

ČESKOSLOVENSKÁ  
SOCIALISTICKÁ  
REPUBLIKA  
[19]



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

[22] Přihlášeno 10 07 81  
[21] (PV 6667-81)

[40] Zveřejněno 25 06 82

[45] Vydáno 15 10 85

**219838**  
(11) (B1)

[51] Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 59/04

[75]

Autor vynálezu

WIESNER IVO ing., KROUPA JIŘÍ dipl. tech., JEŘÁBEK OLDŘICH ing.,  
ÚSTÍ nad Labem

## [54] Nízkomolekulární epoxidová pryskyřice

1

2

Předmětem vynálezu je nízkomolekulární epoxidová pryskyřice s upravenou distribuční křivkou molekulových hmotností, připravená extraktivní frakcionací běžných typů nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic s přirozenou distribuční křivkou molekulových hmotností, působením parafinických nebo cyklanických uhlovodíků. Extraktivní frakcionací se odstraní mérhomology 909 a vyšší, včetně většiny nečistot ovlivňujících barvu, nasákavost vodou atd. Pryskyřice má nízkou krystalizační tendenci.

Předmětem vynálezu je nízkomolekulární epoxidová pryskyřice s upravenou křivkou distribuce molekulových hmotností pomocí extraktivní frakcionace.

Nízkomolekulární epoxidové pryskyřice připravené známými postupy kondenzací dianu s epichlorhydrinem v alkalickém prostředí, mají typické distribuční křivky molekulárních hmotností. Tyto distribuční křivky v podstatě charakterizují složení epoxidu a jednotlivé úpravy kondenzační technologie je prakticky neovlivňují, pokud se nemění molární poměr epichlorhydrinu ku dianu. Distribuční křivky molekulárních hmotností nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic jsou výsledkem chemismu a mechanismu tvorby epoxidu, cestou složitěho souboru dílčích následných, vesměs konkurenčních reakcí. Obecný tvar distribuční křivky epoxidové pryskyřice je

$$P_n = P'_n \cdot e^{-K_1 n}$$

kde  $P_n$  udává koncentraci  $n$ -tého mérhomologu v mol/100 g;  $P'_n$  je frekvenční faktor a v podstatě udává obsah prvního mérhomologu dianbisglycidyléteru v mol/100 g a  $K_1$  je distribuční konstanta (nebo také konstanta disperzity). Nízkomolekulární epoxidová pryskyřice obsahuje vedle dianbisglycidyléteru (dále jen DBGE), ještě další tři až čtyři mérhomology v poměrně vysokých koncentracích. Tyto mérhomology jsou v řadě případů velmi obtížnými a nežádoucími složkami, protože závažným způsobem ovlivňují jednak viskozitu vlastního epoxidu, jednak zpracovatelské parametry a viskozitní index kompozice epoxidu s vytvrzující složkou. V tomto smyslu jsou vysloveně nežádoucí mérhomology  $n_2$  (mol. hmot. 909),  $n_3$  (mol. hmot. 1193) a  $n_4$  (mol. hmot. 1477). Ideálním způsobem řešení technického problému je odstranění nežádoucích vyšších mérhomologů cestou molekulární destilace původní nízkomolekulární epoxidové pryskyřice. Molekulární destilací se získá produkt tvořený převážně DBGE s menším množstvím relativně těkavých nečistot, obsahujících v molekule alfa-glykolové a chlorhydrinové skupiny, které vznikly vedlejšími reakcemi v průběhu kondenzace epichlorhydrinu s dianem. Rovněž tyto nečistoty jsou nežádoucí a je nutno je obtížným způsobem odstraňovat například extraktivní rafinací krystalického destilátu, za cenu ztráty až 10 % DBGE. Touto cestou získaný dostatečně čistý DBGE je krystalická látka, která při teplotách pod teplotou tání během 10 až 30 minut vykristalizuje. Tato okolnost mnohdy značně komplikuje její zpracování a zejména vytvrzování při teplotách kolem 25 °C a nižších. Jiný způsob získání DBGE spočívá v krystalizaci nízkomolekulární epoxidové pryskyřice ze směsi metyletylketon-metanol při teplotách kolem -20 °C. Nehledě na vyso-

kou toxicitu používaného metanolu, je to metoda značně náročná na spotřebu energie a poskytuje nízkou výtěžnost žádaného produktu, při poměrně velmi nízké produktivitě. Jiné způsoby získání nízkoviskózní epoxidové pryskyřice nebyly zatím popsány v dostupné literatuře.

