



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

207118
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 G 59/04

(22) Přihlášeno 14 12 79
(21) (PV 8799-79)

(40) Zveřejněno 15 09 80

(45) Vydáno 15 08 83

(75)
Autor vynálezu

WIESNER IVO ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob přípravy epoxidových pryskyřic

Vynález se týká způsobu přípravy epoxidových pryskyřic polyadící dianu s diepoxidy.

Jednou z často používaných technologií výroby epoxidových pryskyřic je polyadice diepoxidů s dianem, katalyzovaná nejčastěji bazickými sloučeninami, solemi alkalických kovů, kvarterními amoniovými nebo fosfoniovými sloučeninami, sulfoniovými sloučeninami, betainy apod. Jako diepoxidů se nejčastěji používá bis-(glycidyleter) dianu nebo nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti nejvýše 1100. Druhou reakční složkou je dian, který se používá výhradně v pevné formě. Doprava dianu k reaktoru, manipulace s pytlí a obtěžování obsluhy toxickým dianovým prachem, představují v současné době velmi závažné problémy. Dian je nutno z výrobní linky odebírat do peletizátoru a pelety (šupiny, kuličky apod.) na balicím stroji plnit do pytlů. Pytle je nutno několikrát překládat a to i při použití maxima dopravní techniky. Pro velkovýrobu epoxidových pryskyřic není pevná forma dianu nejvhodnějším řešením a pneumatická doprava jemně rozemletého dianu je investičně náročná. Snaha o usnadnění manipulace s dianem, úsporu pracovních sil a energií a v neposlední řadě i snaha o zlepšení a ozdravení pracovního prostředí, vedly k požadavku používání dianu ve formě snadno

schopné dopravy a dávkování do reaktoru. V úvahu připadá v podstatě použití a doprava taveniny dianu nebo roztoků dianu v inertních rozpouštědlech. Tepelná termolabilita dianu při teplotách nad 130 °C, zejména nad jeho bodem tání, prakticky vylučuje možnost dopravy taveniny dianu. Používání roztoků dianu v rozpouštědlech naráží na několik problémů. Především je to nízká nebo nepostačující rozpustnost dianu v používaných aromátech nebo směsích aromátů s alkoholy či ketony. Použití účinnějších rozpouštědel (ketony, monoalkyleterglykoly apod.) poskytujících dostatečně koncentrované roztoky dianu, však naráží na vážné problémy vyvolané vedlejšími reakcemi těchto rozpouštědel s reakčními složkami během polyadice. Mimoto jsou tyto druhy rozpouštědel obtížně dostupné, drahé a obtížné se z reakční směsi odstraňují. Jiná cesta řešení tohoto technického problému není zatím známa.

Nyní bylo zjištěno, že epoxidové pryskyřice lze úspěšně připravovat podle tohoto vynálezu polyadící diepoxidů s kapalným polyhydrátem dianu, který se získá oddělením spodní kapalně fáze z emulze, existující v jedné z fázových oblastí systému dian-voda. Pro technické cíle však připadá k použití pouze oblast vymezená teplotou 99 až 140 °C a koncentrací dianu 72 až 81,8 % hm. Teoreticky

lze udržovat emulzi i při teplotě nad 140 °C, ale vzhledem ke značné termolabilitě dianu a rostoucím tepelným ztrátám to není účelné.

Způsob podle vynálezu spočívá v tom, že se předebrátá tavenina diepoxidu za míchání smísí s kapalným polyhydrátem dianu o teplotě 99 až 140 °C a známém obsahu dianu, přidá se 0,05 až 5 % hm. katalyzátoru a případně i potřebné množství rozpouštědla k vytvoření azeotropické směsi, načež se zvýší teplota na 120 až 220 °C a nechá se proběhnout polyadice za současného oddestilování uvolněné vody. Reakce se katalyzuje známými katalyzátory, zejména sloučeninami alkalických kovů, jako jsou uhličitany, hydroxidy, fosforečnany, octany, chloridy lithia, sodíku nebo draslíku, terciální aminy, betainy, kvarterní ammoniové nebo sulfoniové sloučeniny apod. V některých případech je účelné použití inertních rozpouštědel, nejčastěji toluenu, xylenu či etylbenzenu. V takových případech se uvolněná voda odstraňuje z reakční směsi binární nebo binární azeotropickou destilací. Při teplotě 120 až 220 °C probíhá polyadice 1 až 16 hodin. Polyadici lze provádět i při teplotách nad 220 °C, ale vzhledem ke vzniku značného množství polymerních gelovitých částic a zhoršování barvy produktu, nejsou vyšší teploty účelné. Při teplotách pod 120 °C je již rychlost polyadice poměrně pomalá.

Obsah dianu v kapalném polyhydrátu se zjišťuje měřením dielektrické konstanty a pomocí kalibračních grafů, stanovením vody podle Fischera nebo azeotropickou destilací s xylemem.

Výhodou způsobu podle vynálezu je odstranění většiny potíží plynoucích z přípravy, dopravy a používání pevné formy dianu. Výrazně se sníží nutnost vynaložení těžké fyzické práce, zjednoduší se manipulace, šetří se materiál (snížení ztrát rozprachem) a obaly. Zanedbatelné není ani zlepšení pracovního prostředí při nasazování, vyloučením možnosti úniku toxického dianového prachu.

