



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202 391

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

C 08 G 59/06

(22) Přihlášeno 28 11 78

(21) PV 7793-78

(40) Zveřejněno 30 04 80

(45) Vydáno 30 08 82

(75)

Autor vynálezu

KLANČÍK Luděk, Povrly, RADA Antonín, Ing., Brná nad Labem,
ŠEDIVÝ Jaroslav, Litoměřice, KINCL Jaromír, Ing. a LIDÁŘÍK Miloslav, Ing., Pardubice

(54) Způsob přípravy epoxidových pryskyřic s nízkým stupněm zbarvení

1

Vynález se týká způsobu přípravy epoxidových pryskyřic s nízkým stupněm zbarvení reakcí epoxidové pryskyřice s dianem.

Epoxidové pryskyřice na bázi dianu [2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propanu] jsou viskozni kapaliny nebo pevné látky, používané k nejruznějším účelům, zejména k výrobě nátěrových hmot, dále pak k lepení, laminování, zalévání atd. Základním parametrem kvality epoxidových pryskyřic je obsah epoxidových skupin, kterému odpovídá molekulová hmotnost a další vlastnosti jako viskozita nebo bod měknutí. Důležitou vlastností epoxidových pryskyřic při aplikaci v nátěrových hmotách je barva pryskyřice.

Epoxidové pryskyřice se vyrábějí dvěma základními způsoby. Prvním je přímá kondenzace dianu s epichlorhydrinem, obvykle za přítomnosti vodného roztoku hydroxidu sodného. Reakce se často provádí v prostředí organického rozpouštědla. Kondenzace v prostředí rozpouštědla je technologicky jednodušší než bezrozpouštědlový způsob a také manipulace s roztokem epoxidové pryskyřice je snadnější. Nevýhodou je však nutnost absolutizace pryskyřice oddestilováním rozpouštědla. Přímou kondenzací dianu s epichlorhydrinem nelze rovněž připravit výšemolekulární epoxidové pryskyřice, neboť při jejich přípravě vznikají obtížné dělitelné emulze. Druhým způsobem je reakce dianu s epoxidovou pryskyřicí o nižší molekulové hmotnosti než má výsledný produkt. Tato reakce se provádí obvykle při teplotách 140–210 °C za případné přítom-

2

nosti katalyzátoru buď v tavenině nebo v přítomnosti organického rozpouštědla. Nejčastěji používaným postupem přípravy epoxidových pryskyřic je reakce v tavenině. Při tomto postupu se k tavenině pryskyřice přidá dian, příp. katalyzátor a směs se vyhřeje na reakční teplotu, při které se udržuje do dosažení požadovaného bodu měknutí nebo viskozity. Podle dalšího postupu probíhá reakce z počátku v tavenině a vzrůstající viskozita reakční směsi se snižuje postupným přidáváním rozpouštědla. Při jiném postupu se upravuje viskozita přídavkem organického rozpouštědla v množství do 10 % z hmotnosti směsi, přítomného během celé reakce. Jako rozpouštědla se používají vyšší ketony, sek. a terc. alkoholy, éteracetáty, glykolétery, dimetylformamid, dioxan, atd. Hlavním důvodem použití inerzního rozpouštědla je snížení viskozity reakční směsi, zvláště při přípravě pryskyřic s vysokou molekulovou hmotností.

Produkty získané těmito postupy mají podstatně vyšší stupeň zbarvení než výchozí pryskyřice. Tento rozdíl mezi barvou výchozí pryskyřice a konečným produktem je zvláště výrazný při delších reakčních dobách, kterých je zapotřebí při těchto postupech k přípravě epoxidových pryskyřic o vysoké molekulové hmotnosti. Tmavší barva epoxidové pryskyřice je na závadu zvláště při aplikaci v nátěrových hmotách při přípravě bílých a pastelových odstínů. Další nevýhodou těchto postupů je, že dochází k nežádoucím vedlejším reakcím, vedoucím

k rozvětveným nebo zesítěným produktům, které nepříznivě ovlivňují vlastnosti výsledné epoxidové pryskyřice.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob přípravy epoxidových pryskyřic s nízkým stupněm zbarvení a střední molekulovou hmotností až 20 000 podle vynálezu reakcí epoxidových pryskyřic na bázi dianu o střední molekulové hmotnosti do 1500 s dianem v množství 60 až 120 % teoretického množství dianu daného vzorcem

