



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 215 734

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 22 09 80
(21) (PV 6380-80)

(11) (B 1)

(51) Int. Cl.
C 08 G 59/06

(40) Zveřejněno 30 06 81
(45) Vydáno 15 08 84

(75)
Autor vynálezu

DOBÁŠ IVAN ing. CSc.,
ROTRKEL BEDRICH ing.,
MAKOVSKÝ LEOPOLD ing.,
STARÝ STANISLAV,
LIDARÍK MILOSLAV ing. CSc.,
ŠÍMA MILAN ing., PARDUBICE

ŠEDIVÝ JAROSLAV ing., LITOMĚŘICE
KOCIÁN ANTONÍN ing.,
RADA ANTONÍN ing.,
MACRŮ VLADISLAV ing.,
VOGEL TOMÁŠ ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54)

Způsob přípravy nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic

Pryskyřice se připravují adicí epichlorhydrinu na vícemocné fenoly, především na bisfenoly a fenolické novolaky, v přebytku epichlorhydrinu a dehydrochlorací vzniklých chlorhydrinátů účinkem alkalických hydroxidů. Pro adici se použije 0,15 až 0,5 molu alkalického hydroxidu na jeden ekvivalent fenolických hydroxylových skupin. Přitom reakce se zahájí přidávkou 0,03 až 0,15 molu hydroxidu na jeden ekvivalent fenolických hydroxylových skupin a zbytek hydroxidu se začne rovnoměrně dávkovat až po časové prodlevě bezprostředně před zpomalením reakce vlivem nedostatku alkálie takovou rychlostí, aby dávkování bylo ukončeno během 1 až 4 hodin.

Vynález se týká způsobu přípravy nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic alkalickou kondenzací vícemocných fenolů, zejména bisfenolů a novolaků, s epichlorhydrinem za katalýzy adičního stupně reakce alkalickými hydroxidy.

Nízkomolekulární epoxidové pryskyřice vznikají kondenzací epichlorhydrinu s vícemocnými fenoly, především bisfenoly nebo novolaky, účinkem alkalických hydroxidů. Reakce se provádí zpravidla v nadbytku epichlorhydrinu v prostředí obsahujícím 3 až 6 molů epichlorhydrinu na každou hydroxylovou skupinu vícemocného fenolu. Základní chemické reakce probíhající při syntéze jsou adice fenolického hydroxylu na epichlorhydrin a následující dehydrochlorace vzniklého polychlorhydrinéteru za vzniku epoxidové skupiny. Podle provedení se rozlišují tzv. jednostupňový a dvoustupňový postup syntézy nízkomolekulární epoxidové pryskyřice. Při jednostupňovém způsobu není adiční perioda reakce časově oddělena od dehydrochlorace. Tímto postupem vznikají zpravidla produkty s vyšší viskozitou a vyšší střední molekulovou hmotností. Technologie výroby nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic se však většinou vede dvoustupňově. V prvním stupni probíhá převážně katalyzovaná adice polyfenolu na epichlorhydrin, ve druhém se vzniklý produkt, polychlorhydrinéter, podrobí dehydrochloraci za vzniku epoxidové sloučeniny. V případě, že se jako výchozí látka použije dian, vznikne technický dian-bisglycidyléter. Prakticky se postupuje tak, že adice fenolátu na epichlorhydrin se katalyzuje např. kvarterními amoniiovými sloučeninami, sulfoniovými nebo fosfoniovými solemi, cínatými sloučeninami, dialkylsulfidy, betainy, alkalickými halogenidy nebo alkalickými hydroxidy. Syntéza se potom dokončí dehydrochlorací přebytkem alkalického hydroxidu. Tímto způsobem se docílí časového posunu mezi adiční a dehydrochlorací periodou reakce, čímž se do značné míry potlačí nežádoucí vedlejší reakce mezi již vytvořeným polyfenylglycidyléterem a nezreagovaným výchozím polyfenolem, vedoucí k zvýšení molekulové hmotnosti a tím i viskozity produktu. Čím více se zabrání průběhu dehydrochlorací reakce v počáteční fázi syntézy, tím lepších parametrů konečného produktu se dosáhne.

Optimalizací adiční periody syntézy nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic řeší předložený vynález, jehož předmětem je způsob přípravy těchto pryskyřic adicí epichlorhydrinu na vícemocné fenoly, zejména na bisfenoly a fenolické novolaky, v přebytku epichlorhydrinu a dehydrochlorací vzniklých chlorhydrinéterů účinkem alkalických hydroxidů v obou fázích přípravy. Podstata vynálezu spočívá v tom, že pro adici se použije 0,15 až 0,5 molu alkalického hydroxidu na jeden ekvivalent fenolických hydroxylových skupin a zbytek hydroxidu se započne rovnoměrně dávkovat až po časové prodlevě bezprostředně před zpomalením reakce vlivem nedostatku alkálie, a to takovou rychlostí, aby dávkování bylo ukončeno během 1 až 4 hodin.

