



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

251 441

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 05 12 85
(21) PV 8868-85

(51) Int. Cl.⁴
C 08 L 63/00

(40) Zveřejněno 13 11 86
(45) Vydáno 01 11 88

(75)
Autor vynálezu

KLANČÍK LUDĚK, POVRLY,
MACHO PRAVOSLAV, ÚSTÍ NAD LABEM

(54)

Způsob přípravy nízkomolekulárních epoxidových
pryskyřic s nízkým obsahem balastních látek

Řešení se týká oboru syntézy a technologie výroby epoxidových pryskyřic. Je řešen technický problém přípravy epoxidových pryskyřic s nízkým obsahem balastních látek, nezakalující se ani po dlouhodobém skladování. Podstatou je použití řezu atmosferické destilace z předcházející šarže kondenzace.

Vynález se týká přípravy nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic s nízkým obsahem balastních látek, nezakalujících se ani po dlouhodobém skladování.

Příprava nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic alkalickou kondenzací epichlorhydrinu s dianem v přítomnosti isopropanolu a vody patří k nejefektivnějším ze známých technologií. Význačnou výhodou je jednoduchost, vysoké parametry produktu i velmi dobrá ekonomie epichlorhydrinu. Nevýhody spočívají v tom, že směs rozpouštědel vydestilovaná při izolaci produktu obsahuje podle okolností až 15 % balastních látek schopných reakce s dianem. Jelikož vydestilovaná směs rozpouštědel se používá jako část násady další operace a přítomné reaktivní balastní látky by vedly k výraznému zhoršení kvality produktu, je nezbytné směs rozpouštědel přechistit účinnou rektifikací na koloně. Stavba i provoz rektifikačních kolon je ekonomicky náročná a pro oddělené balastní látky, obsahující až 50 % epichlorhydrinu, není prakticky možné použití a likvidují se spalováním. Balastní látky vstupují do technologie pouze z nepatrné části s epichlorhydrinem, v převážném množství vznikají až v průběhu alkalické kondenzace epichlorhydrinu s dianem, jakožto produkty vedlejších reakcí. Podle analýzy plynovou chromatografií sestávají balastní látky asi ze 20 individuí, ale převažuje isopropylglycideter (20,5 %), glycidol (15,7 %), izoméry glycerindichlorhydrinu (11,9 %), glycerinmonochlorhydrin (10,8 %),

isopropyleter glycerinu (5,7 %), izopropyleter glycerinmono-chlorhydrinu (5,5 %), oligomerní polyglyceriny o střední molekulové hmotnosti 150 až 500 obsahující terminální epoxidové a isopropyleterioké skupiny (28,8 %) a zbytek (1,1 %) tvoří skupina přibližně 5 látek neidentifikovaného charakteru. Většina těchto balastních látek je schopna reakce s dianem a v produktu způsobuje jednak snížení obsahu epoxidových skupin, jednak zvýšení viskozity. Závažné jsou i problémy s toxicitou balastních látek (dermatozy) a tvorbou více či méně tvrdšíjých zákalů produktu během krátkého období skladování. Přítomnost balastních látek vede k provozním problémům při dosahování nízkého obsahu těkavých složek. Známé postupy řešící problém balastních látek spočívají jednak v rektifikaci vracené směsi rozpouštědel před nasazením do další šarže, jednak promýváním produktu vodou za tepla. Tato technologická opatření však představují nejen zvýšení nákladů, ale také zhoršení výtěžnosti produktu a nutnost řešení problému zpracování odpadních vod v množství 200 až 300 % hmotnosti produktu. Jiné způsoby řešení, jako například filtrace vrstvou aktivních materiálů, naznačovaly ještě horší technický a ekonomický efekt. Jiný způsob řešení technického problému není znám a v dostupné literatuře nebyl dosud popsán.

