



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

## 266024

(11) (B1)

(13)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C 08 L 63/00

(22) Přihlášeno 29 10 87

(21) PV 7751-87.L

(40) Zveřejněno 14 03 89

(45) Vydáno 13 06 90

(75)

Autor vynálezu

KRUDENC LADISLAV ing., LIBOUCHEC, NOVÁK JIŘÍ ing. CSc., ÚSTÍ nad Labem

### (54) Způsob přípravy nízkoviskózního aromatického modifikátoru epoxidových pryskyřic

(57) Řešení představuje způsob přípravy nízkoviskózního aromatického modifikátoru s výrazným ředícím účinkem pro epoxid. pryskyřice tvrzeňé alifatickými polyaminy, který spočívá v tom, že se zahřívá směs 1 molu bisfenolu A, 0,5 až 5 molů fenolické sloučeniny, 2,5 až 10 molů allylchloridu a 2 až 8 molů KOH nebo NaOH s výhodou poměru složek 1:1 až 3:3 až 7:3,5 až 5,5 molů ve vodně alkoholickém roztoku za míchání 1 až 8 hodin při bodu varu reakční směsi, okyselením na pH 5, separací organické fáze z které se odstraní těkavé podíly destilací do teploty 100 až 120 °C za tlaku 3,33 kPa po dobu 1 hodiny, přičemž fenolickými sloučeninami jsou fenol, a/nebo halogenfenoly a/nebo alkylfenoly o velikosti alkylu s 1 až 10 uhlíkovými atomy a/nebo rezorcin a/nebo pyrokatechin.

Vynález se týká způsobu přípravy nízkoviskózního aromatického modifikátoru epoxidových pryskyřic s výrazným ředicím účinkem.

Pro zajišťování dobré zpracovatelnosti epoxidových pryskyřic se vyžaduje jejich co nejnižší viskozita. Ta závisí na teplotě, na relativní molekulové hmotnosti pryskyřice, její reaktivitě s tvrdidlem aj. Obecně platí, že snížení viskozity lze dosáhnout přidávkem nízkomolekulárních látek. Organická rozpouštědla většinou ze směsi těkají. Reaktivní rozpouštědla typu glycidéterů zvyšují spotřebu tvrdidla, zvyšují exotherm a jsou vesměs zdraví škodlivá. Plastifikátory typu dibutylftalátu mají vysokou viskozitu, často nedostačující odolnost vůči suchému teplu a různým chemikáliím. Naředění estery kyseliny maleinové rovněž není vhodné, protože jejich dvojnásobky reagují s primárními aminoskupinami, čímž zvyšují alifatický podíl ve hmotě a snižují tak tepelnou i chemickou odolnost. V poslední době se používá ve stavebnictví benzylalkohol, snižuje ale tepelnou odolnost.

Nedávno bylo zjištěno, že modifikace allyléteru bisfenolu A přináší při poklesu viskozity na úroveň diizooktylftalátu výrazně příznivější odolnost vůči suchému teplu i řadě chemikálií. Ukazuje se ale, že pro některá aplikační použití by bylo zapotřebí získat aromatický modifikátor s ještě nižší molekulovou hmotností a tím i viskozitou.

Nyní jsme zjistili, že nízkoviskózní aromatické modifikátory epoxidových pryskyřic lze připravit reakcí 1 molu bisfenolu A, 0,5 až 5 molů fenolické sloučeniny, 2,5 až 10 molů allylchloridu a 2 až 8 molů KOH či NaOH s výhodou 1 molu bisfenolu, 1 až 3 molů fenolické sloučeniny, 3 až 7 molů allylchloridu, 3,5 až 5,5 molů hydroxidu ve vodně alkoholickém prostředí za míchání a zahřívání 1 až 8 hodin při teplotě varu reakční směsi pod zpětným chladičem, okyselením na  $\text{pH} = 5$ , separací organické fáze, z které se odstraní těkavé podíly destilací do teploty 100 až 120 °C při tlaku 3,33 kPa. Fenolickými sloučeninami rozumíme fenol a/nebo alkylfenoly o ve velikosti alkyly  $\text{C}_1$  až  $\text{C}_{10}$ , a/nebo halogenfenoly, a/nebo pyrotechin a/nebo resorcin. Takto připravené modifikátory jsou směsí allyléterů bisfenolu A, allyléterů fenolických sloučenin, dále pak v jádře allylovaných fenolů a případně volných fenolů a bisfenolu A.

