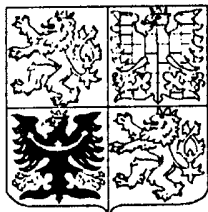


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 06.10.94
(32) 15.10.93
(31) 93/280666
(33) JP
(40) 13.12.95

(21) 1562-95

(13) A3

6(51)

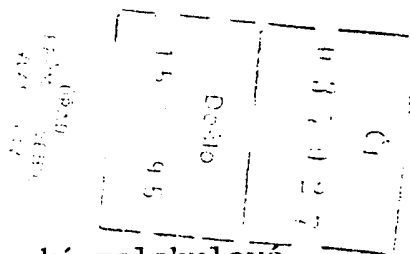
C 08 G 59/06

(71) THE DOW CHEMICAL COMPANY, Abbott Road, MI,
US;

(72) Ogiwara Toshiaki, Gotemba-shi, JP;

(54) **Způsob přípravy epoxidových pryskyřic
o vysoké molekulové hmotnosti**

(57) Způsob přípravy epoxidových pryskyřic o vysoké molekulové hmotnosti polymerací epoxidové pryskyřice s průměrným počtem epoxidových skupin v molekule dvě s dvojbaznou fenolovou sloučeninou v přítomnosti glykoetheru neobsahujícího hydroxylové skupiny v .alfa.-poloze jako rozpouštědla. Výhodnými glykoethery podle tohoto vynálezu jsou propylenglykoethery, jako je například propylenglykolmethylether propylen-glykolmethyletheracetát, propylenglykolpropylether a propylenenglykolmonobutylether.



Způsob přípravy epoxidových pryskyřic o vysoké molekulové hmotnosti.

Oblast vynálezu

Vynález se týká způsobu přípravy epoxidových pryskyřic o vysoké molekulové hmotnosti, kterých se používá jako adheziv, izolačních materiálů, nátěrových materiálů a jiných povlakových materiálů, tvarovacích materiálů a k podobným jiným účelům, přičemž zejména je vynález zaměřen na způsob výroby vysokomolekulárních epoxidových pryskyřic probíhajících v kratším časovém intervalu.

Dosavadní stav techniky

Uvedené epoxidové pryskyřice o vysoké molekulové hmotnosti se vyrábí reakcí bifunkční epoxidové pryskyřice o relativně malé molekulové hmotnosti s dvojvaznou fenolovou sloučeninou. Tento postup se obecně nazývá "zušlechťovací" postup výroby epoxidových pryskyřic. Pokud se týče těchto zušlechťovacích postupů je možno například uvést japonskou patentovou publikaci Kokoku 28-4494, ve které se popisuje polymerační postup bez použití rozpouštědla. Ovšem pryskyřice vyrobená tímto zušlechťovacím postupem má průměrnou molekulovou hmotnost pouze asi 11 000.

Další zušlechťovací postupy, při kterých se používá k polymeraci rozpouštědlo, jsou popsány v japonských publikovaných patentech Japanese Kokai 04-12124, 54-52200, 60-118757, 60-144323 a 60-114324. V těchto publikacích jsou popisovány postupy, při kterých se jako rozpouštědel výhodně používá methylethylketon, methylišobutylketon, cyklohexan,

ethylenglykolmonoethylether, ethylenglykolmonomethylether a N,N-dimethylacetamid.

Ovšem v případech, kdy se k přípravě těchto vysokomolekulárních epoxidových pryskyřic používá nízkovroucích rozpouštědel (o nízké teplotě varu), jako je například methylethylketon, potom se použitá reakční doba značně prodlužuje a je zapotřebí rovněž použít větších množství katalyzátoru, neboť reakční teplotu není možno zvýšit. V případě použití vysokovroucích rozpouštědel, jako je například ethylenglykoethylether, ethylenglykol-butylether nebo N,N-dimethylacetamid, je možno polymeraci provést při vysokých teplotách, takže polymerační dobu je možno poněkud zkrátit. Ovšem pokud se týče produktivity tohoto procesu, bylo by zapotřebí dosáhnout zakončení polymerace vysokomolekulárních produktů v ještě kratším časovém intervalu.

Podstata vynálezu

Cílem uvedeného vynálezu je vyvinout způsob přípravy epoxidových pryskyřic o vysoké molekulové hmotnosti probíhající v kratším časovém intervalu než je tomu u postupů podle dosavadního stavu techniky za současného použití vysoce netoxického rozpouštědla.

