



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

195803
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 09 D 3/58

(22) Přihlášeno 01 09 78
(21) (PV 5677-78)

(40) Zveřejněno 31 05 79

(45) Vydáno 15 06 82

(75)
Autor vynálezu

RUBEŠ MIROSLAV ing. CSs., DITRYCH ZDENĚK JUDr. ing.,
STARÝ STANISLAV a MACHEK MILAN, PARDUBICE

(54) Způsob odstraňování zákalu dianových epoxidových pryskyřic

1

Předmětem vynálezu je zdokonalený způsob odstraňování zákalu technických kapalných dianových epoxidových pryskyřic. Spočívá v sorpci, popřípadě reakci v nich přítomných nečistot s křemičitými sloučeninami s velkým měrným povrchem a/nebo s bezvodými sloučeninami dvojmocných kovů.

Syntéza dianových epoxidových pryskyřic se provádí alkalickou kondenzací epichlorhydrinu s dianem. Vznikají při ní také vedlejší kondenzační zplodiny (chlorid sodný) a dalšími souběžnými reakcemi také různé sloučeniny, které pryskyřici znečišťují a zabarvují. Ze získaného surového produktu se například v bezvodém prostředí nejprve odfiltruje chlorid sodný. Nezareagovaný epichlorhydrin, a popřípadě použitá rozpouštědla se oddestilují za sníženého tlaku a vracejí zpět do výroby (NSR patent č. 2 407 092). Pryskyřice se potom, obvykle při teplotě nad jejím bodem měknutí, promývá čistou horkou vodou nebo vodou okyselenou nebo obsahující rozpouštěnou sůl (čs. autorské osvědčení č. 173 297 a 173 344). Pryskyřičná vrstva se oddělí, zbaví zbytků vody a těkavých látek zahříváním na vyšší teplotu za vakua a dodatečně vyloučená sůl se odstraní filtrací taveniny. Taveninu epoxidové pryskyřice nebo její roztok v organickém rozpouštědle lze také smísit s adsorbenty, například s různými

2

mi aktivovanými hlinkami, kysličníkem hliníovým a silikagelem (čs. patent. č. 113 725, 113 746, 119 415, 119 430 a čs. autorské osvědčení č. 185 437 a NSR pat. č. 2 056 033), které se potom spolu s nečistotami odfiltrují.

Přes uvedené, mnohdy složité způsoby izolace a čištění dianových epoxidových pryskyřic, se jen velmi obtížně dosahuje vysoké kvality technických produktů. Pryskyřice bezprostředně po výrobě nebo až během skladování často vytváří zákal. Přestává být transparentní a vodojasná, postrádá charakteristický lom a rozptýl světla. Zákal je trvalý, a činí tak pryskyřici z obchodního i technického hlediska méně hodnotnou i žádanou.

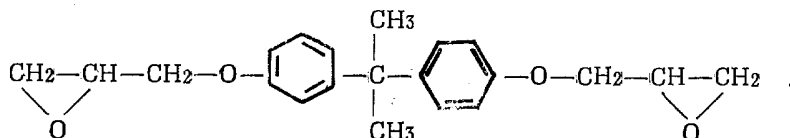
Předložený vynález uvedený nedostatek odstraňuje. Popisuje způsob odstraňování zákalu epoxidových pryskyřic dianového typu, a to působením tuhých látek bez účasti rozpouštědel za zvýšené teploty na přítomné nečistoty a jejich odfiltrováním. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se v technické zakalené kapalně nízkomolekulární pryskyřici o viskozitě 3 000 až 25 000 mPa · s/25 °C, epoxidovém hmotnostním ekvivalentu 170 až 220 a molekulové hmotnosti 340 až 450, disperguje v ní nerozpustné anorganické práškové aditivum v množství 0,5 až 30 % hmot.

a o velikosti částic 0,1 až 1 000 μm . Zahrnuje nejméně jednu křemičitou sloučeninu s měrným povrchem 5 až 500 m^2/g ze skupiny neupraveného nebo upraveného kaolínu, diatomitu bentonitu, azbestu a/nebo bezvodou sloučeninu dvojmocného kovu, přednostně kysličník, uhličitán nebo síran vápenatý, barnatý, hořečnatý, zinečnatý, olovnatý a měďnatý. Disperze se podrobí teplotě 20 až 150 $^{\circ}\text{C}$, při níž se potom aditivum s nečistotami zachytí na filtru za tlaku 0,1 až 0,6 MPa.

