

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

223336

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 L 63/00

(22) Přihlášeno 26 03 82
(21) [PV 2125-82]

(40) Zveřejněno 31 12 82

(45) Vydáno 15 03 86

(75)

Autor vynálezu

NOVÁK JIŘÍ ing. CSc., WIESNER IVO ing., ÚSTÍ nad Labem

[54] Způsob přípravy epoxidových aduktů

1

2

Účelem vynálezu je zvýšit účinnost heterogenní katalýzy při přípravě kapalných epoxidových elastomerů. Tím se zkrátí reakční doba, a to má příznivý vliv na rozsah uplatnění vedlejších reakcí. Získaný elastomer má nižší viskozitu a lepší zpracovatelnost a skladovatelnost.

Uvedeného účelu se dosáhne rozpuštěním katalyzátoru ve vodě při nasazování operace, během vyhřívání na reakční teplotu, což je nad 120 °C, se voda oddestiluje a katalyzátor se vyloučí ve velmi jemné formě.

Vynález se týká způsobu přípravy epoxidových aduktů polymerních mastných kyselin, nízkomolekulárních karboxylových polyesterů, nízkomolekulárních karboxylových polymerů nebo kopolymerů s nízkomolekulárními epoxidovými pryskyřicemi.

Zmíněné adukty se používají jako flexibilní složky pro epoxidové dvousložkové laky, licí hmoty, tmely, lepidla, laminační hmoty a při výrobě epoxidových elastomerů. Od aduktů se požaduje, aby měly při dostatečném obsahu epoxidových skupin co nejnižší viskozitu a co nejdelší skladovatelnost.

Znamé způsoby přípravy aduktů jsou založeny na smísení látek obsahujících skupiny -COOH s nízkomolekulárními epoxidovými pryskyřicemi a provedení polyadice působením zvýšené teploty v obvyklém rozsahu 120 až 200 °C, často v inertní atmosféře (kysličník uhlíčitý, dusík). Pokud se reakce nekatalyzuje, probíhá polyadice pomalu a souběžně probíhá nežádoucí vedlejší reakce, např. polymerace epoxidových skupin nízkomolekulární pryskyřice, katalyzovaná protonem skupiny -COOH. Aby se polyadice urychlila a potlačily se nežádoucí vedlejší reakce, používají známé způsoby přípravy různé katalyzátory, zejména kvartérní amoniové sloučeniny, trietanolaminborát a sekundární nebo terciární aminové sloučeniny [britské patenty 1 016 354 a 1 136 672, US patenty 3 173 971 a 3 280 056, francouzský patent č. 1 559 969, atd.).

Znamé katalyzátory, úspěšně katalyzující polyadici a výrazně potlačující polymeraci epoxidových skupin, podporují jiné nežádoucí vedlejší reakce, jak během polyadice, tak během skladování produktu. Vnější projev těchto nežádoucích reakcí je pokles obsahu epoxidových skupin, rychlý nárůst viskozity, tvorba gelovitých částic až i želatinace v bloku během skladování a podstatné zhoršení barvy. Ukázalo se, že podstatou těchto vedlejších reakcí jsou zejména aniontově řízené polymerace epoxidových skupin, izomerace epoxidových skupin a odštěpování epoxidového kyslíku provázené vznikem nenasycených vazeb. Uváděné nežádoucí reakce vedlejší byly pozorovány u kvartérních amoniových sloučenin, alifatických sekundárních a terciárních aminů, u trietanolaminborátu, heterocyklických sekundárních aminů a terciárních aminů a u benzyldimethylaminu. Nejvyšší podíl nežádoucích vedlejších reakcí byl nalezen při použití trimethylaminu, triethylaminu, pyridinu, tributylaminu, N-methylpiperidinu, dicyklohexylaminu, dibutylaminu, dimethylaminoetanolu a benzyldimethylaminu. Současně s tím byla pozorována i krátká doba skladovatelnosti, která nepřekročila 6 až 8 měsíců při 25 °C.

Nedávno jsme zjistili, že průběh polyadice nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic s polymerními mastnými kyselinami lze účinně katalyzovat při potlačení nežádoucích vedlejších reakcí epoxidových skupin 0,01 až 1 hmot. % stericky stíněných ter-

ciárních aminů nebo betainů (čs. autorská osvědčení č. 193 363 a 193 364). Jakýkoliv přítomný amin nebo betain je ale potenciálním katalyzátorem vedlejších reakcí, zejména při skladování.