Nyní jsme na základě rozsáhlé experimentální studie zjistili, že příprava nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic s nízkým obsahem balastních látek je uskutečnitelná i v provozním měřítku, a to způsobem podle vynálezu spočívajícím v tom, že do reaktoru se v libovolném pořadí naváží voda, isopropanol, epichlorhydrin, dian a destilační řez 80 až 117 °C atmosférické destilace předcházející šarže, mající složení 50 až 65 % epichlorhydrinu, 28 až 40 % isopropanolu, 5 až 10 % vody a obsah balastních látek menší jak 2 % v takovém množství, aby byl dodržen molární poměr epichlorhydrin : dian : isopropanol = 4,8 - 6,5 : 1 : 2,0 - 3,5, při teplotě 50 až 55 °C se působením roztoku NaOH nechá proběhnout kondenzace, po doreagování směsi se oddělí vodná fáze i pevná sůl, organická fáze se zneutralizuje na pH 6 až 6,5, načež se podrobí atmosférické destilaci

do 117 °C (do 170 °C ve vařáku) a zbytek těkavých látek se z produktu odstraní vakuovou destilací při postupně snižovaném tlaku 100 až 1 kPa a destilát se jímá odděleně, načež se vyloučené pevné látky z produktu odstraní filtrací.

Význačnou výhodou způsobu podle vynálezu je zvýšení využitelnosti objemu reaktoru až o 10 %, zvýšení výtěžnosti až o 1 %, výrazné zvýšení kvality produktu projevující se jednak vyloučením tvorby zákalů při skladování, jednak snížením viskozity a zvýšením obsahu epoxidových skupin připravené nízkomolekulární epoxidové pryskyřice. K nezapadatelné výhodě náleží i snažší dosažení nižších obsahů těkavých podílů, pohybujících se mezi 0,5 až 1 %.

Příklad 1

Do reaktoru se za míchání předloží 3 750 kg řezu 80 až 117 °C z atmosférické destilace předcházející šarže o složení 58,7 % epichlorhydrinu, 33,8 % isopropanolu a 7,5 % vody, 2 550 kg epichlorhydrinu, 150 kg isopropanolu, 400 kg vody a 2 100 kg dianu. Po vytemperování na 50 °C se během 4 hodin rovnoměrně připouští 1 845 kg 40%ního vodného roztoku NaOH a teplota reakční směsi se udržuje mezi 50 až 54 °C. Po ukončení příkapu roztoku NaOH se reakční směs nechá 15 minut doreagovat, sedimentací se oddělí pevná sůl a kapalná reakční směs se přetlačí do separátoru, kde se oddělí vodná fáze a organická fáze se neutralizuje oxidem uhličitým na pH 6 až 6,5, dopraví do destilační aparatury a při atmosférickém tlaku se destilují těkavé složky do teploty vařákové kapaliny 170 °C (teplota par 115 až 117 °C). Destilátu bylo získáno 3 750 kg. Postupně se v destilační aparatuře snižuje tlak a destilát vakuové destilace se jímá odděleně. Vakuová destilace se končí při tlaku cca 1 kPa. Vakuového destilátu bylo získáno 450 kg. Destilační zbytek se za tepla filtrací zbaví vyloučených solí. Výtěžek nízkomolekulární epoxidové pryskyřice činí 3 000 kg, což odpovídá 95,8 % teorie. Produkt má tyto parametry:

obsah epoxidových skupin	0,528 ekv/100 g
obsah chloru	0,3 %
viskozita při 25 °C	12 500 mPa.s
sušina	99,5 %

Produkt se nezakalil ani po 6 měsících skladování, obsah balastních látek je nižší jak 0,5 %.

Pro srovnání byla kondenzace provedena při stejném molárním poměru epichlorhydrinu : dianu, ale nasazeno bylo veškeré množství destilátu (tj. směs z atmosférické i vakuové destilace). Byl získán produkt ve výtěžku 94,1 % teorie s těmito parametry:

obsah epoxidových skupin	0,511 ekv/100 g
obsah chloru	0,55 %
viskozita při 25 °C	14 890 mPa.s
sušina	98,8 %

Produkt se zakaluje již po 6 týdnech skladování, obsahuje 3,1 % balastních látek.