Tento způsob, který je vhodný především pro čištění zakalených kapalných nízkomolekulárních pryskyřic, přináší ve srovnání s dosud známými postupy izolace dianových epoxidových pryskyřic některé výhody. Kapalně pryskyřice jsou s uvedenými aditivy dobře mísitelné a snadno se homogenizují. Již při teplotě místnosti vznikají nízkoviskózní kompozice, se kterými je možno pracovat při relativně nízké teplotě bez přídavku organických rozpouštědel. Nečistoty přítomné v epoxidové pryskyřici se adsorbují na práškových aditivech s velkým měrným povrchem velmi rychle. Sloučeniny dvojmocných kovů potom mohou v některých případech poskytovat se sloučeninami způsobujícími zákal nerozpustné látky. Všechny nečistoty spolu s přidanými aditivy se odstraní z kapalně pryskyřice pouhou filtrací. Tímto způsobem se získají transparentní a čiré 100%-

ní pryskyřice, neobsahující zbytky organických rozpouštědel nebo jiných těkavých sloučenin. Mohou se bez dalších úprav ihned zpracovávat především jako hmoty lící, lamináčnické, impregnační nebo nátěrové. Navržený postup poskytuje pryskyřice vysoké kvality i při podstatném zjednodušení a zkrácení promývání surového produktu, to znamená i při snížení spotřeby promývací vody.

Při odstraňování zákalu dianových epoxidových pryskyřic se vychází z technických kapalných nízkomolekulárních produktů. Přípravují se nejčastěji dvoustupňovou reakcí epichlórhydrinu (1,2-epoxy-3-chlórpropanu), metylepichlórhydrinu nebo dichlórhydrinu s dianem (2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propanem) nebo jeho substitučními deriváty (čs. patent č. 97 290, čs. autorské osvědčení č. 172 744). V prvním stupni dochází ke katalyzované adici epichlórhydrinu na dian za vzniku chlórhydrinéteru, který se ve druhém stupni podrobuje dehydrochloraci alkalickým hydroxidem. Reakční prostředí tvoří přebytek epichlórhydrinu, voda, a popřípadě nereaktivní organické rozpouštědlo. Podle tohoto vynálezu jsou k čištění vhodné kapalně pryskyřice o viskozitě 3 000 až 25 000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ / 25 $^{\circ}\text{C}$, epoxidovém hmotnostním ekvivalentu 170 až 220 a molekulové hmotnosti 340 až 450. Nejpožívanější epoxidovou pryskyřicí je technický diandiglycidyléter:



Zakalené produkty se čistí nejčastěji hned ke konci přípravy, anebo také dodatečně u hotových pryskyřic.

K čištění uvedených pryskyřic se podle vynálezu používá anorganických aditiv o velikosti částic 0,1 až 1 000 μm . Zahrnují především křemičité sloučeniny s měrným povrchem 5 až 500 m^2/g ze skupiny kaolínu (plavený kaolín, kaolinit, metakaolinit), diatomitu (křemelina, infusoriová hlínka, tripolit), bentonitu (neupravený, aktivovaný, montmorillonit) a azbestu (chrysotilový, amfibolový a mikrokrytalický). Do druhé skupiny patří přírodní nebo syntetické sloučeniny dvojmocných kovů, jmenovitě kysličník, uhličitán a síran vápenatý, barnatý, hořečnatý, zinečnatý, olovnatý a měďnatý. Uvedené práškové křemičité sloučeniny nebo sloučeniny dvojmocných kovů se přidávají buď jednotlivě, nebo ve vzájemných směsích, a to v množství 0,5 až 30 % hmotnostních, vztaženo na hmotu pryskyřice.

Při odstraňování zákalu nízkomolekulárních dianových epoxidových pryskyřic podle vynálezu se obecně postupuje takto: V zakaleném kapalném produktu se intenzivně dis-

perguje práškové aditivum. Jeho množství a druh se řídí stupněm znečištění pryskyřice. Nechá se působit při teplotě v rozmezí 20 až 150 $^{\circ}\text{C}$ po dobu několika minut až hodin. Aditivum musí být pryskyřicí dobře smáčeno a udržováno v neustálém vztahu. Kompozice se potom převede na filtr, který je opatřen papírovou nebo jinou filtrační přepážkou. Filtrační tlak se volí v rozsahu 0,1 až 0,6 MPa podle viskozity kompozice a použitého práškového aditiva. Filtrace má být dostatečně rychlá, avšak nesmí docházet ke strhávání nečistot do filtrátu. Popřípadě prošlé zbytky pevné substance se z přefiltrované pryskyřice odstraní opakovanou filtrací přes původní filtrační koláč.