Nyní bylo nalezeno, že uvedené obtíže stávajícího stavu techniky odstraňuje nízkomolekulární pryskyřice podle vynálezu charakterizovaná upravenou distribuční křivkou molekulových hmotností o střední molekulové hmotnosti 350 až 370, obsahem epoxidových skupin 0,540 až 0,575 mol/100 g, hodnotou frekvenčního faktoru  $P'_n$

0,259 až 0,280 a hodnotou distribuční konstanty  $K_1$  2,310 až 2,550.

Pryskyřice podle vynálezu je připravitelná účinkem parafinických nebo cyklických uhlovodíků, či jejich směsí, na nízkomolekulární epoxidovou pryskyřici s přirozeným tvarem distribuční křivky, jejichž střední molekulová hmotnost je nejvýše 400 a obsah epoxidových skupin nejméně 0,500 mol/100 g. Působením parafinických, cyklických nebo směsných uhlovodíků na nízkomolekulární epoxidovou pryskyřici při teplotě 40 až 120 °C a hmotnostním poměru epoxid : uhlovodík = 1 : 1 až 10. Viskozita epoxidové pryskyřice podle vynálezu se pohybuje mezi 5000 až 7500 mPa.s/25 °C. Obsahuje pouze malé množství mérhomologu  $n_1$  (mol. hmotnost 625), který úroveň viskozity ovlivňuje nepatrně, avšak zabraňuje nežádoucí krystalizaci DBGE, který tvoří podstatu pryskyřice podle vynálezu. Další výhodou pryskyřice je, že obsahuje jen malé množství polárních nečistot, jako jsou složky obsahující alfa-glykolové a chlorhydrinové skupiny.

K přípravě pryskyřice podle vynálezu se používají parafinické uhlovodíky normální i izomerní, zejména hexany, heptany, oktany, technické frakce parafinických a izoparafinických benzinů s intervalem teploty varu 60 až 150 °C, dále cyklohexan, metylcyklohexan, technické frakce cyklických benzinů s intervalem teploty varu 80 až 150 °C, produkty hydrogenace alkylaromátů a podobně. Některé z benzinů, zejména cyklické benziny mají až 50 hm. % parafinických uhlovodíků, závisle na původu a zpracování.

Epoxidová pryskyřice s upravenou distribuční křivkou molekulových hmotností se připravuje tak, že na epoxidovou pryskyřici s přirozenou distribuční křivkou se působí parafinickým nebo cyklickým uhlovodíkem, či jejich směsí, při teplotách pod teplotou varu, resp. pod hodnotou střední teploty bodu varu (u směsí), nebo pod hodnotou teploty varu azeotropické směsi. Působení probíhá za intenzivního míchání. DBGE a mérhomolog zůstávají převážně v horní lehčí vrstvě, kdežto vyšší mérhomology a nežádoucí nečistoty včetně částí DBGE a

zbytku mérhomologu  $n_1$ , přecházejí do oddělené spodní fáze. Pryskyřice podle vynálezu se získá tak, že oddělená horní fáze se zbaví destilací uhlovodíku, podle potřeby za sníženého tlaku. Při průmyslovém provedení se obvykle postupuje tak, že do reaktoru se předloží výchozí nízkomolekulární epoxidová pryskyřice, podle potřeby se vytemperuje na žádanou teplotu pod teplotou varu uhlovodíku, načež za míchání se vpouští navážka uhlovodíku. Lze však postupovat i tak, že se předloží uhlovodík a za míchání se přikapává přehřátá epoxidová pryskyřice s přirozenou distribuční křivkou.