Uvedený vynález vychází z výsledků kinetických měření adice dianu na epichlorhydrin, které prokázaly, že při rovnoměrném dávkování alkalického hydroxidu do reakční směsi probíhá reakce zpočátku v důsledku nízké koncentrace louhu, tedy i dianátu, pomaleji a její rychlostní konstanta se postupně zvyšuje, až po přidání určitého množství hydroxidu dosáhne konečné hodnoty. Přidá-li se na druhé straně do reakční směsi celé množství louhu určené pro adiční periodu na počátku reakce v jedné dávce, je v reakční směsi příliš vysoká koncentrace alka-

kalického hydroxidu, dehydrochlorace běží poměrně vysokou rychlostí již v počáteční fázi syntézy a adiční reakce se poměrně brzy zastaví. Jak bylo experimentálně zjištěno, optimálního reakčního průběhu se dosáhne, jestliže v počátku syntézy se přidá do reakční směsi takové množství alkalického hydroxidu, při kterém dosáhne rychlostní konstanta reakce své konečné hodnoty, v jedné dávce a teprve v čase, kdyby toto množství louhu bylo v reakční směsi přítomno při pravidelném dávkování, se opět začne s jeho přidáváním. Pravidelné dávkování alkálie však musí začít v době, kdy ještě nedošlo k zpomalení adice. Tímto způsobem se docílí toho, že poměr mezi množstvím dodaného louhu a stupněm konverze adiční reakce je minimální a reakce polyfenolátu s již vytvořenou epoxidovou sloučeninou je potlačena na minimum. Tento způsob provedení zaručuje optimální průběh adiční periody syntézy. Praktickým důsledkem je snížení střední molekulové hmotnosti a viskozity výsledné nízkomolekulární epoxidové pryskyřice.

Předmět vynálezu je dále doložen příklady provedení, které však jeho rozsah neomezuji.

Příklad 1

Do sulfurační baňky obsahu 2,5 l opatřené zpětným a sestupným chladičem, míchadlem, dělicí nálevkou a azeotropním nástavcem, uzpůsobeným pro vrácení těžší kapaliny do reakční směsi, se naváží 228 g dianu a 939 g epichlorhydrinu. Obsah se za míchání vyhřeje na 60 °C a přidá se najednou 17 g 42% vodného roztoku hydroxidu sodného (9 % teorie). Nechá se 60 minut reagovat, potom se při téže teplotě během 180 minut přidá 60 g (32 % teorie) 42% vodného roztoku hydroxidu sodného. Reakční směs se potom vyhřeje k varu a kondenzát se jímá v azeotropním nástavci, přičemž epichlorhydrin se vrací po oddělení od vodné vrstvy do reakční směsi. Po dosažení teploty varu 98 °C se začne rovnoměrně přidávat 95 g 42% vodného roztoku hydroxidu sodného tak, aby teplota reakční směsi byla v rozmezí 98 až 100 °C. Neustále se přitom oddestilovává směs epichlorhydrinu a vody a epichlorhydrin se vrací zpět. Po ukončení příkapu se pokračuje v destilaci, epichlorhydrin se však už nevrací. Poslední zbytky těkavých složek se oddestilují za tlaku 1,3 kPa do teploty 150 °C. Ke zbytku v baňce se přidá 240 g toluenu a reakční sůl se odfiltruje na nuči a promyje dalšími 100 g toluenu. Oba filtry se spojí, převedou se zpět do baňky, kde se za míchání roztok vyhřeje na 60 °C. Během 20 minut se přidá 36 g 42% roztoku hydroxidu sodného, načež se na 60 minut reakční teplota zvýší na 80 °C. Další vytvořená reakční sůl se rozpustí v 150 g vody a směs se převede do děličky, kde se nechá 30 minut separovat. Spodní vodná fáze se vypustí a z organické fáze se vydestilují těkavé látky stejným způsobem, jak je výše uvedeno. Po filtraci se získá 335 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice s obsahem epoxidových skupin 0,545 gekv./100 g a o viskozitě 11 Pa.s/25 °C.

Příklad 2

Reakční směs se stejnou navázkou jako v příkladu 1 se vyhřeje na 65 °C za míchání a najednou se přidá 17 g 42% vodného roztoku hydroxidu sodného. Nechá se 45 minut reagovat, potom se během 90 minut rovnoměrně přidává 39 g (20 % teorie) 42% roztok hydroxidu sodného. Další postup je stejný jako v příkladu 1. Získá se 335 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice s

obsahem epoxidových skupin 0,540 gekv./100 g o viskozitě 12,5 Pa.s/25 °C.

