



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

255188

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 30 05 86

(21) PV 3966-86.F

(40) Zveřejněno 11 06 87

(45) Vydáno 15 11 88

(51) Int. Cl.⁴

C 08 G 59/04

(75)

Autor vynálezu

KROUPA JIŘÍ dipl. tech., Ústí nad Labem

(54) Způsob přípravy epoxidových pryskyřic s nízkým obsahem volného epichlorhydrinu

Řešení se týká oboru syntetických pryskyřic a řeší technický problém snížení obsahu volného epichlorhydrinu v epoxidových pryskyřicích. Podstatou je, že na taveninu epoxidu se působí amonnými solemi silných anorganických kyselin v hmotnostním množství 1 až 10-násobku obsahu epichlorhydrinu při 80 až 170 °C po dobu 0,5 až 5 hodin. Řešení se využije především při výrobě epoxidových pryskyřic.

Vynález se týká způsobu přípravy epoxidových pryskyřic s nízkým obsahem volného epichlorhydrinu s amonnými solemi.

Epoxidové pryskyřice obsahující malá množství těkavých složek pocházejících z technologického procesu, zejména inertní rozpouštědla, produkty zmýdelnění epichlorhydrinu a epichlorhydrin. Epichlorhydrin je prokazatelně mutagenním jedem a podezřelým karcinogenem s vysokou orální toxicitou (DL_{50} 100 mg/kg). Je proto nezbytné dosáhnout snížení obsahu epichlorhydrinu v epoxidových pryskyřicích na hodnotu nejvýše 100 ppm, aby se snížilo riziko zdravotního ohrožení pracovníků přicházejících do styku s epoxidy při manipulaci a zpracování.

Podle stávajícího stavu techniky se postupuje tak, že se tavenina epoxidu podrobí působení vakua v tenkém stékajícím nebo roztíraném filmu, popřípadě za spolupůsobení horkého inertního plynu. Potřebné zařízení je značně nákladné a jeho provoz je energeticky náročný. Hledají se proto technologické procesy vedoucí ke stejnému technickému účinku při jednodušší technice provedení a nižší energetické náročnosti. Výraznější úspěchy však dosud nebyly popsány.

Nyní jsme našli, že nízkého obsahu volného epichlorhydrinu v epoxidových pryskyřicích lze dosáhnout tak, že při 80 až 170 °C se na epoxidovou pryskyřici působí amonnými solemi silných anorganických kyselin v hmotnostním množství 1 až 10násobku obsahu epichlorhydrinu, po dobu 0,5 až 5 hodin. Volný epichlorhydrin reaguje s amonnými solemi za vzniku solí 1-amino-2-hydroxyl-3-chlorpropan, které jsou v epoxidu nerozpustné a oddělí se sedimentací, filtrací taveniny nebo promytím vodou.

Způsobem podle vynálezu se dosahuje snížení obsahu volného epichlorhydrinu pod hranici 60 ppm, což hygienickým požadavkům v plné míře vyhovuje.

V roli amonných solí se používají zejména amonné soli kyseliny sírové, fosforečné a chlоровodíkové, které se k tavenině epoxidové pryskyřice mohou přidávat buďto v pevné formě, nebo v roztoku.

P ř í k l a d 1

Do jednolitrové sulfurační baňky opatřené KPG míchadlem bylo naváženo 500 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice (obsah epoxiskupin 0,520 mol/100 g, viskozita Pa.s/25 °C 11,4, s obsahem volného epichlorhydrinu 760 ppm). Po zahřátí obsahu baňky na 120 °C za intenzivního míchání se přidaly 4,0 g 40% vodného roztoku $(NH_4)_2SO_4$, přičemž obsah baňky byl 1 h zahříván na teplotu 120 °C. Po zvýšení teploty na 150 °C bylo zapnuto vakuum asi 5 320 až 9 310 Pa a provedla se destilace nízkomolekulárních zbytků a vody, trvající asi 0,5 hodiny. Potom se produkt zfiltraval. Dosažené hodnoty nízkomolekulární epoxidové pryskyřice: Obsah epoxiskupin 0,509 mol/100 g, viskozita Pa.s/25 °C 11,9, obsah volného epichlorhydrinu 32 ppm.

P ř í k l a d 2

Do jednolitrové sulfurační baňky opatřené KPG míchadlem bylo naváženo 500 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice (obsah epoxiskupin 0,524 mol/100 g, viskozita Pa.s/25 °C 13,86, s obsahem volného epichlorhydrinu 880 ppm). Po zahřátí obsahu baňky na 120 °C za intenzivního míchání byly přidány 4 g 37,5% vodného roztoku $(NH_4)_2HOP_4$, přičemž obsah baňky byl 1,5 h zahříván na teplotu 120 °C. Po zvýšení teploty na 150 °C bylo zapnuto vakuum 5 320 až 9 310 Pa a provedla se destilace nízkomolekulárních zbytků a vody, trvající asi 0,5 hodiny. Potom se produkt zfiltraval. Dosažené hodnoty nízkomolekulární epoxidové pryskyřice: Obsah epoxiskupin 0,518 mol/100 g, viskozita Pa.s/25 °C 16,3, obsah volného epichlorhydrinu 38 ppm.

P ř í k l a d 3

Do jednolitrové sulfurační baňky opatřené KPG míchadlem bylo naváženo 500 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice (obsah epoxiskupin 0,522 mol/100 g, viskozita Pa.s/25 °C 13,9,

obsah volného epichlorhydrinu 905 ppm). Po zahřátí obsahu baňky na 110 °C za intenzivního míchání bylo přidáno 4,5 g 35% vodného roztoku NH_4Cl , přičemž obsah baňky byl ponechán na teplotě 110 °C 2 hodiny. Poté se teplota zvýšila na 150 °C, bylo zapnuto vakuum 10 640 Pa a provedla se destilace nízkomolekulárních zbytků a vody, trvající 0,5 hodiny. Poté se produkt zfiltraval.

Konečné hodnoty nízkomolekulární epoxidové pryskyřice: Obsah epoxiskupin 0,517 mol/100 g, viskozita Pa.s/25 °C 16,3, obsah volného epichlorhydrinu 56 ppm.

P R Ě D M Ě T V Y N Ā L E Z U

Způsob přípravy epoxidových pryskyřic s nízkým obsahem volného epichlorhydrinu vyznačený tím, že se na epoxidovou pryskyřici při 80 až 170 °C po dobu 0,5 až 5 hodin působí amonnými solemi silných anorganických kyselin v hmotnostním množství 1 až 10násobku obsahu epichlorhydrinu.