Předmět vynálezu je dále doložen příklady provedení, jimiž se však jeho rozsah nikterak neomezuje. Uvedené díly a procenta značí jednotky hmotové.

Příklad 1

Ve 100 dílech nažloutlé a silně zakalené epoxidové pryskyřice (viskozita 3500 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ / 25 $^{\circ}\text{C}$, epoxidový hmotnostní ekvivalent

171, molekulová hmotnost 350) se bezprostředně po její přípravě během 15 min při 20 °C disperguje 5 dílů plaveného kaolinu (velikost částic 1 až 5 μm , měrný povrch 320 m^2/g). Nečistoty na něm adsorbované se potom zachytí na filtru za tlaku 0,35 MPa. Získá se tak vodojasná kapalná nízkoviskózní epoxidová pryskyřice.

Příklad 2

100 dílů mletého síranu mědnatého (viskozita 18 200 MPa.s/25 °C, epoxidový hmotnostní ekvivalent 192, molekulová hmotnost 390) se míchá po dobu 10 minut při 80 °C. Za této teploty a tlaku 0,11 MPa se pak produkt filtruje. Obdrží se kapalná pryskyřice, která je zcela čirá a jen nepatrně zbarvená.

Příklad 3

Do 100 dílů právě vyrobené žluté opalescentní epoxidové pryskyřice (viskozita 18 200 MPa.s/25 °C, epoxidový hmotnostní ekvivalent 194, molekulová hmotnost 420), ještě vyhřáté na 130 až 140 °C se vnese 1,5 dílu směsi jemně mletého bentonitu (velikost částic 5 až 10 μm , měrný povrch 210 m^2/g), kysličníku vápenatého a síranu barnatého (hmotový poměr 4 : 1 : 1). Kapalná disperze se 15 minut intenzívně míchá, a potom se při 120 stupních Celsia a tlaku 0,30 MPa filtruje.

Přečištěná pryskyřice je nažloutlá, avšak úplně transparentní vysokoviskózní kapalina.

Příklad 4

20 dílů bezvodé směsi obsahující kysličník olovnatý, zinečnatý a uhličitán vápenatý (hmotový poměr 2 : 1 : 1) se za míchání postupně přidává ke 100 dílům žlutě zbarvené, kapalně epoxidové pryskyřice (viskozita 8100 MPa.s/25 °C, epoxidový hmotnostní ekvivalent 183, molekulová hmotnost 375), vyhřáté na 120 °C. Disperze se při této teplotě ještě 15 minut míchá a potom filtruje za tlaku 0,50 MPa. Získá se nažloutlá čirá kapalná pryskyřice.

Příklad 5

Ke 100 dílům dříve vyrobené surové, žlutě zbarvené a zakalené epoxidové pryskyřice (viskozita 10 500 MPa.s/25 °C, epoxidový hmotnostní ekvivalent 190, molekulová hmotnost 385) se přidají 3 díly mletého azbestu (velikost částic 100 až 1000 μm , měrný povrch 5 až 10 m^2/g a 2 díly upraveného diatomitu (velikost částic 10 až 20 μm , měrný povrch 150 m^2/g). Kompozice se při 100 °C 10 minut intenzívně míchá, takže dojde k dokonalému smáčení přidaných aditiv pryskyřicí. Potom se při 90 °C a tlaku 0,20 MPa pevné částice odfiltrují. Po ochlazení je kapalná epoxidová pryskyřice čirá a jen slabě nažloutlá. Během skladování nekrystaluje.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob odstraňování zákalu dianových epoxidových pryskyřic působením tuhých práškových látek bez účasti rozpouštědel na přítomné nečistoty a jejich odfiltrování, vyznačený tím, že se v technické zakalené kapalně nízkomolekulární pryskyřici o viskozitě 3000 až 25 000 MPa.s/25 °C, epoxidovém hmotnostním ekvivalentu 170 až 220 a molekulové hmotnosti 340 až 450 disperguje v ní nerozpustné anorganické práškové aditivum v množství 0,5 až 30 % hmotnostních o velikosti částic 0,1 až 1000 μm , tvořené nej-

méně jednou křemičitou sloučeninou s měrným povrchem 5 až 500 m^2/g ze skupiny zahrnující neupravený nebo upravený kaolín, diatomit, bentonit, azbest a/nebo bezvodou sloučeninu dvojmocného kovu, přednostně kysličník, uhličitán nebo síran vápenatý, barnatý, hořečnatý, zinečnatý, olovnatý a měďnatý, nechá se působit po dobu nejméně 2 minut při teplotě 20 až 150 °C, při níž se potom aditivum s nečistotami odfiltruje za tlaku 0,1 až 0,6 MPa.