$$W = \frac{P-K}{K + 0,876},$$

kde je W relativní hmotnostní zlomek dianu vztažený na výchozí epoxidovou pryskyřici, P obsah epoxidových skupin ve výchozí epoxidové pryskyřici v epoxiekv./100 g, K požadovaný obsah epoxidových skupin ve výsledné epoxidové pryskyřici v epoxiekv./100 gramů, případně za přítomnosti katalyzátoru, vyhříváním a udržováním reakční směsi na teplotě v rozmezí 120 až 230 °C do dosažení požadované molekulové hmotnosti epoxidové pryskyřice, který spočívá v tom, že se dian smísí s epoxidovou pryskyřicí a inertním organickým rozpouštědlem v hmotnostním poměru (0,6 až 1,2) $W:1:0,17$ až 2,4, přičemž inertní organické rozpouštědlo se v průběhu vyhřívání reakční směsi oddestiluje. Podle vynálezu lze též postupovat tak, že se epoxidová pryskyřice a inertní organické rozpouštědlo smísí s dianem ve formě 30—85 % roztoku epoxidové pryskyřice v tomto rozpouštědle. V tomto případě se část použitého roztoku epoxidové pryskyřice v inertním organickém rozpouštědle přidá nebo přidává do reakční směsi v závislosti na množství oddestilovaného inertního organického rozpouštědla v průběhu jeho oddestilování. Jako inertní organické rozpouštědlo lze použít rozpouštědla běžně používaná při výrobě epoxidových pryskyřic. S výhodou se však použije toluen, směs toluenu s *n*-butanolem nebo směs toluenu s izobutanolem. Podle dosavadních zkušeností neprobíhá za reakčních podmínek v pozorovatelné míře reakce epoxidové pryskyřice s izobutanolem nebo *n*-butanolem, použitými jako komponenta reakční směsi. Výhodou uvedených rozpouštědel je vysoká tenze par při reakčních teplotách, neboť tak dochází k vytvoření inertní atmosféry nad reakční směsí, která je zvláště důležitá v počáteční fázi reakce, kdy reakční směs obsahuje nezreagovaný, snadno oxidačně štěpitelný dian. To se projevuje výrazným omezením průběhu vedlejších reakcí se štěpnými produkty dianu a zlepšením barvy produktu. Snížení viskozity reakční směsi v počáteční fázi vlivem přítomnosti rozpouštědla též umožňuje dokonalou homogenizaci směsi.

K dosažení co nejnižšího stupně zbarvení výsledné epoxidové pryskyřice se reakční

teplota s výhodou volí v závislosti na požadované molekulové hmotnosti výsledné epoxidové pryskyřice podle tabulky 1, kde je M molekulová hmotnost výsledné pryskyřice, t bod měknutí výsledné pryskyřice stanovený metodou kulička — kroužek podle ČSN 65 7060 a t_m maximální reakční teplota.

Postupem podle vynálezu se připravuje pryskyřice s velmi nízkým stupněm zbarvení. Zatímco u dosavadních postupů užívajících reakci epoxidové pryskyřice s dianem se zvýší stupeň zbarvení, stanovený podle jodové stupnice dle ČSN 67 3011, nejmeně o 4 až 50 J_2 oproti výchozí pryskyřici, zvýší se při postupu podle vynálezu stupeň zbarvení nejvýše o 2 mg J_2 . Další výhodou postupu podle vynálezu je zkrácení celkové doby přípravy epoxidových pryskyřic o 10 až 50 % ve srovnání s dosavadními způsoby. Uplatnění tohoto postupu je vhodné zejména v návaznosti na rozpouštědlový způsob přípravy výchozích epoxidových pryskyřic přímou kondenzací dianu s epichlorhydrinem.

Tabulka 1

M	t (°C)	t_m (°C)
do 2300	do 110	190
2300—3600	110—130	200
nad 3600	nad 130	210

Příklad 1

Do 2 l skleněné baňky opatřené míchadlem se naváží 1400 g 60 % roztoku epoxidové pryskyřice v toluenu. K tomuto roztoku se přidá 155 g dianu a 0,01 g hydroxidu lithného. Směs se za míchání vyhřívá takovou rychlostí, že veškerý toluen oddestiluje za atmosférického tlaku během 1 h. Pak se směs udržuje 1 h při teplotě 180 °C, 1 h při 190 °C, 0,5 h při 200 °C, a 0,5 h při 210 °C.

Nakonec se pryskyřice vypustí na plech a rozdrtí.

Příklad 2

Do 2 l skleněné baňky opatřené míchadlem se naváží 1400 g 50 % roztoku epoxidové pryskyřice ve směsi toluenu s izobutanolem v hmotnostním poměru 2:1 a k roztoku se přidá 49 g dianu. Během 1,5 h se za míchání oddestilují rozpouštědla a pak se reakční směs udržuje 0,5 h při teplotě 170 °C, 0,5 h při 180 °C a 0,5 h při 190 °C.

Nakonec se pryskyřice vypustí na plech a rozdrtí.

Příklad 3

Připraví se 1750 g 40 % roztoku epoxidové pryskyřice v toluenu. Z tohoto množství se odváží do 1,5 l baňky opatřené míchadlem 1000 g roztoku a přidá se 339 g dianu a 0,5 g uhličitanu sodného. Obsah baňky se za míchání zahřívá. Po oddestilování asi 400 g toluenu se přidá dalších 400 g roztoku epoxidové pryskyřice a po oddestilování nových asi 300 g toluenu se přidá zbytek roztoku epoxidové pryskyřice. Celková doba oddestilování toluenu je 1,5 h. Pak se směs udržuje 1 h při teplotě 180 °C, 1 h při 190 °C a 0,5 h při 200 °C.

Nakonec se produkt vypustí.

