



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

256 267

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 23 12 85
(21) PV 9816-85

(51) Int. Cl.⁴

C 08 L 63/00

(40) Zveřejněno 13 08 87
(45) Vydáno 01 03 89

(75)
Autor vynálezu

WIESNER IVO ing., WIESNEROVÁ LUDMILA ing.,
JAROLÍMEK PŘEMYSL RNDr., MÜLLER KAREL ing.,
HANZLÍK MIROSLAV dipl.tech., RADA ANTONÍN ing., ÚSTÍ NAD LABEM,
KLANČÍK LUDĚK, POVRLY, MICKA VLADIMÍR, TEPLICE

(54)

Způsob výroby výšemolekulárních epoxidových
pryskyřic s nízkou úrovní zbarvení

Řešení se týká oboru syntézy a technologie epoxidových pryskyřic. Je řešen technický problém přípravy velmi světlých epoxidových pryskyřic. Podstatou řešení je provedení polyadice v prostředí obsahujícím nejvýše 50 mg/l kyslíku, popřípadě v přítomnosti sloučenin Sb³, P³ nebo S⁴. Řešení může být využito především při výrobě epoxidových pryskyřic.

256 267

Vynález se týká způsobu výroby výšemolekulárních epoxidových pryskyřic s nízkou úrovní zbarvení polyadicí diepoxidů s dianem v interní atmosféře.

Výroba výšemolekulárních epoxidových pryskyřic s nízkou úrovní zbarvení je obtížným problémem a v průmyslovém měřítku ji lze úspěšně provozovat pouze s použitím vysoce čistého dianu, stabilizovaného vůči oxidativní termolýze speciálními stabilizátory. Přípravu velmi světlých epoxidových pryskyřic alkalickou kondenzací epichlorhydrinu s dianem se zdařilo úspěšně zvládnout použitím látek s výraznou afinitou ke kyslíku (siřičitany, dithioničitany, cínatany aj.), ale při technologii polyadiční jsou tyto látky neúčinné, popřípadě působí vážné potíže (zákaly, zpomalení filtrace aj.). Úspěšná příprava velmi světlých epoxidových pryskyřic polyadicí diepoxidů s dianem se stává vážným problémem v takových případech, kdy je k dispozici nestabilizovaný dian, ať již technický, krystalovaný, destilovaný nebo jinými způsoby zušlechťený. V současné době není znám způsob úspěšné přípravy epoxidových pryskyřic s nízkou úrovní zbarvení polyadicí diepoxidu s dianem.

Na základě rozsáhlých teoretických a experimentálních prací jsme nyní našli, že lze úspěšně vyrobit výšemolekulární epoxidové pryskyřice s nízkou úrovní zbarvení polyadicí diepoxidů s dianem způsobem podle vynálezu, spočívajícím v tom, že polyadice se uskuteční v prostředí obsahujícím nejvýše 50 ppm kyslíku, popřípadě v přítomnosti 0,05 - 1 hmot. % sloučenin schop-

ných pohlcovat kyslík, zejména sloučenin trojmocného antimonu nebo fosforu, čtyřmocné síry, nebo jejich směsí. Způsobem podle vynálezu lze připravit velmi světlé epoxidové pryskyřice i při použití nestabilizovaného dianu. Barva produktu se obvykle pohybuje mezi 0 až 3 body barevné stupnice dle Gardnera a je ovlivněna pouze primárním zabarvením použitého diepoxidu.

Negativní úloha stop kyslíku v použité inertní atmosféře nebyla do stávající doby v plném rozsahu pochopena a za postačující se obecně považovala inertizace atmosféry ve výrobním zařízení na 99,99 %, což však bylo dosahováno vyjimečně, běžně je dosahováno inertizace nejvýše na 99,95 %. Experimentální výsledky ukazují, že již při obsahu kyslíku v inertní atmosféře 80 až 100 ^{mg/l} ~~ppm~~ je vyloučeno získat světlé epoxidové pryskyřice z nestabilizovaných dianů, při 500 ^{mg/l} ~~ppm~~ a více kyslíku neposkytuje dobré výsledky ani stabilizovaný dian.

Obsah kyslíku

v inertu

zbarvení produktu polyadice (Gardner)

(^{mg/l}
~~ppm~~)

stabilizovaný dian

nestabilizovaný dian

458	6 až 7	15
320	5	9
105	4	7
82	3 až 4	5
48	1	2 až 3
12	0	0 až 1

Poznámka: produktem je epoxidová pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 1678.

Látky pohlcující kyslík, zejména sloučeniny Sb³, P³ a S⁴, mají důležitou úlohu při odčerpání stop kyslíku z kapalné fáze, především při používání rozpouštědel. S výhodou se používají zejména antimonitany, fosforitany, fosfity, alkyl- nebo arylfosfiny a jejich soli, kysličník siřičitý, rongalit a podobně.

Při inertizaci reakční směsi se s výhodou používá dusík, lze však použít i argon, helium a v některých případech i oxid

uhličitý, přičemž obsah kyslíku v inertním plynu může být nejvyšší 50 ^{mg/l} ppm, t.j. 0,005 hmot. %.