Jiným řešením bylo použití 0,02 až 0,2 hmot. % sodných či draselných solí kyseliny siřičité nebo dithioničité jako katalyzátoru (čs. autorské osvědčení č. 164 579). Protože ale jde o heterogenní katalýzu, je potřeba používat větší množství těchto katalyzátorů (oproti aminům), aby doba reakce při reakční teplotě byla co nejkratší (jinak roste viskozita produktu) a ještě se musí zajišťovat jejich rozemletí před použitím.

Nyní bylo zjištěno, že výše uvedené nedostatky lze odstranit a nízkoviskózní epoxidové adukty s dlouhou skladovatelností lze připravit způsobem přípravy podle tohoto vynálezu reakcí polymerních mastných kyselin, nízkomolekulárních karboxylových polyesterů a/nebo nízkomolekulárních karboxylových polymerů či kopolymerů s nízkomolekulárními epoxidovými pryskyřicemi za přítomnosti 0,01 až 0,15 % hmot. sodných nebo draselných solí kyseliny siřičité nebo dithioničité, vztaženo na hmotnost epoxidových pryskyřic a látek obsahujících skupiny -COOH. Tento způsob spočívá v tom, že se do reakční směsi přidá 0,05 až 1 % hmot. vody, která se během vyhřívání na reakční teplotu oddestiluje.

Způsob podle vynálezu výrazně snižuje potřebné množství katalyzátoru pro stejnou rychlost polyadice nebo zkracuje reakční dobu při stejném množství katalyzátoru, což je ještě výhodnější z hlediska uplatnění nežádoucích vedlejších reakcí. Proto se získávají nízkoviskózní adukty. Soli kyseliny siřičité i dithioničité mají při běžných skladovacích podmínkách nižší podpurný vliv na vedlejší reakce než dusíkaté katalyzátory, a proto lze prodloužit skladovatelnost produktů i na 5 let.

Obvykle se připravují adukty reakcí 2 molů nízkomolekulární epoxidové pryskyřice s 1 molem polymerních mastných kyselin, nízkomolekulárních karboxylových polyesterů nebo nízkomolekulárních karboxylových polymerů či kopolymerů, nejlépe telechelických. Lze však použít i vyšší nebo nižší molární poměry podle požadovaných parametrů aduktu pro jednotlivá použití.

Při způsobu podle vynálezu se používají známé epoxidové pryskyřice, připravené nejčastěji reakcí dianu s epichlorhydrinem v alkalickém prostředí. Viskozita těchto pryskyřic se pohybuje mezi 5 000 až 200 000 mPa.s/25 °C a střední molekulová hmotnost mezi 220 až 500. Používané polymerní mastné kyseliny mají jódové číslo 5 až 200 mg J₂/g, číslo kyselosti 185 až 198, číslo zmýdelnění 190 až 200, obsah monomerních mastných kyselin nepřekračuje 6 hmot. % a obsah dimerních a trimerních mastných kyselin se pohybuje mezi 2 až 96 hmot. %.

Používané nízkomolekulární karboxylové polyesterů obsahují dvě terminální skupiny -COOH a připravují se známými způsoby z dikarboxylových kyselin a z diolů či polyoxyalkylendiolů, nejčastěji při molárním poměru 1,95 až 2,15:1. Střední molekulová hmotnost polyesterů se pohybuje mezi 200 až 4000 a číslo kyselosti mezi 50 až 600 mg KOH/g. Představitelem dalších látek obsahujících skupiny -COOH jsou nízkomolekulární karboxylové polymery nebo kopolymery obsahující terminální -COOH skupiny. Mívají střední molekulární hmotnost 1000 až 5000 a střední funkčnost 1,9 až 2,05. Připravují se obvykle polymerací diolů (butadien, izopren aj.) nebo jejich kopolymerací s nenasyčenými monomery, jako je např. akrylonitril.

