



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

211068

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

C 08 G 59/06

(22) Přihlášeno 25 10 79
(21) (PV 7234-79)

(40) Zveřejněno 31 10 80

(45) Vydáno 15 05 84

(75)
Autor vynálezu

KINCL JAROMÍR ing., LIDÁŘÍK MILOSLAV ing. CSc., PARDUBICE,
ŠEDIVÝ JAROSLAV ing., LITOMĚŘICE, HANZLÍK MIROSLAV, Ústí nad Labem,
KLANČÍK LUDĚK, POVRLY, KOCIÁN ANTONÍN ing., Ústí nad Labem,
RADA ANTONÍN ing., BRNÁ.

(54) Způsob přípravy reaktivních nízkomolekulárních
a středně molekulárních epoxidových pryskyřic

1

Vynález se týká způsobu přípravy epoxidových pryskyřic o molekulové hmotnosti 500 až 900, vyznačujících se úzkou distribuční křivkou molekulových hmotností a velmi dobrou reaktivitou při jejich dalším zpracování polyadici s dianem na výšemolekulární typy pryskyřic.

Dianové nízkomolekulární a středněmolekulární epoxidové pryskyřice, tj. o mol. hmotnosti do 900, se připravují obvykle jednostupňovou nebo dvoustupňovou kondenzací dianu s epichlorhydrinem v prostředí hydroxidu alkalickeho kovu, a to buď v přítomnosti organických rozpouštědel rozpouštějících vznikající epoxidovou pryskyřici (např. brit. pat. č. 1 063 540) nebo v nepřítomnosti rozpouštědel (např. brit. pat. č. 1 007 854).

Připravují-li se pryskyřice bez přítomnosti rozpouštědel, vypadávají z vodného roztoku v pevné formě a proto musí celá syntéza probíhat při teplotách nad teplotou tání vznikající pryskyřice.

Tato skutečnost s sebou nese řadu technických obtíží, které jsou tím větší, čím má vyrobená pryskyřice vyšší molekulovou hmotnost, a tím i vyšší teplotu tání.

Je to především obtížná manipulace s taveninou pryskyřice, namáhavé promývání vodou při jejím čištění od zbytků nezreagovaných složek a vedlejších reakčních zplodin, tvorba špatně dělitelných emulzí a z toho vyplývající nedokonalé vyčištění, velká spotřeba promývacích vod a značné ztráty při izolaci.

Vedle toho je obvykle nutno čistit taveninu pryskyřice filtrací, což představuje další potíže. Vlivem nedokonalého promytí se v pryskyřici mohou objevovat ještě zákaly tvořené gelovitými mikročásticemi pryskyřice, které se pak obtížně odstraňují.

Výhodou tohoto postupu je poměrně vysoká reaktivita pryskyřice, která je výhodná zejména při zpracování produktů jejich další reakcí s dianem na výšemolekulární epoxidové pryskyřice.

Tato polyadice probíhá zahříváním obou složek bez vzniku vedlejších reakcí, a to požadovanou rychlostí bez použití katalyzátorů. Ve srovnání s epoxidovými pryskyřicemi kondenzovanými v přítomnosti organických rozpouštědel mají tyto pryskyřice při použití stejného molárního poměru výchozích složek vyšší obsah epoxidových skupin a užší distribuční křivku molekulových hmotností.

Naproti tomu u kondenzace prováděné v přítomnosti organických rozpouštědel rozpouštějících vznikající pryskyřici potíže s izolací pryskyřice se nevyskytují.

Pryskyřičný roztok je dobře manipulovatelný, snadno se filtruje a při dalším zpracování pryskyřice na výšemolekulární produkty je možno vycházet přímo z něho. Nedostatkem rozpouštědlového postupu je zejména to, že při polyadiční reakci probíhá řada vedlejších reakcí, takže produkty mají při stejné teplotě měknutí nižší obsah epoxidových skupin a proto menší reaktivitu.

Stanovením distribuční křivky molekulových hmotností bylo zjištěno, že takto připravené pryskyřice obsahují větší množství nízkomolekulárních a vysokomolekulárních podílů. Kromě toho při čištění pryskyřice praním vodou je zde nebezpečí vzniku špatně dělitelných emulzí.