Příklad 3

Reakční směs se stejnou navázkou jako v příkladu 1 se vyhřeje na 60 °C za míchání a najednou se přidá 9,5 g (5 % teorie) 42% vodného roztoku hydroxidu sodného. Nechá se 30 minut reagovat a potom se během 180 minut rovnoměrně přidává 47,5 g (25 % teorie) 42% roztoku hydroxidu sodného. Další postup je stejný jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že množství přidávaného roztoku hydroxidu sodného za varu reakční směsi se zvýší na 115 g. Získá se 335 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice s obsahem epoxidových skupin 0,545 gekv./100 g o viskozitě 11,5 Pa.s/25 °C.

Příklad 4

Reakční směs se stejnou navázkou jako v příkladu 1 se vyhřeje za míchání na 65 °C a najednou se přidá 30 g (15 % teorie) 40% disperze hydroxidu sodného v epichlorhydrinu. Po 60 minutách reakce se během 150 minut postupně přidá 70 g (35 % teorie) 40% disperze hydroxidu sodného v epichlorhydrinu. Reakční směs se ještě 5 minut míchá, přičemž teplota klesne na 60 °C. Při této teplotě se potom během 30 minut postupně přidá 80 g 40% disperze hydroxidu sodného v epichlorhydrinu. Po dalších 10 minutách míchání se oddestiluje z reakční směsi voda a epichlorhydrin do teploty 150 °C a za tlaku 1,3 kPa. Další postup je stejný jako v příkladu 1. Získá se 335 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o obsahu epoxidových skupin 0,545 gekv./100 g a viskozitě 8,8 Pa.s/25 °C.

Příklad 5

Do aparatury podle příkladu 1 se předloží 204,8 g nízkomolekulárního fenolického novolaku a obsahem fenolických skupin 0,997 gekv./100 g a 937 g epichlorhydrinu. Obsah se vyhřeje na teplotu 60 °C a najednou se přidá 28 g 40% vodného roztoku hydroxidu draselného. Teplota se udržuje za míchání 60 minut, potom se během 3 hodin postupně přidá 70 g 40% vodného roztoku hydroxidu draselného. Po ukončení dávkování se reakční směs vyhřeje k varu a oddestilovává se směs epichlorhydrinu a vody do teploty 100 °C, přičemž epichlorhydrin se po oddělení do vody vrací zpět do reakční směsi. Po dosažení teploty 100 °C se začne opět dávkovat 40% vodný roztok hydroxidu draselného v množství 154,5 g takovou rychlostí, aby teplota reakční směsi při stálém oddestilování vody byla v rozmezí 98 až 100 °C. Po skončení dávkování hydroxidu draselného se pokračuje v destilaci, ale epichlorhydrin se již nevrací zpět. Oddestilování epichlorhydrinu se dokončí za sníženého tlaku 1,5 kPa do teploty 160 °C. Zbytek v baňce se naředí 240 g toluenu, reakční sůl se odstraní filtrací na nuči, sůl se promyje 100 g toluenu a filtráty se spojí. Toluenový roztok se vyhřeje na 60 °C, za míchání se během 20 minut přidá 70 g 40% vodného roztoku hydroxidu draselného a teplota reakční směsi se na 1 hodinu zvýší na 80 °C. Potom se přidá 50 g vody, směs se 5 minut míchá a přelije se do dělicí nálevky. Po 30 minutách separace se spodem odpustí solanka. Toluén se oddestiluje za sníženého tlaku 1,5 kPa do teploty 160 °C a nakonec se směs přefiltruje. Získá se 300 g nízkomolekulární novolakové epoxidové pryskyřice s obsahem epoxidových skupin 0,550 gekv./100 g a 0,2 % hmot. chlóru.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic adicí epichlorhydrinu na vícemocné fenoly, zejména na bisfenoly a fenolické novolaky, v přebytku epichlorhydrinu a dehydrochlorací vzniklých chlorhydrinátů účinkem alkalických hydroxidů v obou fázích přípravy, vyznačující se tím, že pro adici se použije 0,15 až 0,5 molu alkalického hydroxidu na jeden ekvivalent fenolických hydroxylových skupin, přičemž reakce se zahájí přidavkem 0,03 až 0,15 molu hydroxidu na jeden ekvivalent fenolických hydroxylových skupin a zbytek hydroxidu se započne rovnoměrně dávkovat až po časové prodlevě bezprostředně před zpomalením reakce vlivem nedostatku alkálie, a to takovou rychlostí, aby dávkování bylo ukončeno během 1 až 4 hodin.