



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 260114

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 30.06.86
(21) PV 4879-86.P

(11) B₁

(51) Int. Cl.⁴
C 08 G 59/04

(40) Zveřejněno 11.06.87
(45) Vydáno 11.05.89

(75)
Autor vynálezu

WIESNER IVO ing., JAROLÍMEK PŘEMYSL RNDr. CSc.,
MÜLLER KAREL ing., ÚSTÍ NAD LABEM, KLANČÍK LUDĚK, POVRLY,
MICKA VLADIMÍR, TEPLICE, MACHO PRAVOSLAV,
HANZLÍK MIROSLAV dipl. tech., BRUTHANS VÁCLAV, ÚSTÍ NAD LABEM,
DUPHA OLDŘICH ing., PARDUBICE

(54)

Způsob přípravy epoxidových pryskyřic s nízkým obsahem
volného epichlorhydrinu

Volný epichlorhydrin se z epoxidových
pryskyřic pod hranicí 50 ppm odstraňuje
tak, že na taveninu epoxidové pryskyřice
se při 120 až 180 °C působí vodní parou
o tlaku nejméně 0,2 MPa po dobu nejdéle
4 hodin, načež se tavenina pryskyřice su-
ší a zbaví solí.

Vynález se týká způsobu přípravy epoxidových pryskyřic s nízkým obsahem epichlorhydrinu a produktů jeho vedlejších reakcí.

Epoxidové pryskyřice se v širokém rozsahu používají v řadě průmyslových odvětví, v domácnosti, opravárenských podnicích a podobně. Využívají se tak jejich příznivé vlastnosti zpracovatelské i technické. Epoxidové pryskyřice se připravují obvykle alkalickou kondenzací epichlorhydrinu s dianem nebo jinými polyfenolickými sloučeninami. Výsledná epoxidová pryskyřice obsahuje, podle použité výrobní technologie a účinnosti destilačního zařízení, až 1000 ppm volného epichlorhydrinu, vedle 500 až 800 ppm produktů jeho vedlejších reakcí (glycidol, isopropylglycideter monochlorhydrin glycerinu, dichlorhydrin glycerinu aj.). V procesu vytvrzování většina těchto nečistot vstupuje do sítě vznikajícího polyméru a ve vytvrzené hmotě nezpůsobuje žádné podstatnější potíže. Při manipulaci s epoxidovými pryskyřicemi, zejména pak při zvýšených teplotách, větší část epichlorhydrinu i jeho derivátů těká z taveniny a obtěžuje okolí. Bylo prokázáno, že v důsledku své vysoké reaktivity je epichlorhydrin, glycidol a další deriváty tohoto typu, silnými alkylačními činidly vyvolávající poškození buněk na molekulární úrovni, zejména alkylace animálních aminokyselin a nukleotidů. Důsledkem pak jsou chemické změny DNA a RNA projevující se silnými mutačními efekty. Epichlorhydrin (a patrně i glycidol) je proto považován za podeřelý karcinogen a orgány hygienické služby vyvíjejí silný tlak na podstatné snížení obsahu volného epichlorhydrinu v epoxidových pryskyřicích. Odběratelé epoxidových pryskyřic požadují

aby obsah volného epichlorhydrinu v epoxidových pryskyřicích nepřekročil 50 ppm.

Stávající stav techniky zatím nezná způsob dosažení tak nízkého obsahu volného epichlorhydrinu. Dosud používané metody snižování obsahu těkavých podílů v epoxidových pryskyřicích se spokojovaly s dosažením sušiny 99,4 až 99,6 %, což je vysoko nad požadovaných 50 ppm. Těkavé podíly v nízkomolekulárních epoxidových pryskyřicích jsou tvořeny z 90 až 95 % epichlorhydrinem, zbytek představují jeho těkavé deriváty. Z technického hlediska je dosažení sušiny 99,4% již značně obtížné a energeticky náročné. Sušiny 99,6% se daří dosahovat pouze vyjimečně kombinací vakuové destilace ve filmu a barbotáží inertními plyny. Dosažení vyšší sušiny technicky i technologicky schůdným způsobem není v dostupné literatuře popsáno.