Na přiloženém výkresu je znázorněn fázový diagram systému dian-voda, kde **A** je oblast existence dvou kapalných nemísitelných fází, z nichž lehčí fáze f_1 je vodný roztok dianu, těžší fáze f_2 kapalný polyhydrát dianu, **B** je oblast existence homogenního roztoku hydrátu dianu ve vodě, **C** je oblast existence krystalické směsi hydrátu dianu s dialem, **D** je oblast existence suspenze krystalického polyhydrátu dianu ve vodě a P_e je eutektický bod. Jednotlivé oblasti jsou v diagramu omezeny křivkami a, b, c, d. Eutektický bod je ovlivněn nečistotami obsaženými v dianu. S rostoucím obsahem nečistot může eutektický bod klesnout až o 10 °C, čímž se ovlivní i poloha křivek b a d v diagramu. To však není pro podstatu vynálezu významné.

Dvoufázovou směs z oblasti **A** nelze jako náhradu dianu použít, protože by se tak do reaktoru dávkovala směs o nekontrolovatel-

ném množství vody, resp. slabého roztoku dianu ve vodě. Proto je nutno temperovanou dvoufázovou směs (emulzi) podrobit separaci a spodní fázi f_2 , tvořenou kapalným polyhydrátem dianu, pak použít k polyadici.

Příklad 1

Do sulfurační tříhrdlé baňky vybavené míchadlem, kontaktním teploměrem a nástavcem pro azeotropickou destilaci se zpětným chladičem se předloží 680 g (2 moly) bis-(glycidyl) eteru dianu a při teplotě 80 až 85 °C se za míchání přidá 317 g kapalného polyhydrátu (pentahydrátu) dianu o teplotě 140 °C a obsahu 72,0 % hm. dianu. Směs se naředí 200 g toluenu, přidá se 0,09 g uhličitanu lithného, načež se teplota zvyšuje na 120 °C a na této teplotě se udržuje za současné azeotropické destilaci uvolněné vody. Polyadice je obvykle ukončena po 6,5 hodinách. Průběh polyadice se sleduje měřením změn vodivosti nebo sledováním poklesu obsahu dianu. Z produktu se vakuovou destilací odstraní těkavé podíly. Produktem je epoxidová pryskyřice obsahující 0,211 epoxiekv./100 g o bodu měknutí 66 °C.

Příklad 2

Do sulfurační baňky popsané v příkladu 1, se předloží 454,5 g epoxidové pryskyřice obsahující 0,211 epoxiekv./100 g jejíž E_c je 0,220 epoxiekv./100 g střední molekulová hmotnost 909. V atmosféře dusíku se pryskyřice roztaví a vyhřeje na 90 až 95 °C, načež se za míchání vpustí 264,2 g kapalného dihydrátu dianu (f_2) o teplotě 100 °C a obsahu 86,4 hm. % dianu. Ke směsi se přidá 70 g xylenu a 1,8 g benzyldibutylaminu, načež se vyhřívá na teplotu 180 °C za současné azeotropické destilace uvolněné vody. Aby bylo možno zvolenou teplotu dosáhnout upravuje se dle potřeby množství xylenu ve směsi během polyadice. Po zreagování dianu (asi 3 hodiny) se reakční produkt ochladí na 80 až 100 °C a naředí se na 50 % roztok rozpouštědlovou směsí sestávající ze stejných hmotnostních dílů xylenu a isobutanolu. 100 % pryskyřice obsahuje 0,031 epoxiekv./100 g a její bod měknutí je 167 °C (kroužek-kulička).

Příklad 3

Do aparatury popsané v příkladu 1 se předloží 1165 g (3 moly) nízkomolekulární epoxidové pryskyřice obsahující 0,515 epoxiekv./100 g a 0,51 % chloru. Pryskyřice se vyhřeje na teplotu 120 °C, načež se vpustí 285,2 g kapalného polyhydrátu dianu o teplotě 110 °C a obsahu 85,0 hm. % dianu. K míchané směsi se přidá 2,1 g lauryltrimethylammoniumbromidu a směs se vyhřívá za současné destilace uvolněné vody na 150 °C, kde se udržuje 3 hodiny, načež se za vakua odpaří zbytková vlhkost. Produktem je epoxidová pryskyřice obsahující 0,256 epoxiekv./100 g o bodu měknutí 50,5 °C.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy epoxidových pryskyřic polyadici dianu s diepoxidy o střední molekulové hmotnosti 340 až 1100 při teplotě 120 až 220 °C a molárním poměru dianu k diepoxidu 1 : 1,2 až 3, za katalyzy bázičických sloučenin, sloučenin alkalických kovů, betai-

nů, amoniových nebo fosfoniových sloučenin, popřípadě v přítomnosti rozpouštědel, vyznačený tím, že se diepoxid mísí s kapalným polyhydrátem dianu o teplotě 99 až 140 °C a provede se polyadice.

1 výkres

207118