Příklad 2

Do reaktoru se za míchání předloží 3 500 kg řezu 80 až 117 °C z atmosférické destilace o složení 56,1 % epichlorhydrinu, 35,2 % isopropanolu a 8,7 % vody, 2 296 kg epichlorhydrinu, 150 kg isopropanolu, 160 kg vody a 2 100 kg dianu. Postupem popsáním v příkl. 1 se provede kondenzace a zpracování reakční směsi, včetně atmosférické a vakuové destilace. Byl získán produkt ve výtěžku 2 990 kg (tj. 95,5 % teorie). Produkt má tyto parametry:

obsah epoxidových skupin	0,519 ekv/100 g
obsah chloru	0,28 %
viskozita při 25 °C	14 125 mPa.s
sušina	99,4 %

Produkt se nezakalil ani po 6 měsících skladování.

Pro srovnání byla stejným způsobem provedena kondenzace, ale byla použita veškerá vydestilovaná rozpouštědla (tj. z atmosférické i vakuové destilace), při jinak shodném molárním poměru epichlorhydrin : dian : isopropanol. Byl získán reakční produkt ve výtěžku 93,3 % teorie s těmito parametry:

obsah epoxidových skupin	0,508 ekv/100 g
obsah chloru	0,58 %
viskozita při 25 °C	15 170 mPa.s
sušina	98,9 %

Produkt se zakaluje již po 3 týdnech.

Příklad 3

251 441

Do reaktoru se za míchání předloží 4 700 kg řezu 80 až 117 °C z atmosférické destilace o složení 56,3 % epichlorhydrinu, 35,1 % isopropanolu a 8,6 % vody, 2 600 kg epichlorhydrinu, 150 kg isopropanolu, 400 kg vody a 2 100 kg dianu. Postupem popsaným v příkladu 1 se provede dávkování 1 915 kg 40%ního vodného roztoku NaOH, kondenzace a zpracování reakční směsi včetně atmosférické a vakuové destilace. Byl získán produkt ve výtěžku 2 945 kg (tj. 95,4 % teorie). Produkt má tyto parametry:

obsah epoxidových skupin	0,537 ekv/100 g
obsah chloru	0,31 %
viskozita při 25 °C	8 150 mPa.s
sušina	99,3 %

Pro srovnání byla stejným způsobem provedena kondenzace, ale byla použita veškerá vydestilovaná rozpouštědla (tj. z atmosférické i vakuové destilace) při jinak shodném molárním poměru epichlorhydrin : dian : isopropanol. Byl získán reakční produkt ve výtěžku 93,1 % teorie s těmito parametry:

obsah epoxidových skupin	0,515 ekv/100 g
obsah chloru	0,63 %
viskozita při 25 °C	13 750 mPa.s
sušina	98,9 %

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

251 441

Způsob přípravy nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic s nízkým obsahem balastních látek, nezakalujících se ani při dlouhodobém skladování, alkalickou kondenzací epichlorhydrinu s dianem v přítomnosti isopropanolu a vody, vyznačený tím, že do reaktoru se v libovolném pořadí naváží epichlorhydrin, isopropanol, voda, dian a destilační řez 80 až 117 °C z atmosférické destilace předcházející šarže, mající složení 50 až 65 % epichlorhydrinu, 28 až 40 % isopropanolu, 5 až 10 % vody a obsah balastních látek menší jak 2 % v takovém množství, aby byl dodržen molární poměr složek epichlorhydrin : dian : isopropanol = 4,8 až 6,5 : 1 : 2 až 3,5, při teplotě 50 až 55 °C se působením roztoku NaOH nechá proběhnout kondenzace, po doreagování směsi se oddělí vodná fáze i pevná sůl, organická fáze se zneutralizuje na pH 6 až 6,5, načež se podrobí atmosférické destilaci do 117 °C při teplotě vařákové kapaliny nejvýše 170 °C a zbytek těkavých látek se z produktu odstraní vakuovou destilací při postupně snižovaném tlaku 100 až 1 kPa a destilát se jímá odděleně, načež se vyloučené pevné látky odstraní z produktu filtrací.