Katalyzující sůl se obvykle přidává jako vodný roztok. Lze ale také přidávat do reakční nádoby sůl i vodu zvlášť.

množství Na ₂ SO ₃ (hmot. %)	0,05	0,075	0,1	0,05	0,075	0,1
množství vody (hmot. %)	—	—	—	0,2	0,6	0,9
číslo kyselosti	0,44	0,52	0,10	0,33	0,27	0,40
obsah epoxidových skupin (mol/100 g)	0,135	0,137	0,141	0,140	0,141	0,145
viskozita (mPa . s/80 °C)	6578	5761	5363	3110	2950	2730
reakční doba (hod.)	3,0	2,5	1,0	1,8	1,2	0,5

Příklad 2

Reakcí 2 molů dimerních mastných kyselin 1,8-oktandiolu se připraví nízkomolekulární karboxylový polyester o čísle kyselosti 269,2 mg KOH/g a střední molekulové hmotnosti 398. Do aparatury se předloží navážka 105 g polyesteru, 200 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 392 a 0,3 g siřičitanu sodného jako 35% vodný roztok. Reakční doba 1 hodina při 140 °C. Produkt má číslo kyselosti 0,1 mg KOH/g, viskozitu 4980 mPa . s/80 °C a obsahuje 0,155 mol/100 g epoxidových skupin.

Příklad 3

Reakcí 2 molů dimerních mastných kyselin s 1,05 molu 1,4-butandiolu se připraví nízkomolekulární karboxylový polyester o čísle kyselosti 104,9 mg KOH/g a střední molekulové hmotnosti 1210. Do aparatury se předloží navážka 205 g polyesteru, 150 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 405 a 0,43 g dithioničitanu sodného ve formě 50% vodného roztoku. Reakční doba 1 hodina při 160 °C. Produkt má číslo kyselosti 0,3 mg

Příklad 1

Porovnání s příkladem 1 z čs. autorského osvědčení č. 164 579.

Do sulfonační baňky objemu 1,5 litru, vybavené míchadlem, chladičem a kontaktním teploměrem, se předloží 567 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice na bázi dianu, obsahující 0,510 mol/100 g epoxidových skupin, 432 g dimerních mastných kyselin Empol 1014, zvolené množství katalyzátoru a vody. V inertní atmosféře oxidu uhličitého se obsah baňky vyhřeje na teplotu 150 °C. Během vyhřívání se oddestiluje voda. Reakce je považována za skončenou při poklesu čísla kyselosti pod 1 mg KOH/g. Výsledky uvádí tabulka:

KOH/g, viskozitu 3100 mPa . s/80 °C a obsahuje 0,110 mol/100 g epoxidových skupin.

Příklad 4

Do aparatury se předloží 1163 g (1 mol) karboxylového polymeru o střední molekulové hmotnosti 1200 a obsahujícího 2,75 hmot. % skupin -COOH, připraveného kopolymerací butadienu s akrylonitrilem v hmotnostním poměru 90 : 10, 799 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 395 a 2,8 g siřičitanu sodného ve formě 50% vodného roztoku. Reakční doba 2 hodiny při 150 °C. Produkt má viskozitu 12 950 mPa . s/80 °C a obsahuje 0,101 mol/100 g epoxidových skupin.

Příklad 5

Do baňky se předloží 3820 g (1 mol) karboxylového nízkomolekulárního polymeru butadienu obsahujícího 2,36 hmot. % skupin -COOH, 800 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 400 a 5 g siřičitanu sodného ve formě 30% vodného roztoku. Reakční doba 2 hodiny při 155 °C. Produkt má viskozitu 9700 mPa . s/80 °C a obsahuje 0,043 mol/100 g epoxidových skupin.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy epoxidových aduktů reakcí polymerních mastných kyselin, nízkomolekulárních karboxylových polyesterů a/nebo nízkomolekulárních karboxylových polymerů či kopolymerů s nízkomolekulárními epoxidovými pryskyřicemi za přítomnosti 0,01 až 0,15 hmot. % sodných či drasel-

ných solí kyseliny siřičité nebo dithioničité, vztaženo na hmotnost epoxidových pryskyřic a látek obsahujících skupiny -COOH, vyznačený tím, že se do reakční směsi přidá 0,05 až 1 % hmot. vody, která se během vyhřívání na reakční teplotu oddestiluje.