



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

209022
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 G 59/04

(22) Přihlášeno 14 12 79

(21) (PV 8797-79)

(40) Zveřejněno 30 01 81

(45) Vydáno 01 02 84

(75)

Autor vynálezu

WIESNER IVO ing. a.
WIESNEROVÁ LUDMILA ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob přípravy epoxidových pryskyřic

Vynález řeší efektivní způsob přípravy epoxidových pryskyřic kondenzací dianu s epichlorhydrinem za přítomnosti hydroxidu sodného, který vychází ze snadno technologicky zpracovatelné dianové suroviny a při němž nedochází k ohrožení obsluhy toxickými výpary a prachem.

Při provádění postupu podle vynálezu se nejprve smísí roztok polyhydrátu dianu s roztokem hydroxidu sodného a na to se provede kondenzace s epichlorhydrinem.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy epoxidových pryskyřic alkalickou kondenzací epichlorhydrinu s hydráty dianu.

Epoxidové pryskyřice se obvykle vyrábějí z epichlorhydrinu nebo nízkomolekulárních diepoxidů a dianu. Dian je krystalická hmota o bodu tání 157 °C, jeho tavenina při teplotách nad bodem tání je termolabilní a rozkládá se v pestrou skupinu látek jako je fenol, isopropenylfenol, polymery isopropenylfenolu a podobně. Přítomnost těchto látek v dianu používaném při výrobě epoxidových pryskyřic je nežádoucí. Doprava dianu k zařízením na výrobu epoxidů je pracná, časově náročná a způsobuje nejen ztráty na materiálu (obaly), ale i dosti velké časové prodlevy při přípravě vsázek dianu. Již dříve se hledala technická řešení takového způsobu dopravy dianu, který by vyloučil uvedené nedostatky. V řadě případů k tomu vedly i snahy vyloučit obtěžování lidské obsluhy toxickým prachem dianu, který je i dosti výbušný. Pokusy o dopravu formou přehřáté taveniny selhaly pro nezvládnutelnou termolabilitu dianu při teplotách nad bodem tání. Snahy používat roztoky dianu v rozpouštědlech narazily jednak na problém nízké rozpustnosti dianu v používaných inertních rozpouštědlech (toluen, směsi toluenu s alkoholy), jednak na nevhodné technologické důsledky používání účinnějších rozpouštědel. Pro nedostatečnou rozpustnost dianu v epichlorhydrinu se nesetkal s úspěchem ani pokus dopravovat dian ve formě epichlorhydrinových roztoků.

Při výrobě dianu vystupuje z technologického zařízení dian buďto ve formě vlhkých krystalů hydrátu dianu nebo ve formě bezvodé taveniny. V obou případech je nezbytné dian zpracovat na vhodném technologickém zařízení do formy pelet, šupin, kuliček atd. a naplnit do obalů. Pokud by se podařilo dopravovat dian ve formě poměrně nízkotajících hydrátů a našla by se efektivní technologie výroby epoxidových pryskyřic z hydrátu dianu, ušetřilo by se nejen značné množství energie, ale též materiál na obaly a investiční prostředky na peletizační a balicí stroje. Dosud je známo používání oddělené kapalné fáze polyhydrátu dianu pouze ve velmi omezeném rozsahu, při kondenzaci s epichlorhydrinem na epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 500 až 900. Pokusy o přípravu nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic nebyly úspěšné.

Nyní bylo nalezeno, že lze efektivním způsobem připravit epoxidové pryskyřice podle tohoto vynálezu kondenzací epichlorhydrinu s dianem. Způsob podle vynálezu spočívá v tom, že se smísí roztok hydrátu dianu o teplotě 99 až 130 °C a koncentraci 75,0 až 93,0 % hm. dianu s vodným roztokem hydroxidu sodného o koncentraci 15 až 50 % hm. NaOH, přidá se epichlorhydrin a nechá se proběhnout kondenzace. Po jejím ukončení se těstovitá reakční směs zbaví solí praním horkou vodou nebo se rozpustí v inertním rozpouštědle, oddělí se vodný roztok solí, organická fáze se neutralizuje oxidem uhličitým nebo zředěnými roztoky kyselin

(sírové, fosforečné), destilací se zbaví těkavých složek a filtrací taveniny vyloučených solí.

Výhodou způsobu podle vynálezu je jednak možnost přípravy epoxidových pryskyřic ze snadno dopravovatelného vodného roztoku hydrátu dianu (plášťované potrubí, cisterny), čímž se získávají přínosy diskutované v úvodu. Tím, že není nutno dian delší dobu udržovat nad bodem jeho tání, snižuje se obsah štěpených nečistot, zlepšuje barva pryskyřice a též nároky na případnou rafinaci dianu jsou podstatně menší. Při nasazování roztoků hydrátu dianu nepřichází obsluha do styku s dianem, vyloučí se obtěžování toxickým dianovým prachem a tím i vznik úporných ekzémů a poškození sliznic očí a dýchacích cest.

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 dianem, **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.

