



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

248 520

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 06 06 85  
(21) PV 4041-85

(51) Int. Cl. 4

C 08 G 59/42

(40) Zveřejněno 12 06 86

(45) Vydáno 01 07 88

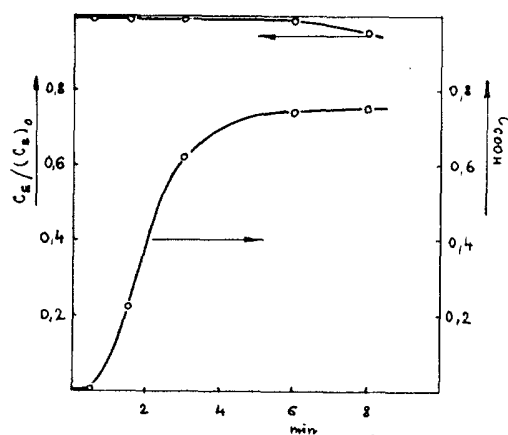
(75)  
Autor vynálezu

MATĚJČEK ALOIS ing. CSc.,  
KAŠKA JIŘÍ ing. CSc.,  
SIVOKOVÁ MARTA ing.,  
KLABAN JIŘÍ ing. CSc., PARDUBICE

(54)

Způsob přípravy kyselých esterů středně  
a výšemolekulárních epoxidových pryskyřic

Kyselé estery středně a výšemolekulárních epoxidových pryskyřic se připravují reakcí epoxidové pryskyřice dianového typu s anhydridem di- a/nebo tri- a/nebo tetrakarboxylové kyseliny v molárním poměru 1 : 0,7 až 1,2, případně v přítomnosti katalyzátorů, prováděnou v případě diskontinuálního postupu při teplotě 90 až 140 °C po dobu 2 až 10 minut a v případě kontinuálního postupu tepelné expozice 90 až 140 °C, kde střední doba zdržení je 1,5 až 7 minut.



Vynález se týká způsobu přípravy kyselých esterů středně a výšemolekulárních epoxidových pryskyřic reakcí epoxidových pryskyřic s anhydridy polykarboxylových kyselin, případně v přítomnosti katalyzátorů, prováděnou diskontinuálním nebo kontinuálním postupem.

Kyselé estery se získají reakcí anhydridů di- , tri- , a tetrakarboxylových kyselin s epoxidovými pryskyřicemi, vzniklými kondenzací diolů a epichlorhydrinu. Vytvrzování reakčního systému sestávajícího z epoxidové pryskyřice, vzniklé kondenzací diolů a epichlorhydrinu, a anhydridů dikarboxylových kyselin je popsáno v řadě publikací. /(Fisch W., Hoffmann W.: J. Polymer Sci 12, s. 497 - 502 (1954); Klaban J., Smrčka J., Mleziva J.,: Makromol. Chemie 111, s. 1 - 13 (1963); Dušek K., Běha M., Luňák S.: J. Polymer Sci (Polym. Chem. Ed.) 15, s. 2393 - 2400 (1977)/, z patentů, z nichž se popisuje užití anhydridů di- , tri- , tetrakarboxylových kyselin při přípravě kompozic hlavně pro použití jako práškové nátěrové hmoty a lisovací hmoty je možno uvést čs. AO č. 153 780 a 166 333, jap. pat. č. 5 7031 924 a 5 3040 100.

Bylo zjištěno, že kompozice připravené ze středně nebo výšemolekulárních epoxidových pryskyřic a anhydridů karboxylových kyselin a dalších komponent, jako jsou např. anorganická plniva, barviva, urychlovače a další aditiva, která vzniknou smísením těchto látek, eventuálně homogenizací v tavenině, jsou při skladování a dalším použití jako nátěrové hmoty nebo lisovací hmoty ve svých vlastnostech značně proměnlivé, což je odvislé od stupně proreagování použití epoxidové pryskyřice a anhydridů ve zmíněných kompozicích.

Výše uvedené nevýhody odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem je způsob přípravy kyselých esterů středně a vyšemolekulárních epoxidových pryskyřic. Podstata tohoto způsobu spočívá v tom, že se nejprve epoxidová pryskyřice dianového typu o mol. hmotnosti 500 až 2000 smísí za normální teploty s anhydridem di- a/nebo tri- a/nebo tetrakarboxylové kyseliny v molárním poměru 1 ekvivalent epoxidové skupiny k 0,7 až 1,2 ekvivalentům anhydridové skupiny, případně v přítomnosti katalyzátorů, s výhodou terciárního aminu nebo kvartérní amoniové soli, v množství 0,01 až 0,1 molu na 1 ekvivalent anhydridu uvedených kyselin. Tato směs se pak za míchání v případě diskontinuálního postupu podrobí reakci při teplotě 90 až 140 °C po dobu 2 až 10 minut a v případě kontinuálního postupu působení tepelné expozice 90 až 140 °C, kde střední doba zdržení je 1,5 až 7 minut. Vzniklý produkt se během 1 až 2 minut ochladí na teplotu pod 50 °C.