Jako výsledek rešerší a vývojových experimentů s cílem vyřešení výše uvedeného problému bylo podle uvedeného vynálezu zjištěno, že glykolethery, které obsahují primární hydroxylovou skupinu vzhledem k etherovým skupinám nebo dalším hydroxylovým skupinám mohou reagovat s epoxidovou skupinou v epoxidové pryskyřici. Při této reakci se zakončuje řetězec epoxidové pryskyřice a zabraňuje se

vysokomolekulové polymeraci.

Vzhledem k výše uvedenému se vynález týká způsobu výroby epoxidové pryskyřice o vysoké molekulové hmotnosti reakcí :

(1) epoxidové pryskyřice, která obsahuje průměrně více než 1 a méně než 3 epoxidové skupiny v molekule,

(2) s dvojjaznou fenolovou sloučeninou, která obsahuje průměrně více než 1 a méně než 3 fenolické hydroxylové skupiny v molekule,

příčemž podstata tohoto postupu spočívá v tom, že reakce probíhá v přítomnosti glykoetherového rozpouštědla neobsahujícího primární hydroxylové skupiny.

V následujícím bude postup podle uvedeného vynálezu popsán detailněji. Do skupiny epoxidových pryskyřic (v dalším textu budou tyto epoxidové pryskyřice označovány jako bifunkční epoxidové pryskyřice) je možno zahrnout libovolnou sloučeninu, která v podstatě obsahuje průměrně více než 1 a méně než 3 epoxidové skupiny v molekule. Průměrný počet epoxidových skupin v molekule je ve výhodném provedení větší než 1,8 a menší než 3, podle ještě výhodnějšího provedení je počet těchto epoxidových skupin menší než 2,1 a nejvýhodněji asi 2. Mezi tyto bifunkční epoxidové pryskyřice je možno zahrnout například epoxidové pryskyřice typu bisfenolu A, epoxidové pryskyřice typu bisfenolu F, epoxidové pryskyřice typu bisfenolu AD, epoxidové pryskyřice typu bisfenolu S, alicyklické epoxidové pryskyřice, epoxidové pryskyřice alifatického lineárního typu, diglycidylethery dvojjazných fenolů, diglycidylethery dvojjazných alkoholů, halogenidy těchto látek, hydrogenované formy těchto látek a podobné jiné další látky. Tyto epoxidové pryskyřice mohou být použity jednotlivě nebo je

možno použít libovolných kombinací těchto sloučenin. Z těchto uvedených epoxidových pryskyřic patří do výhodné skupiny epoxidové pryskyřice typu bisfenolu A a epoxidové pryskyřice typu bisfenolu F. Kromě toho je možno uvést, že reakční směs může dále obsahovat další epoxidové složky, jiné než jsou bifunkční epoxidové pryskyřice, jako například malé množství epoxidové pryskyřice novolak, pokud se u konečného produktu dosáhne požadovaných vlastností.

Epoxidová pryskyřice jako surovina pro postup podle uvedeného vynálezu, představuje obvykle epoxidovou pryskyřici o nízké molekulové hmotnosti, přičemž ovšem tímto není rozsah použitelných epoxidových pryskyřic nijak omezen. Bifunkční epoxidové pryskyřice mají ve výhodném provedení ekvivalentní molekulovou hmotnost v rozmezí od 170 do 400, a podle ještě výhodnějšího provedení v rozmezí od 175 do 250. Tato látka má ve výhodném provedení číselný průměr molekulové hmotnosti v rozmezí od 340 do 1000 a podle ještě výhodnějšího provedení od 350 do 500. Jako běžně komerčně dostupných epoxidových pryskyřic je možno podle uvedeného vynálezu použít například látek D.E.RTM 331L, D.E.RTM 383J, D.E.RTM 661 (ochranné známky produktů firmy Dow Chemical Company).

Podle uvedeného vynálezu se dvojvazné fenoly používají jako prodlužovače řetězce k polymerování epoxidových pryskyřic, přičemž touto sloučeninou může být jakákoliv fenolová sloučenina, která má průměrně více než 1 a méně než 3 fenolické hydroxylové skupiny, ve výhodném provedení má průměrně 1,8 až 2,1 fenolických hydroxylových skupin, nejvýhodněji v podstatě asi dvě fenolické hydroxylové skupiny. Mezi tyto dvojvazné fenoly je možno zařadit například monocyklické dvojvazné fenoly, jako je například

