



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

207117
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 G 59/04

(22) Přihlášeno 14 12 79
(21) (PV 8798-79)

(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 polyadici diepoxidů s dianem.

Jednou z často průmyslově využívaných technologií výroby epoxidových pryskyřic je polyadice diepoxidů s dianem, katalyzovaná nejčastěji bazickými sloučeninami, solemi alkalických kovů, kvarterními ammoniovými nebo fosfoniovými sloučeninami, sulfoniovými sloučeninami, betainy a podobně. Jako diepoxidů se nejčastěji používá bis-(glycidyleteru) dianu nebo nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední hmotnosti nejvýše 1100. Druhou reakční složkou je dian, který se k polyadici používá prakticky pouze 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) na balicím stroji plnit do pytlů. Pytle je nutno několikrát překládat a to i s použitím dopravní techniky. Pro velkovýrobu epoxidových pryskyřic není pevná forma dianu nejvhodnějším řešením a pneumatická doprava prachu je investičně náročná. Snaha usnadnit manipulaci s dianem, ušetřit nedostávající se pracovní síly a zejména odstranit ohrožení zdraví obsluhy dianovým prachem, nehledě na snahu o zlepšení

energetické bilance, vedly k vytvoření požadavku na používání dianu ve formě snadno schopné dopravy a také dávkování. Tepelná termolabilita taveniny dianu při teplotách nad bodem tání, jakož i značné tepelné ztráty vzhledem k poměrně vysoké teplotě taveniny, prakticky vylučují možnost dopravy taveniny dianu. Používání roztoků dianu v inertních rozpouštědlech naráží na několik problémů. Především to je nízká nebo nedostatečná rozpustnost dianu v používaných aromátech nebo směsích aromátů s alkoholy či ketony. V případě rozpouštědel, která by bylo možno použít (monoalkyletery glykolů, ketony) se naráží na problémy vedlejších reakcí těchto rozpouštědel s reakčními složkami, zejména používanými diepoxidy. Nadto taková rozpouštědla jsou vesměs drahá, obtížně dostupná a nesnadno se z produktu beze stop odstraňují. Jiná cesta řešení tohoto technického problému zatím není známa.

Nyní bylo zjištěno, že tyto nedostatky odstraňuje způsob přípravy epoxidových pryskyřic podle tohoto vynálezu polyadici diepoxidů s roztoky hydrátu dianu s obsahem dianu 75—93 % hm. Způsob podle vynálezu spočívá v tom, že k předebráté tavenině diepoxidu o teplotě 50 až 130 °C se za míchání připouští odvážené nebo odměřené množství roztoku hydrátu dianu o známém obsahu dianu, načež

se zvýší teplota na 120 až 220 °C a nechá se proběhnout polyadice za současného oddestilování uvolněné vody. Reakce se katalyzuje známými katalyzátory v množství 0,05 až 5 hm. $\%$. Ze známých katalyzátorů se nejčastěji používají hydroxidy, uhličitany, chloridy, octany nebo fosforečnany lithia, sodíku či draslíku, případně kvarterní ammoniové hydroxidy, chloridy či bromidy, analogické sloučeniny fosfonia nebo sulfonia a betainy. V některých případech je vhodné používání inertních rozpouštědel, nejčastěji toluenu nebo xylenu či ethylbenzenu. V takových případech se během reakce odstraňuje uvolněná voda binární nebo azeotropickou binární destilací. Polyadice se uskutečňuje při teplotách 120 až 220 °C po dobu 1 až 16 hodin. Polyadici lze provádět i při teplotách nad 220 °C, produkty jsou pak obvykle znečištěny gelovitými částicemi vznikajícími nežádoucí polymerací epoxidů. Při teplotách pod 120 °C již polyadice běží poměrně pomalu.

Obsah dianu v roztoku hydrátu dianu se zjišťuje měřením dielektrické konstanty a s pomocí kalibračních grafů, nebo stanovením vody podle Fischera či azeotropickou destilací s xylenem.

Výhodou způsobu podle vynálezu je odstranění většiny potíží plynoucích z přípravy, dopravy a používání pevné formy dianu. Výrazně se omezí nutnost těžké fyzické práce, zjednoduší se manipulace, šetří se materiál (omezení 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 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.

Příklad 1

Do sulfurační baňky vybavené míchadlem,

kontaktním teploměrem, nástavcem pro azeotropickou destilaci a zpětným chladičem se předloží 680 g (2 moly) bis-(glycidyleteru) dianu a za míchání při teplotě 80 až 85 °C se přidá 292,5 g vodného roztoku hydrátu dianu o teplotě 130 °C a obsahu 78 hm. $\%$ dianu. Směs se naředí 200 g toluenu a přidá se 0,09 g uhličitanu lithného. Směs se vyhřeje na 120 °C a na této teplotě se udržuje do zreagování dianu, za současné azeotropické destilace uvolněné vody. Obvykle je polyadice ukončená přibližně po 6 hodinách. Z produktu se vakuovou destilací odstraní zbytek toluenu. Produktem je epoxidová pryskyřice obsahující 0,209 epoxiekv./100 g, jejíž bod měknutí je 67,5 °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 inertní atmosféře (dusík) se pryskyřice roztaví a za míchání vyhřeje na 90 až 95 °C a při této teplotě se pomalým proudem připouští 108,7 g vodného roztoku hydrátu dianu o teplotě 100 °C a koncentraci 82,0 $\%$ hm. dianu. Ke směsi se přidá 60 g xylenu a 1,8 g benzyldibutylaminu. Směs se za současné azeotropické destilace vyhřívá k teplotě 180 °C, přičemž se dle potřeby upravuje obsah xylenu. Po zreagování dianu (asi 2,6 hodiny) se reakční produkt ochladí a naředí na 50 $\%$ roztok směsí xylen-butanol (1 : 1). Produktem je vysokomolekulární epoxidová pryskyřice obsahující 0,028 epoxiekv./100 g o bodu měknutí 165 °C (kroužek-kulička). Uvedené hodnoty jsou vztaženy na 100 $\%$ pryskyřici.

Příklad 3

Do popsané aparatury se předloží 1165 G (3 moly) nízkomolekulární epoxidové pryskyřice obsahující 0,515 epoxiekv./100 g a 0,51 $\%$ chloru. Pryskyřice se vyhřeje na 120 °C, načež se za míchání vpustí 250,8 g vodného roztoku hydrátu dianu o teplotě 130 °C a obsahu dianu 91,0 hm. $\%$. K míchané směsi se přidá 2,1 g lauryltrimetylammonium-chloridu a směs se vyhřívá za současné destilace vody na 210 °C, kde se udržuje 30 minut, načež se ochladí na 150 °C a po 60 minutách se za sníženého tlaku odpaří zbytky vlhkosti. Produktem je epoxidová pryskyřice obsahující 0,258 epoxiekv./100 g, jejíž bod měknutí je 48,1 °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 katalýzy bázičkových sloučenin, sloučenin alkalických kovů, betai-

nů, ammoniových, sulfoniových nebo fosfoniových sloučenin, případně v přítomnosti rozpouštědel, vyznačený tím, že se diepoxid mísí s vodným roztokem hydrátu dianu o teplotě 99 až 130 °C a obsahu dianu 76,0 až 91,5 $\%$ hm. a provede se polyadice.