Molárními poměry výchozích surovin a dobou reakce lze ovlivňovat viskozitu, případně urychlující účinky modifikátorů. Při vyšším molárním poměru allylchloridu vůči hydroxylovým skupinám fenolických sloučenin, včetně bisfenolu A a jim odpovídajícím množstvím KOH (NaOH) se získají produkty s nízkou viskozitou a tím i s výrazným ředicím účinkem. Použijeme-li při přípravě modifikátorů nižšího molárního poměru k hydroxylovým skupinám fenolických sloučenin tak, aby jejich část zůstala nezreagovaná, získáme produkt sice s vyšší viskozitou, ale též i s vyššími účinky urychlujícími. Podobně působí i doba reakce. Čím je delší, tím více klesá viskozita i urychlující účinky a naopak její zkrácení vede k produktům s vyšší viskozitou, ale též s vyššími účinky urychlujícími.

Ředicí účinky různých aromatických modifikátorů uvádí následující tabulka. Jedná se o srovnání poklesu viskozity 10% roztoků modifikátorů v nízkomolekulární epoxidové pryskyřici dianového typu o střední molekulové hmotnosti 397 s běžně používanými modifikátory téže koncentrace vůči viskozitě samotné pryskyřice.

epox. pryskyřice s epoxid. ekvival. 0,504 mol/100 g	viskozita při 25 °C v Pa.s 13,40
20% roztok modifikátoru z př. 1 ve výše uvedené pryskyřici	1,13
20% roztok modifikátoru z př. 2	0,82
20% roztok modifikátoru z př. 3	4,20
20% roztok modifikátoru z př. 5	1,47
20% roztok bisallyléteru bisfenolu A	3,20
20% roztok dibutylftalátu	2,10
20% roztok diizooktylftalátu	2,30

Nízkoviskózní aromatické modifikátory se připraví z bisfenolu A běžné provozní kvality, technického fenolu, alkylfenolů o délce alkyly 1 až 10, halogenfenolů, resorcinu, případně jejich směsi a z allylchloridu. Po jejich smíchání v příslušném molárním poměru se přidá 15 až 35 % hmot. ethylalkoholu (případně jiného alifatického alkoholu o 1 až 4 uhlících) počítáno na hmotnost reakční směsi a odpovídající množství techn. KOH nebo NaOH ve 2 až 4násobném hmot. množství vody vztaženo na KOH. Tato směs se vaří pod zpětným chladičem za míchání požadovanou dobu. Po skončení varu se reakční směs ochladí, okyselí zředěnou HCl nebo  $H_2SO_4$  (5 až 25 % hmot.) na  $pH = 5$  a separuje se horní organická fáze. Ta se zbaví těkavých podílů destilací do teploty  $100\text{ }^\circ\text{C}$  až  $120\text{ }^\circ\text{C}$  při tlaku 3,33 kPa po dobu 1 hodiny. Konečný produkt tvoří hnědá kapalina slabě aromatického zápachu. Místo bisfenolu A lze použít i jiné bisfenoly nebo jejich směsi. Podle reakčních podmínek lze získat různé aromatické modifikátory.

#### P ř í k l a d 1

Směs 228 g (1 mol) bisfenolu A, 188 g (2 moly) fenolu, 382 g (5 molů) allylchloridu, 600 g ethylalkoholu a 253 g (4,5 molu) KOH v 600 g vody se vaří pod zpětným chladičem 5 hodin. Po skončení varu se reakční směs ochladí a okyselí 20% HCl na  $pH = 5$ . Oddělí se horní organická fáze od spodní vodné a oddestilují se z ní těkavé podíly do teploty  $100\text{ }^\circ\text{C}$  při tlaku 3,33 kPa po dobu 1 hodiny. Získá se 540 g světle hnědého produktu o viskozitě  $0,037\text{ Pa}\cdot\text{s}/25\text{ }^\circ\text{C}$ , který obsahuje asi 80 % hmot. allyléterů bisfenolu A a fenolu, 15 % hmot. v jádře allylovaných fenolů a asi 5 % hmot. volných fenolů.