hydrochinon, resorcinol a katechol, polycyklické dvojvazné fenoly, jako je například bisfenol A, bisfenol F, bisfenol AD, bisfenol S, halogenované verze těchto sloučenin, alkylsubstituované verze těchto sloučenin a podobné další sloučeniny. Výše uvedené sloučeniny se používají jednotlivě nebo je možno použít libovolné kombinace výše uvedených látek. Ze skupiny výše uvedených dvojvazných fenolů se ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu používá bisfenol A a bisfenol F. Navíc může reakční směs obsahovat kromě těchto dvojvazných fenolů i další jiné fenolové sloučeniny, jako je například novolaková pryskyřice nebo trifenolová pryskyřice, pokud se u výsledného produktu dosáhne požadovaných vlastností. Ekvivalentní poměr epoxidová skupina : fenolická hydroxylová skupina je obvykle v rozmezí od 0,7 až 1,4 : 1 a ve výhodném provedení podle vynálezu je tento poměr v rozmezí od 0,9 až 1,1 : 1. Jestliže je tento ekvivalentní poměr menší než 0,7 nebo větší než 1,4, potom nerovnováha ve stechiometrii může snižovat dosahovanou molekulovou hmotnost během provádění tohoto zušlechťovacího postupu.

Při provádění postupu podle uvedeného vynálezu se používá rozpouštědlo, které obsahuje glykolethery neobsahující primární hydroxylové skupiny, to znamená hydroxylové skupiny vázané na primární uhlíkový atom. Mezi tyto glykolethery je možno zahrnout propylenglykolethery, které obsahují hydroxylovou skupinu v β -poloze. Tyto propylenglykolethery podle uvedeného vynálezu jsou schopné rozpouštět použité výchozí suroviny, jako jsou například výše uvedené epoxidové pryskyřice a fenoly, přičemž do skupiny těchto látek je možno zařadit například propylenglykolmethylether, propylenglykolmethyletheracetát, propylenglykolpropylether, propylenglykolmonobutylether

a podobné další látky. Ve výhodném provedení podle vynálezu je uvedeným propylenglykoetherem propylenglykolmonobutylether.

Teplota varu tohoto glykoetherového rozpouštědla je ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu vyšší než 165 °C. Maximální teplota varu tohoto rozpouštědla není důležitá, ovšem ve výhodném provedení podle vynálezu se používá takových rozpouštědel, u nichž není tato teplota varu vyšší než 300 °C. Za účelem rozpuštění takto získané zušlechtěné pryskyřice je možno přidat po dokončení tohoto zušlechtovacího postupu do reakční směsi další rozpouštědlo, jako jsou například ketonová rozpouštědla, amidová rozpouštědla, etherová rozpouštědla nebo aromatická rozpouštědla.

Obsah rozpouštědla tvoří ve výhodném provedení podle vynálezu 10 % až 50 % reakční směsi a podle ještě výhodnějšího provedení představuje tento obsah 20 % až 40 % reakční směsi. Jestliže je obsah rozpouštědla menší než 10 %, potom se viskozita této pryskyřice může rychle zvyšovat a míchání již není efektivní. Na druhé straně, jestliže obsah rozpouštědla je větší než 50 %, potom je reakční rychlost příliš nízká.

Podle uvedeného vynálezu se polymerace provádí ve výhodném provedení za použití katalyzátoru. Mezi tyto katalyzátory je možno zařadit například imidazoly, jako je například 2-methylimidazol, terciární aminy, jako je například triethylamin, tripropylamin a tributylamin, fosfoniové soli, jako je například ethyltrifenylfosfoniumchlorid, ethyltrifenylfosfoniumbromid a ethyltrifenylfosfoniumacetát, amonné soli, jako je například

benzyltrimethylamoniumchlorid a benzyltrimethylamonium-hydroxid. Mezi vhodné katalyzátory podle uvedeného vynálezu patří vysoce aktivní katalyzátory, které je možno použít při vyšších teplotách, ve výhodném provedení mezi tyto katalyzátory patří fosforové katalyzátory, zejména fosfoniové soli, jako je například ethyltrifenylfosfonium-acetát. Koncentrace katalyzátoru se ve výhodném provedení pohybuje v rozmezí od 0,001 hmotnostního procenta do 10 procent hmotnostních, a podle ještě výhodnějšího provedení v rozmezí od 0,01 hmotnostního procenta do 5 procent hmotnostních, vztaženo na hmotnost pevných reakčních složek. V případech, kdy je tato pryskyřice vyrobená zušlechťovacím postupem určena k použití jako povlakový materiál pro plechovky, sloužící pro potravinové účely, potom koncentrace katalyzátoru je podle nejvýhodnějšího provedení menší než 0,25 procenta hmotnostního.