Přesný obsah dianu ve vodném roztoku hydrátu dianu se zjišťuje dielektrické konstanty s odečtením obsahu dianu z kalibračního grafu nebo nomogramu. Lze však použít i chemických analytických metod například stanovení obsahu vody podle Fischera, nebo stanovení vody v roztoku azeotropickou destilací s xylenem. Ve všech případech je chyba analýz nižší než 2,5 %.

Příklad 1

Do popsané aparatury se předloží 20 g NaOH a 1200 g destilované vody. K roztoku se přidá za míchání 296,4 g vodného roztoku hydrátu dianu o teplotě 130 °C a obsahu dianu 77,0 %. Směs se vyhřeje na 40 °C a přidá se 97,1 g (1,05 molu) epichlorhydrinu. Po odeznění exotermní reakce se směs nechá doreagovat při 50 °C po dobu dvou hodin, přičemž se udržuje pH vodné fáze na hodnotě 9,0 až 9,5. Poté se separací oddělí vodná vrstva, přidá se 600 g směsi metylizobutylketonu s 2-butanolem (2 : 1) a roztok se vytemperuje na 70 °C, načež se během 2 hodin rovnoměrně přikapává za intenzivního míchání 55 g 40 % vodného roztoku NaOH. Po skončení přikapu se směs nechá 30 minut doreagovat a separací se oddělí vodná fáze a provede se neutralizace. K organické fázi se přidá dalších 300 g rozpouštědla a za vakua se oddestiluje 200 ml směsi těkavých látek. Horký odvodněný roztok pryskyřice se filtruje od vyloučených solí a čirý filtrát zbaví těkavých látek destilací za vakua. Produktem je vysokomoleku-

lární epoxidová pryskyřice obsahující 0,028 epoxiekv./100 g, 0,22 % chloru o bodu měknutí 158 °C (kroužek-kulička).

Příklad 2

Do kondenzační aparatury se předloží 116 g 50% vodného roztoku NaOH a při 80 °C se vpustí 277 g vodného roztoku polyhydrátu dianu o teplotě 102 °C a obsahu dianu 82,2 hmot. %. Ke směsi se přidá 200 g 0,05% vodného roztoku karboxymetylcelulózy a za míchání a ochlazení se naráz vpustí 132,3 g epichlorhydrinu. Po odeznění exotermní reakce se směs míchá při 75 °C 2 hodiny, načež se ochladí na 20 až 25 °C a odfiltrují se vyloučené perličky pryskyřice. Perličky se na filtru promyjí destilovanou vodou a po rozpuštění ve směsi toluen-izobutanol (4 : 1) na 50% roztok se provede neutralizace 10% vodným roztokem NaH_2PO_4 na pH 6 až 6,5 a vyloučená vodná fáze se oddělí. Organická fáze se zbaví vody azeotropickou destilací a bezvodý roztok se zbaví vyloučených solí filtrací. Čirý roztok pryskyřice se za sníženého tlaku podrobí destilaci těkavých složek. Ve výtěžku 95,8% teorie se získá středněmolekulární epoxidová pryskyřice o bodu měknutí 62 °C, obsahu epoxidových skupin 0,233 mol/100 g

a obsahu organicky vázaného chloru 0,11 %.

Příklad 3

Do kondenzační aparatury se předloží 200 g 20% vodného roztoku NaOH a za míchání se vpustí 284,5 g vodného roztoku polyhydrátu dianu o teplotě 115 °C a obsahu 80,2 hmot. % dianu. Vzniklý roztok se ochladí na 15 až 18 °C a naráz se vpustí 92,5 g epichlorhydrinu (1 mol.). Směs se intenzivně míchá a chladí tak, aby teplota nepřestoupila 40 °C. Po 120 minutách se těstovitý kondenzát oddělí od vodné fáze, promyje destilovanou vodou a rozpustí v 740 g (8 molech) epichlorhydrinu, 300 g izopropanolu a 40 g vody. Směs se vytemperuje na 55 °C a během 2 hodin se přikapává 100 g 50% vodného roztoku NaOH, načež se reakční směs nechá 20 minut doreagovat. Po oddělení vodné fáze se organická fáze neutralizuje kyslíčným uhličitým na pH 6 až 6,5 a za sníženého tlaku se oddestilují těkavé podíly (rozpouštědla a voda). Z horké taveniny se filtrací oddělí vyloučené soli. Produktem je nízkomolekulární epoxidová pryskyřice ve výtěžku 96,7 % teorie, obsahující 0,550 mol/100 g epoxidových skupin, 0,31 % chloru, jejíž viskozita je 8890 mPa.s/25 °C.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy epoxidových pryskyřic kondenzací dianu s epichlorhydrinem v molárním poměru 1 : 1,01 až 10 účinkem hydroxidu sodného, popřípadě v přítomnosti rozpouštědel, vyznačený tím, že se vodný roztok hydroxidu sodného

o koncentraci 1,5 až 50 % hm. NaOH smísí s vodným roztokem polyhydrátů dianu o teplotě 99 až 130 °C a obsahu dianu 75,0 až 93,0 % hm. a provede se kondenzace s epichlorhydrinem.