Ve srovnání s postupy kondenzace prováděnými od samého počátku v přítomnosti organických rozpouštědel má postup podle vynálezu řadu předností.

Pryskyřice vyrobené tímto technologickým postupem mají při zachování stejného molárního poměru výchozích složek vyšší obsah epoxidových skupin, vyšší bod měknutí a naopak nemají sklon k tvorbě nežádoucích a obtížně odstranitelných zákalů.

Po kondenzaci dochází snadno k rychlému oddělování vedlejších reakčních zplodin od pryskyřičného produktu, který pak není třeba promývat, čímž se odstraní ztráty pryskyřice způsobené touto operací.

Výhody postupu spočívají kromě toho i ve snadné manipulaci s roztoky pryskyřice, z nichž je možno přímo vycházet při zpracování získaných pryskyřic na výšemolekulární produkty další kondenzací s dianem, která prakticky probíhá již při oddestilování rozpouštědel z roztoků. Tím se zejména zkracuje doba přípravy výšemolekulárních pryskyřic a současně se snižuje i jejich barevnost.

Nedostatky obou uvedených výrobních postupů odstraňuje následující vynález, jehož předmětem je způsob přípravy reaktivních nízkomolekulárních a středněmolekulárních epoxidových pryskyřic kondenzací dianu s epichlorhydrinem v molárním poměru 1:1,3 až 1:2,1 ve vodném prostředí v přítomnosti alkalických hydroxidů s následujícím odstraněním nezureagovaných reakčních složek, vedlejších reakčních zplodin a popřípadě pomocných látek a případně izolací produktu oddestilováním těkavých podílů.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že v průběhu nebo po ukončení kondenzační reakce dianu s epichlorhydrinem, případně po následném částečném nebo úplném odstranění oddělené vodné fáze se do reakční směsi přidá toluen nebo jeho směs obsahující nejvýše 40 hmot. % rozpouštědel ze skupiny zahrnující n-butanol, izobutanol a izopropanol, a to v takovém množství, aby vznikl 35 až 85% pryskyřičný roztok.

Srovnání základních vlastností výšemolekulárních pryskyřic získaných reakcí dianu s pryskyřicemi připravenými kondenzací v rozpouštědlech a s pryskyřicemi vyrobenými podle vynálezu je uvedeno v následující tabulce:

T a b u l k a

základní pryskyřice		výšemolekulární pryskyřice			
příprava epoxyeqv./100 g		příprava		vlastnosti	
		teplota °C	doba h	t. m. °C	epoxyeqv./100 g
v rozpouštědle	0,29	200	4	122	0,038
podle vynálezu	0,32	200	4	136	0,040
v rozpouštědle	0,34	200	5	114	0,045
podle vynálezu	0,39	200	5	141	0,046

Z tabulky je zřejmé, že za jinak stejných podmínek probíhá reakce dianu s nízkomolekulární epoxidovou pryskyřicí připravenou podle vynálezu rychleji s minimem průběhu vedlejších reakcí ve srovnání s pryskyřicemi připravenými kondenzací v organických rozpouštědlech, které mají navíc nižší body měknutí a současně menší obsah epoxidových skupin.

P ř í k l a d 1

Do kondenzačního reaktoru o obsahu 6 l se za míchání předloží 1 400 ml vody, 1 110 g epichlorhydrinu a 1 550 g dianu. Ke směsi těchto látek se při teplotě 20 °C přidá 350 g 41,6% vodného roztoku hydroxidu sodného a reakční směs se míchá 1,5 h za chlazení tak, aby její teplota nepřestoupila 50 °C.

Po této době se přidá najednou ještě 920 g vodného roztoku hydroxidu sodného uvedené koncentrace a teplota směsi se postupně zvyšuje tak, aby během 15 až 20 minut dosáhla 90 až 95 °C.

Pak se obsah reaktoru míchá ještě 20 minut, načež se míchání zastaví a spodem reaktoru se odpustí nejméně 2 650 g odděleného matečného louhu. Epoxidová pryskyřice se potom rozpustí přidávkem 2 000 g toluenu, odstraní se zbylá spodní vrstva a roztok pryskyřice se zneutralizuje 400 g 10% kyseliny sírové.