Polyadice se obvykle provádí při teplotách až 155 °C (pod bodem tání dianu), ale při nízkém obsahu kyslíku v inertní atmosféře lze polyadici uskutečnit i při teplotách 170 až 190 °C. Používají se známé polyadiční katalyzátory, s výhodou kvarterní amoniové nebo fosfoniové sloučeniny, lithné soli, terciární aminy, betainy a podobně. Většina látek, přidávaných k reakční směsi pro odčerpání stop kyslíku z reakční směsi, účinek polyadičních katalyzátorů přímo zesiluje, nebo i v plném rozsahu nahrazuje (trialkyl - nebo triarylfosfiny).

Způsobem podle vynálezu lze připravit velmi světlé výšemolekulární epoxidové pryskyřice běžného sortimentu, v rozsahu středních molekulových hmotností 700 až 5.000, přičemž se využívá technologie polyadice v roztoku, v tavenině nebo v bloku.

Příklad 1

Do aparatury, vybavené kotvovým míchadlem a přívodem inertního plynu, se předloží 228 g (1 mol) destilovaného nestabilizovaného dianu, 3.000 g epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 600 a zbarvení 1 (Gardner) a 500 g toluenu. Za míchání se uvádí dusík obsahující 11 ^{mg/l} ppm kyslíku a směs se uvede do varu pod zpětným chladičem a odběrem toluenu se vyreguluje teplota vroucí kapaliny mezi 147 až 150 °C. K vroucí směsi se přidá 0,5 g 50% vodného roztoku tetrametylamonium hydroxidu a směs se nechá reagovat 4 hodiny. Po vakuové destilaci těkavých složek se získá produkt s těmito parametry:

obsah epoxidových skupin	0,246 mol/100g
teplota měknutí (kulička-kroužek)	54,5 °C
zbarvení (Gardner)	1

Příklad 2

Do popsané aparatury se předloží 228 g krystalovaného nestabilizovaného dianu, 510 g epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 340 a zbarvení 1 (Gardner), 250 g toluenu.

Vzduch v aparatuře se vytěsňuje argonem obsahujícím 3 ^{mg/l} ppm kyslíku, k reakční směsi se přidá 6 g dodecyltrimetylamoniumbromidu a 0,9 g trifenylofosfinu. Směs se za míchání vyhřeje na 120 až 125 °C a nechá se probíhat 3 hodiny polyadice. Po oddestilování toluenu se získá produkt mající následující parametry:

obsah epoxidových skupin	0,0928 mol/100 g
teplota měknutí (kulička-kroužek)	108 °C
zbarvení	pod 1 (Gardner)

Příklad 3

Do popsané aparatury se předloží 228 g dianu, 345 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 340. V inertní atmosféře obsahující 22 ^{mg/l} ppm kyslíku se směs roztaví při 120 °C se přidá 3,1 g soli benzyldietylamin. SO₂ a homogenní směs se odlije do ocelových forem předem opatřených povlakem separátoru. Plné formy se vloží do termostatu se stejnou inertní atmosférou a polyadice se při 120 ± 1 °C nechá probíhat 24 hodin. Po té se formy vyjmou, ochladí a produkt se vyklepe. Parametry produktu jsou:

obsah epoxidových skupin	0,00297 mol/100 g
teplota měknutí (kulička-kroužek)	169 °C
zbarvení (Gardner)	1 až 2

Příklad 4

Do popsané aparatury se předloží 228 g destilovaného nestabilizovaného dianu, 2.800 g epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 563 a zbarvení 1 až 2 /Gardner/. Vzduch z aparatury se vytlačí dusíkem obsahujícím 11 ^{mg/l} ppm kyslíku, k reakční směsi se přidá 0,5 g trifenylofosfitu a směs se vyhřeje na 170 °C, kde se udržuje 90 minut, načež se produkt chladí na 100 až 105 °C a vylévá. Má tyto parametry:

obsah epoxidových skupin	0,261 mol/100g
teplota měknutí (kulička-kroužek)	45,5 °C
zbarvení (Gardner)	2.

Příklad 5

256 267

Postupem podle příkladu 1 se provede polyadice 228 g nestabilizovaného dianu s 3.000 g epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 600 (zbarvení 1 dle Gardnera) v přítomnosti 500 g toluenu. Polyadice se uskutečňuje pod dusíkem obsahujícím 48 ^{mg/l} ~~ppm~~ kyslíku, při 150 °C za katalýzy trimetylbenzylamonium hydroxidu (0,5 g). V roli redukční látky se použije 0,5 g následujících sloučenin:

Redukční sloučenina	barva produktu (Gardner)
antimonitan sodný	1 až 2
fosfornan sodný	1 až 2
rongalit	1
benzensulfinan sodný	1 až 2
rongalit 0,25 g + fosfornan sodný 0,25 g	pod 1

Výsledný produkt je čirý, bez závoje.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby výšemolekulárních epoxidových pryskyřic s nízkou úrovní zbarvení, polyadicí diepoxidů a dianem v molárním poměru 1 až 5 : 1, za katalýzy bazických látek, v inertní atmosféře při teplotě vyšší jak 100 °C, popřípadě v přítomnosti rozpouštědel, vyznačený tím, že polyadice dianu, zejména nestabilizovaného, s nízkomolekulárními epoxidovými pryskyřicemi se uskutečňuje v prostředí obsahujícím nejvýše 50 ~~ppm~~ ^{mg/l} kyslíku, popřípadě v přítomnosti 0,05 až 1 hmot. % sloučenin schopných pohlcovat kyslík, zejména sloučenin trojmocného antimonu, trojmocného fosforu, čtyřmocné síry nebo jejich směsi.