Vychází se z nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic s přirozenou distribuční křivkou molekulových hmotností, připravenou alkalickou kondenzací dianu a přebytkem epichlorhydrinu. Pryskyřici podle vynálezu lze připravit pouze z takové původní nízkomolekulární epoxidové pryskyřice, jejíž střední molekulová hmotnost je nejvýše 400 a obsah epoxidových skupin nejméně 0,500 mol/100 g. Z výšemolekulárních pryskyřic nelze získat epoxidovou pryskyřici s uspokojivou kvalitou ve vyhovujícím výtěžku.

#### Příklad 1

Do sulfurační baňky objemu 1500 ml, vybavené účinným rychloběžným míchadlem, teploměrem, zpětným chladičem a kapačkou, se předloží 154 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice s obsahem 0,515 mol/100 g epoxidových skupin (stř. molekulová hmotnost 388). Pryskyřice se vytemperuje na 60 °C a během 30 minut se rovnoměrně přikapává 100 g cyklohexanu. Teplota se udržuje 15 minut na 60 °C, načež se ponechá v klidu směs 15 minut separovat. Odsaje se horní fáze a ponechá ochlazená na 20 až 25 °C separovat. Oddělí se vyloučená spodní fáze a destilací zbaví strženého cyklohexanu. Získá se 75 g epoxidové pryskyřice s upravenou distribuční křivkou molekulových hmotností, obsahující 0,544 mol/100 g epoxidových skupin, o viskozitě 6780 mPa . s/25. Frekvenční faktor má hodnotu 0,263 mol/100 g a  $K_1$  je 2,351.

#### Příklad 2

Do aparatury popsané v příkladu 1 se předloží 850 g parafinického benzínu s intervalem teploty varu 80 až 120 °C a vytemperuje se na 80 °C. Během 30 minut se rovnoměrně přikapává, za intenzivního míchání, 220 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice s přirozenou disperzitou molekulových hmotností, s obsahem 0,538 mol/100 g epoxidových skupin a střední molekulovou hmotností 372. Směs se intenzivně míchá 15 minut při 80 °C, načež se nechá 15 minut v klidu. Odsaje se horní fáze a za míchání ochladí na 10 až 15 °C. Po separaci se oddělí spodní fáze, která se za sníženého tlaku zbaví stržených uhlovodíků. Získá se 125 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 350 a obsahu 0,572 mol/100 g epoxidových skupin. Hodnota frekvenčního faktoru je 0,277 mol/100 g a  $K_1$  je 2,521. Viskozita produktu je 5200 mPa . s/25 °C.

#### Příklad 3

Do aparatury popsané v příkladu 1, se předloží 500 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice s přirozenou distribucí molekulových hmotností, jejíž střední molekulová hmotnost je 399 a obsah epoxidových skupin je 0,5008 mol/100 g. Pryskyřice se vytemperuje na 120 °C a za míchání se rovnoměrně přikapává 600 g technického benzínu frakce 120 až 150 °C, obsahující vedle parafinů a izoparafinů, přibližně 18 hmot. % alkylcyklanů. Směs se udržuje při 120 °C po dobu 30 minut, načež se vypojí míchání a nechá proběhnout separace. Oddělí se horní fáze a dále zpracuje postupem popsaným v příkladu 1. Produktem je 180 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 370 a obsahu 0,541 mol/100 g epoxidových skupin. Hodnota frekvenčního faktoru činí 0,261 mol/100 g a  $K_1$  je 2,325. Viskozita pryskyřice je 6980 mPa . s/25 °C.

#### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Nízkomolekulární epoxidová pryskyřice vyznačená upravenou distribuční křivkou molekulových hmotností o střední molekulové hmotnosti 350 až 370, obsahem epoxidových skupin 0,540 až 0,575 mol/100 g,

hodnotou frekvenčního faktoru  $P'_n$  2,310 až 2,550 a hodnotou distribuční konstanty  $K_1$  2,310 až 2,550.