Podle uvedeného vynálezu se polymerační reakce provádí při poněkud vyšší teplotě, ovšem tato teplota je jednak nižší než teplota varu použitého polymeračního rozpouštědla a jednak nižší než teplota rozkladu polymeračního katalyzátoru. Teplota při které se provádí tato zušlechťovací reakce se pohybuje ve výhodném provedení podle vynálezu v rozmezí od 100 do 250 °C a podle ještě výhodnějšího provedení v rozmezí od 120 do 200 °C. Reakční doba je ve výhodném provedení podle vynálezu v rozmezí od 1 do 12 hodin a podle ještě výhodnějšího provedení v rozmezí od 3 do 7 hodin. Tuto polymerační reakci je možno provádět kontinuálním způsobem nebo vsázkovým způsobem, za atmosférického tlaku, zvýšeného tlaku nebo za sníženého tlaku.

Takto získaná zušlechtěná epoxidová pryskyřice podle uvedeného vynálezu má ve výhodném provedení hmotnostní průměr molekulové hmotnosti v rozmezí od 20 000 do 200 000 a podle ještě výhodnějšího provedení je tato hodnota hmotnostního průměru molekulové hmotnosti v rozmezí od 50 000 do 150 000. Rozdělení molekulových hmotností (M_w/M_n) u této zušlechtěné pryskyřice je ve výhodném provedení od 2 do 15, a podle ještě výhodnějšího provedení od 4 do 11. Kromě toho je možno uvést, že postup podle uvedeného vynálezu je možno použít za výhodných podmínek a za použití výhodných reakčních složek k přípravě epoxidové pryskyřice, která má hmotnostní průměr molekulové hmotnosti vyšší než 50 000 (a ve výhodném provedení vyšší než 70 000) v intervalu od 3 do 7 hodin.

Tuto epoxidovou pryskyřici získanou postupem podle uvedeného vynálezu je možno použít jako adheziva, izolačního materiálu, roztoku pro tvarování a práškového povlaku a k podobným jiným účelům, přičemž ve výhodném provedení se tato epoxidová pryskyřice používá jako nátěrový materiál, nejvýhodněji jako nátěrový materiál k vytváření povlaků na kovových plechovkách.

Příklady provedení vynálezu

Způsob přípravy epoxidových pryskyřic o vysoké molekulové hmotnosti podle uvedeného vynálezu bude v dalším blíže popsán s pomocí konkrétních příkladů provedení, které jsou pouze ilustrativní a nijak neomezují rozsah tohoto vynálezu. V těchto příkladech jsou díly míněny jako díly hmotnostní.

P ř í k l a d y 1 a 2

P o r o v n á v a c í p ř í k l a d y A - D

Podle těchto příkladů byla připravena řada reakčních směsí, které obsahovaly následující složky :

- (1) kapalnou epoxidovou pryskyřici s ekvivalentní epoxidovou hmotností asi 180 o hmotnosti uvedené v následující tabulce č. 1,
- (2) bisfenol A v množství uvedené v této tabulce č. 1,
- (3) asi 0,18 % (vztaženo na hmotnost pevné pryskyřice) ethyltrifenylyfosfoniumfosfátu jako katalyzátoru, a
- (4) rozpouštědlo v množství uvedeném v tabulce č. 1.

Každá z těchto směsí byla podrobena reakci v intervalu 4 nebo 7 hodin při teplotě asi 170 °C. Potom byly odebrány vzorky výsledné zušlechtěné pryskyřice, přičemž hodnota hmotnostního průměru molekulové hmotnosti byla zjišťována gelovou permeační chromatografickou metodou za použití polystyrenových standardů. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce č. 1. Porovnávací příklady nespají do rozsahu řešení podle vynálezu.

T A B U L K A 1

Složky	Příklad/Porovnávací příklad		
	Příklad 1	Porovnávací příklad A	Porovnávací příklad B
LER (díly)	431	431	431
BIS-A (díly)	269	269	269
PnB (díly)	300		
EB (díly)		300	
DE (díly)			300
DMAC (díly)			
ETPPA (%)	0,18	0,18	0,18
ETPPP (%)			
Reakční teplota (°C)	170	170	170
Molekulová hmotnost (4 hodiny)	179 000	56 000	56 000
Molekulová hmotnost (7 hodin)	---	---	67 000

T A B U L K A 1 (pokračování)