#### P ř í k l a d 2

Směs 228 g (1 mol) bisfenolu A, 282 g (3 moly) fenolu, 460 g (6 molů) allylchloridu, 600 g ethylalkoholu, 200 g (5 molů) NaOH v 600 g vody se vaří pod zpětným chladičem za míchání 2 hodiny. Po ochlazení a okyselení reakční směsi na  $pH = 5$  se reakční směs zpracuje podle př. 1. Získá se 640 g hnědého produktu o průměrném složení asi 70 % hmot. allyléterů bisfenolu A a fenolu, 20 % hmot. v jádře allylovaných fenolů a asi 10 % hmot. volných fenolů. Viskozita je  $0,021\text{ Pa}\cdot\text{s}/25\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### P ř í k l a d 3

Směs 228 g (1 mol) bisfenolu A, 412 g (2 moly) oktylfenolu, 382 g (5 molů) allylchloridu, 600 g izopropylalkoholu, 224 g (4 moly) KOH v 600 g vody se vaří pod zpětným chladičem po dobu 6 hodin. Dále se reakční směs zpracuje podle př. 1. Získá se 748 g hnědého produktu o viskozitě  $0,039\text{ Pa}\cdot\text{s}/25\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### P ř í k l a d 4

Směs 228 g (1 mol) bisfenolu A, 75 g (0,5 molu) p-terc.butylfenolu, 47 g (0,5 molu) fenolu, 230 g (3 moly) allylchloridu, 600 g ethylalkoholu a 168 g (3 moly) KOH v 600 g vody se vaří 5 hodin pod zpětným chladičem. Zpracováním reakční směsi podle př. 1 se získá 494 g produktu o viskozitě  $0,057\text{ Pa}\cdot\text{s}/25\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### P ř í k l a d 5

228 g (1 mol) bisfenolu A, 257 g (2 moly) p-chlorfenolu, 500 g ethylalkoholu, 252 g (4,5 molu) KOH v 800 g vody a 383 g (5 molů) allylchloridu se vaří za míchání pod zpětným chladičem 2 hodiny. Zpracováním reakční směsi podle př. 1 se získá 625 g hnědého produktu o viskozitě  $0,027\text{ Pa}\cdot\text{s}/25\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### P ř í k l a d 6

Směs 228 g (1 mol) bisfenolu A, 110 g (1 mol) resorcinu, 400 g ethylalkoholu, 252 g

(5 molů) KOH v 650 g vody a 383 g (5 molů) allylchloridu se vaří za intenzivního míchání 3 hodiny pod zpětným chladičem. Zpracováním reakční směsi podle př. 1 se získá 496 g tmavohnědého produktu o viskozitě 1,827 Pa,s/25 °C.

#### P Ř E D M Ě T V Y N Ā L E Z U

Způsob přípravy nízkoviskózního aromatického modifikátoru epoxidových pryskyřic s výrazným ředícím účinkem vyznačený tím, že se zahřívá směs 1 molu bisfenolu A, 0,5 až 5 molů fenolické sloučeniny, 2,5 až 10 molů allylchloridu a 2 až 8 molu hydroxidu draselného nebo sodného s výhodou 1:1 až 3:3 až 7:3,5 až 5,5 molů těchto složek ve vodně-alkoholickém roztoku za míchání 1 až 8 hodin při teplotě varu reakční směsi, okyselením reakční směsi na pH 5, separací organické fáze, z které se odstraní těkavé podíly destilací do teploty 100 až 120 °C za tlaku 3,33 kPa po dobu 1 hodiny, přičemž fenolickými sloučeninami se rozumí fenol, a/nebo halogenfenoly, a/nebo alkylfenoly o velikosti alkyly C<sub>1</sub> až C<sub>10</sub>, a/nebo resorcin a/nebo pyrokatechin.