Příklad 4

Připraví se 1250 g 55 % roztoku epoxidové pryskyřice v toluenu. Z tohoto množství se do 1-litrové baňky opatřené míchadlem odváží 800 g roztoku a přidá se 52,5 g dianu. Směs se za míchání vyhřívá. Vždy po oddestilování asi 200 g toluenu se přidá ve dvou dávkách zbytek roztoku epoxidové pryskyřice do celkové navážky 1250 g. Po oddestilování toluenu se zvýší teplota na 170 °C a po 1 h se produkt vylíje na plech.

Příklad 5

Do skleněné 2 l baňky opatřené míchadlem se naváží 1000 g epoxidové pryskyřice, 509 g dianu, 400 g toluenu a 1 g uhličitanu sodného. Směs se za míchání vyhřívá. Po oddestilování toluenu se reakční směs udr-

žuje 1 h při teplotě 180 °C, 1 h při 190 °C, 1 h při 210 °C a 0,5 h při 220 °C.

Nakonec se produkt vylíje na plech.

Příklad 6

Do 2 l skleněné baňky opatřené míchadlem se naváží 1400 g 50 % roztoku epoxidové pryskyřice v toluenu. Přidá se 192 g dianu a 0,7 g uhličitanu sodného a směs se za míchání vyhřívá za současného oddestilování rozpouštědla. Po oddestilování rozpouštědla se reakční směs udržuje 1 h při teplotě 180 °C, 1 h při 200 °C a 1 h při 220 °C.

Pak se produkt vylíje na plech a nechá ztuhnout.

Příklad 7

Do 1,5 l skleněné baňky opatřené míchadlem se naváží 1000 g 70 % roztoku epoxidové pryskyřice v etylenglykolmonoethyléru. K tomuto roztoku se přidá 300 g dianu a směs se za míchání vyhřívá takovou rychlostí, že etylenglykolmonoethyléter oddestiluje za 1,5 h. Pak se udržuje teplota směsi 1 h při 180 °C, 1 h při 190 °C a 0,5 h při 200 °C.

Nakonec se produkt vylíje na plech.

Výsledky uvedených příkladů jsou shrnuty v tabulce 2, kde je P obsah epoxidových skupin ve výchozí epoxidové pryskyřici, K obsah epoxidových skupin v připravené epoxidové pryskyřici, t její bod měknutí stanovený podle ČSN 65 7060 a τ je celková doba přípravy. Barva epoxidové pryskyřice je stanovena dle ČSN 67 3011 ve 40 % roztoku epoxidové pryskyřice v butylcellosolvu.

Tabulka 2

Příklad	Výchozí pryskyřice			Připravená pryskyřice			τ (h)
	P (epoxiekv./100 g)	t (°C)	barva (mg J)	K	t (°C)	barva (mg J)	
1	0,265	50	0—1	0,045	135	2	4,5
2	0,190	64	0—1	0,119	93,5	1	3,0
3	0,529	—	4	0,055	123,5	4	4,0
4	0,300	48,5	0	0,225	65	0	2,5
5	0,529	—	4	0,039	144	6	5,0
6	0,256	56	1	0,012	150	2	4,5
7	0,527	—	2	0,074	115,5	3	4,0

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy epoxidových pryskyřic s nízkým stupněm zbarvení a střední molekulovou hmotností až 20 000 reakcí epoxidových pryskyřic na bázi dianu o střední molekulové hmotnosti do 1500 s dianem v množství 60 až 120 % teoretického množství dianu daného vzorcem

$$W = \frac{P-K}{K + 0,876} ,$$

kde je W relativní hmotnostní zlomek dianu vztažený na výchozí epoxidovou pryskyřici, P obsah epoxidových skupin ve výchozí epoxidové pryskyřici v epoxiekv./100 g, K požadovaný obsah epoxidových skupin ve výsledné epoxidové pryskyřici v epoxiekv./100 g, případně za přítomnosti katalyzátoru, vyhříváním a udržováním reakční směsi na teplotě v rozmezí 120 až 230 °C do dosažení požadované molekulové hmotnosti epoxidové pryskyřice význačné tím, že se dian smísí s epoxidovou pryskyřicí a inertním

organickým rozpouštědlem v hmotnostním poměru [0,6 až 1,2] W:1:0,17 až 2,40, přičemž inertní organické rozpouštědlo se v průběhu vyhřívání reakční směsi oddestiluje.

2. Způsob podle bodu 1 význačný tím, že se epoxidová pryskyřice a inertní organické rozpouštědlo smísí s dianem ve formě 30 až 85 % roztoku epoxidové pryskyřice v tomto rozpouštědle.

3. Způsob podle bodu 2 význačný tím, že se část použitého roztoku epoxidové pryskyřice v inertním organickém rozpouštědle přidá nebo přidává do reakční směsi v závislosti na množství oddestilovaného inertního organického rozpouštědla v průběhu jeho oddestilování.

4. Způsob podle bodu 1 nebo 2 nebo 3 význačný tím, že se jako inertní organické rozpouštědlo použije toluen, směs toluenu s n-butanolem nebo směs toluenu s izobutanolem.