) 20% roztoku KOH v 96% etanolu. Po skončení příkapu se reakční směs nechá 20 minut doreagovat načež se přidá 100g neutrální destilované vody a promývá se 10 minut při 80°C. Po separaci se vodná fáze oddělí a promývání se opakuje. Toluénová vrstva se oddělí, odvodní azeotropickou destilací, filtruje od mechanických nečistot a čirý filtrát se zbaví těkavých složek destilací při 3-26 kPa. Získá se epoxidová pryskyřice o viskozitě 12,560 mPa.s/25°C, sušině 99,9%, obsahující 0,5295 mol/100g epoxidových skupin a 0,022% zmýdelnitelného chloru.

Příklad 2

Do aparatury popsané v příkladu 1 se předloží 100g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice, obsahující 0,5205 mol/100g epoxidových skupin a 1,92% chloru, při viskozitě 15,670 mPa.s/25°C. Pryskyřice se vyhřeje na 60°C a během

4 hodin se za míchání přikape 595g (98% teorie) 5% roztoku KOH ve 100% etanolu. Po ukončení příkapu se reakční směs nechá 30 minut doreagovat, načež se mísí s 1 000g neutrální vody, dle potřeby neutralizuje 5% roztokem NaH_2PO_4 nebo NaHSO_4 na pH 6,5-7 a pere se při 95-98°C. Po separaci se vodná fáze oddělí a praní se opakuje. Vypraná pryskyřice se suší při 120-125°C a tlaku 1,33 kPa, načež se filtrací oddělí mechanické nečistoty. Produkt má viskozitu 8.920 mPa.s/25°C, sušinu 99,9%, obsahuje 0,5632 mol/100g epoxidových skupin a 0,11% zmýdelnitelného chloru.

Příklad 3

Do aparatury popsané v příkladu 1 se předloží 800g toluenu a 200 g novolakového epoxidu, připraveného glycidylací fenolformaldehydového novolaku o střední funkčnosti 2,4. Novolakový epoxid obsahuje 0,4835 mol/100g epoxidových skupin, má sušinu 98,9% a obsahuje 2,51% zmýdelnitelného chloru. Homogenní roztok se vytemperuje na 10-12°C a naráz se vpustí za míchání 31,6g 25% roztoku KOH v 80% etanolu. Reakční směs se nechá reagovat 120 minut, načež se dále postupuje podle údajů v příkladě 1. Produktem je novolakový epoxid obsahující 0,5532 mol/100g epoxidových skupin a 0,08% zmýdelnitelného chloru, při sušině 99,8%.

Příklad 4

Do aparatury popsané v příkladě 1 se předloží 200g metylizobutylketonu, 700g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 375 a obsahu 0,72% zmýdelnitelného chloru, 100g krezolnovolakového epoxidu o střední funkčnosti 2,71 s obsahem 1,51% zmýdelnitelného chloru. Homogenní směs se vytemperuje na 40-42°C a během 60 minut se přikapává 10g (105% teorie) 10% roztoku KOH v 96% etanolu. Po skončení příkapu se reakční směs nechá 30 minut doreagovat, načež se dále postupuje podle příkladu 1.

Produktem je nízkomolekulární epoxidová pryskyřice o viskozitě 16.700 mPa.s/25°C, obsahu epoxidových skupin 0,5333 mol/100g, střední funkčnosti 2,09 a obsahu zmýdelnitelného ohloru 0,031%.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

233 282

Způsob zušlechťování nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic, vyznačený tím, že se na epoxidové pryskyřice nebo jejich 20 až 80% roztoky v inertních rozpouštědlech působí 5 až 25% roztoky hydroxidu draselného v 80 až 100% etanolu, při teplotě 10 až 60°C, v množství 98 až 105% teorie, vztaženo na obsah zmýdelnitelného chloru, načež se dle potřeby nezreagovaný KOH neutralizuje, reakční směs se promývá vodou a oddělená organická fáze se zbaví těkavých složek.