Znovu se vodná fáze odstraní a pryskyřičný roztok se zbaví posledních zbytků vody azeotropickou destilací. Suchý roztok se pak přefiltruje a nakonec se zbaví ještě toluenu vakuovou destilací při teplotách do 150 °C.

Získaná pryskyřice má obsah epoxidových skupin 0,32 epoxyeqv./100 g, obsah chloru 0,16 hmot. % a teplotu měknutí 45 °C.

Pryskyřice připravená stejným postupem, avšak s tím rozdílem, že toluen se přidá do reakční směsi ještě před přidávkem prvního podílu vodného roztoku hydroxidu sodného, má obsah epoxidových skupin 0,29 epoxyeqv./100 g, obsah chloru 0,25 hmot. % a teplotu měknutí 50 °C.

P ř í k l a d 2

Do kondenzačního reaktoru o obsahu 6 l se za míchání přeloží 1 400 ml vody, 1 170 g epichlorhydrinu a 1 530 g dianu. Do směsi těchto složek se přidá 350 g 41,9% vodného roztoku hydroxidu sodného a dále se postupuje stejně jako v příkladu 1, pouze s tím rozdílem, že druhý podíl roztoku hydroxidu sodného shora uvedené koncentrace se použije v množství

1 000 g a pryskyřičná fáze se rozpustí ve směsi toluenu a izopropanolu ve hmot. poměru obou rozpouštědel 2:1.

Izolovaná kapalná pryskyřice má obsah epoxidových skupin 0,39 epoxyeqv./100 g a obsah chloru 0,2 hmot. %.

Pryskyřice připravené stejným postupem, avšak v přítomnosti rozpouštědel po celou dobu konzace základních složek, má obsah epoxidových skupin 0,34 epoxyeqv./100 g a obsah chloru 0,35 hmot. %.

P ř í k l a d 3

Do kondenzačního reaktoru o obsahu 5 l se za míchání předloží 1 140 ml vody, 1 610 g epichlorhydrinu a 1 610 g dianu. Ke směsi těchto látek se při teplotě 20 °C přidá 272 g 41% vodného roztoku hydroxidu sodného a reakční směs se míchá za chlazení 1,5 h tak, aby teplota nepřestoupila 50 °C. Po této době se přidá najednou 818 g vodného roztoku hydroxidu sodného uvedené koncentrace a teplota směsi se zvyšuje takovou rychlostí, aby během 15 až 20 minut dosáhla 90 až 97 °C.

Pak se obsah reaktoru míchá 20 minut a přidá se 1 000 g směsi toluenu s izobutanolem ve hmot. poměru obou rozpouštědel 3:1. Míchání se zastaví a spodem se odpustí matečný louh. Pryskyřičný roztok se zpracuje stejným způsobem jako v příkladu 1.

Izolovaná pevná pryskyřice má t. m. 66 °C, obsah epoxidových skupin 0,22 epoxyeqv./100 g a obsah chloru 0,15 % hmot. Pryskyřice kondenzovaná ve stejném poměru dianu, epichlorhydrinu a hydroxidu sodného v prostředí organických rozpouštědel má t. m. 64 °C, obsah epoxidových skupin 0,19 epoxyeqv./100 g a 0,3 % hmot. chloru.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy reaktivních nízkomolekulárních a středněmolekulárních epoxidových pryskyřic kondenzací dianu s epichlorhydrinem v molárním poměru 1:1,3 až 1:2,1 ve vodném prostředí v přítomnosti alkalických hydroxidů s následujícím odstraněním nezreagovaných reakčních složek, vedlejších reakčních zplodin a popřípadě pomocných látek a případně izolací produktu oddestilováním těkavých podílů, vyznačující se tím, že v průběhu nebo po ukončení kondenzační reakce dianu s epichlorhydrinem, případně po následném částečném nebo úplném odstranění oddělené vodné fáze se do reakční směsi přidá toluen nebo jeho směs obsahující nejvýše 40 hmot. % rozpouštědel ze skupiny zahrnující n-butanol, izobutanol a izopropanol, a to v takovém množství, aby vznikl 35 až 85% pryskyřičný roztok.