Složky	Příklad/Porovnávací příklad		
	Porovnávací příklad C	Příklad 2	Porovnávací příklad B
LER (díly)	433	433	309
BIS-A (díly)	267	267	191
PnB (díly)		300	
EB (díly)			
DE (díly)			
DMAC (díly)	300		500
ETPPA (%)	0,18		
ETPPP (%)		0,18	0,18
Reakční teplota (°C)	150	170	150
Molekulová hmotnost (4 hodiny)	45 000	50 000	17 000
Molekulová hmotnost (7 hodin)	---	72 000	21 000

Zkratky použité v této tabulce 1 znamenají následující sloučeniny :

LER = epoxidová pryskyřice typu bisfenolu A

BIS-A = bisfenol A

PnB = propylenglykolmonobutylether

ETPPA = ethyltrifenylfosfoniumacetát

ETPPP = ethyltrifenylfosfoniumfosfát

Vyhodnocení :

Ze srovnání výsledků získaných při provádění postupu podle příkladu 1 a podle porovnávacích příkladů A-C vyplývá, že při provádění postupu podle vynálezu byla provedena vysokomolekulární polymerace za vzniku produktu s hmotnostním průměrem molekulové hmotnosti odpovídajícím 129 000 v intervalu 4 hodin. Na druhé straně, při provádění polymerace za v podstatě stejných podmínek s výjimkou použitého rozpouštědla bylo v porovnávacích příkladech A-C při provádění vysokomolekulové polymerace dosaženo pouze hmotnostního průměru molekulové hmotnosti v rozmezí od 45 000 do 56 000. Z výše uvedeného je patrné, že při provádění postupu podle vynálezu je možno připravit produkty s vysokou molekulovou hmotností za stejných podmínek jako tomu je u dosud známých postupů podle dosavadního stavu techniky.

Z porovnání výsledků podle příkladu 2 s porovnávacím příkladem D je patrné, že v provedení podle příkladu 2 bylo dosaženo asi trojnásobně vyšší molekulové hmotnosti (vyjádřené hmotnostním průměrem molekulové hmotnosti) v porovnání s provedením podle porovnávacího příkladu D za použití v podstatě stejných podmínek i přesto, že reakční aktivita byla snížena v důsledku použití ethyltrifenylfosfoniumfosfátu jako polymeračního katalyzátoru. Z výše uvedeného je patrné, že při provádění postupu podle vynálezu je možno provést vysokomolekulární polymeraci za stejných podmínek jako u známého postupu podle dosavadního stavu techniky.

Jak již bylo uvedeno výše, při provádění postupu podle uvedeného vynálezu je možno vyrobit epoxidovou pryskyřici o vyšší molekulové hmotnosti v kratším intervalu v porovnání s postupy známými podle dosavadního stavu techniky, při kterých se používá běžného polymeračního rozpouštědla.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy epoxidových pryskyřic o vysoké molekulové hmotnosti reakcí :
 - epoxidové pryskyřice, která obsahuje průměrně více než 1 a méně než 3 epoxidové skupiny v molekule,
 - s dvojvaznou fenolovou sloučeninou, která obsahuje průměrně více než 1 a méně než 3 fenolické hydroxylové skupiny v molekule,vyznačující se tím, že reakce probíhá v přítomnosti glykoletherového rozpouštědla neobsahujícího primární hydroxylovou skupinu.
2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že použitým glykoletherem je propylenglykolether.
3. Způsob podle nároku 2, vyznačující se tím, že použitým glykoletherem je propylenglykolmonobutylether.
4. Způsob podle některého z předchozích nároků 1 až 3, vyznačující se tím, že se reakce provádí v přítomnosti katalyzátoru.
5. Způsob podle některého z předchozích nároků 1 až 3, vyznačující se tím, že se reakce provádí v přítomnosti fosforové sloučeniny jako katalyzátoru.
6. Způsob podle některého z předchozích nároků 1 až 3, vyznačující se tím, že se reakce provádí při teplotě v rozmezí od 120 do 200 °C.

7. Způsob podle některého z předchozích nároků 1 až 3, vyznačující se tím, že se reakce provádí při teplotě v rozmezí od 120 do 200 °C v přítomnosti katalyzátoru.

8. Způsob podle některého z předchozích nároků 1 až 3, vyznačující se tím, že se reakce provádí při teplotě v rozmezí od 120 do 200 °C v přítomnosti fosforové sloučeniny jako katalyzátoru.

9. Epoxidová pryskyřice o vysoké molekulové hmotnosti vyrobená postupem podle nároku 1.

Zastupuje :

Dr. Miloš Všečetka