Na základě rozsáhlých a náročných experimentálních studií jsme našli způsob přípravy epoxidových pryskyřic s nízkým obsahem volného epichlorhydrinu i produktů jeho vedlejších reakcí jehož podstata spočívá v tom, že po skončení alkalické kondenzace epichlorhydrinu s dianem a oddělení vodné fáze se oddestilují těkavé podíly na sušinu 95 až 99%, destilační zbytek sestávající ze směsi epoxidové pryskyřice a solí se vytemperuje na 120 až 180 °C a podrobí se působení vodní páry o tlaku nejméně 0,2 MPa po dobu nejdéle 4 hodin, načež se propařený destilační zbytek známými způsoby vysuší a zbaví solí.

Způsobem podle vynálezu lze připravit epoxidové pryskyřice mající obsah volného epichlorhydrinu a jeho derivátů nižší jak 50 ppm, obvykle se pohybuje na úrovni 10 až 30 ppm. Získané epoxidové pryskyřice mají navíc prakticky neměřitelný obsah těkavých organických podílů (toluen, isopropanol, glycerin aj.) a obsah rozpuštěné vody je menší jak 0,1%. Sušina epoxidových pryskyřic připravených podle vynálezu se pohybuje mezi 99,99 až 99,999%.

Vodní pára používaná k propaření má tlak nejméně 0,2 MPa, s výhodou se používá pára o tlaku 0,3 až 1,6 MPa, lze však propařovat i vodní parou o tlaku až 3 MPa. Propařování se uskutečňuje při atmosferickém nebo mírně zvýšeném tlaku, ale v případě potřeby lze pracovat i za vakuu. Rozptyl páry do taveniny epoxi-

dové pryskyřice se uskutečňuje známými postupy, na příklad barbotážní hlavou, věncovými difuzery, ejektory a podobně. Při propařování taveniny epoxidové pryskyřice je výhodné míchat taveninu mechanickými míchadly, čímž se dosahuje výrazně kratších dob propařování. Způsob podle vynálezu je nejvhodnější pro dianové epoxidové pryskyřice střední molekulové hmotnosti 340 až 800, ale dobrého účinku se dosahuje i v případech epoxidových pryskyřic o střední molekulové hmotnosti do 2000. Způsob podle vynálezu lze použít i při výrobě novolakových epoxidů z nichž vedle volného epichlorhydrinu odstraňuje i vysoce toxický fenylglycideter.

Příklad provedení:

V nerezovém reaktoru objemu 10 m^3 , vybaveným listovým míchadlem a věncovým difuzérem, se provede destilace těkavých podílů z oddělené organické fáze reakční směsi z alkalické kondenzace epichlorhydrinu s dianem (molární poměr 6:1). Po skončení destilace obsahuje destilační zbytek asi 5% vyloučených solí, 93,5% nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 382, 0,91% volného epichlorhydrinu a 0,19% produktů vedlejších reakcí epichlorhydrinu (glycidol, isopropylglycideter, monochlorhydrin glycerinu, dichlorhydringlycerinu aj.). Za míchání se destilační zbytek vytemperuje na teplotu 158 až 160 °C a po dobu 120 minut se uvádí vodní pára o tlaku 0,89 MPa přes věncový difuzér, do taveniny epoxidové pryskyřice. Vystupující pára se v chladiči kondenzuje a kondenzát odvádí. Preparační destilační zbytek se za tlaku 1,3 kPa a za míchání suší 60 až 70 minut při teplotě 160-2 °C, načež se horká směs podrobí filtraci.

Čirý filtrát má obsah epoxidových skupin 0,547 mol/100g, viskozitu 13 970 mPa.s/25 °C, sušinu 99,7% a obsah volného epichlorhydrinu 15 ppm.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy epoxidových pryskyřic s nízkým obsahem volného epichlorhydrinu a produktů jeho vedlejších reakcí, vyznačený tím, že po skončení alkalické kondenzace epichlorhydrinu s dianem a oddělení vodné fáze, se oddestilují těkavé složky na sušinu 95 až 99%, destilační zbytek sestávající ze směsi pryskyřice a solí se vytemperuje na 120 až 180 °C a podrobí se působení vodní páry o tlaku nejméně 0,2 MPa po dobu nejdéle 4 hodin, načež se propařený destilační zbytek známými způsoby vysuší a zbaví solí.