Tyto kyselé estery obsahují ve své molekule ještě zbytkové epoxidové skupiny, které umožňují po zahřátí tohoto produktu nebo kompozic s tímto produktem sestavených, jejich úplné sesíťení vytvořením trojrozměrných vysokomolekulárních diesterů.

Navrhovaný způsob přípravy kyselých esterů spočívá v tom, že se buď směs epoxidové pryskyřice a anhydridu di- , tri- , nebo tetrakarboxylové kyseliny jednorázově naváže do míchaného, vyhřívaného reaktoru, např. malaxeru, nebo se obě suroviny rozemelou na části velikosti maximálně 3 mm, pak se ve formě prášku smíchají a homogenizují a tato směs se dávkuje do kontinuálního vytlačovacího stroje.

Poměr základních dvou surovin, tj. epoxidové pryskyřice a anhydridu kyseliny, se pohybuje v rozmezí 0,7 až 1,2 ekvivalentů

anhydridové skupiny na 1 ekvivalent epoxidové skupiny. Tato směs se za míchání ponechá při teplotě 90 až 140 °C 2 až 10 minut reagovat v míchaném reaktoru nebo v kontinuálním vytlačovacím stroji se středním zdržením 1,5 až 7 minut. Pro urychlení otevření anhydridového kruhu a jeho reakce s hydroxylovými skupinami přítomnými na řetězci epoxidové pryskyřice se přidává do reagující směsi terciární amin nebo kvarterní amoniová sůl v množství 0,01 až 0,1 molu na 1 ekvivalent anhydridu. Po výše uvedené reakční době se vzniklý kyselý ester ochladí na teplotu pod 50 °C během 1 až 2 minut.

#### Příklady

1. Do malaxeru o celkovém objemu 50 l se naváží 25 kg epoxidové pryskyřice dianového typu, s teplotou měknutí 93 až 96 °C a 4,055 kg anhydridu kyseliny 3-chlortetrahydroftalové o bodu tání 60 až 62 °C (poměr ekvivalentů epoxyskupin a skupin anhydridu 1 : 0,8). Obsah malaxeru se za míchání vyhřeje na 105 °C a při této teplotě se ponechá 8 minut, načež se obsah malaxeru vyleje na chlazený táč, kde se reakční hmota během 2 minut ochladí na teplotu 38 až 40 °C a vytvoří desku pevné hmoty (kyselého esteru) o síle cca 5 mm a bodu tání 75 až 80 °C. Konečné hodnoty tohoto kyselého esteru jsou: 0,084 až 0,088 epoxyekvivalentu (100 g a číslo kyselosti 40 až 44 mg KOH na 1 g). Průběh obsahu epoxyskupin v reakční směsi vyjádřený poměrem koncentrace těchto skupin v určitém čase ( $C_E$ ) a na počátku reakce ( $C_{EO}$ ) /mol. kg<sup>-1</sup>/ a průběh obsahu skupin - COOH v reagující hmotu  $C_{COOH}$  /mol. kg<sup>-1</sup>/ je na příloženém obr.

2. Do míchacího zařízení pro sypké hmoty (typ Nantamix) objemu 100 l se naváží 50 kg epoxidové pryskyřice dianového typu o ~~teplotě~~ měknutí 115 až 125 °C, rozemleté na velikost zrna o maximálním průměru 3 mm. Dále se přidá do tohoto zařízení 1,83 kg anhydridu kyseliny tetrahydroftalové a 1,18 kg anhydridu kyseliny trimellitové, obě rozemleté na velikost zrna cca 2 mm a 50 g N,N-dimethylanilinu (což představuje 0,016 molu na ekvivalent anhydridu). Poměr ekvivalentů epoxidových skupin ku anhydridovým je 1 : 0,72. Pak se na 30 minut spustí v míchacím zařízení rotující šnekové míchadlo, načež se zhomogenizovaná směs dávkuje do šnekového vytlačovacího stroje typu BUSS, jehož plášť je vyhříván na teplotu 150 °C, a teplota reagující hmoty nepřesáhne 140 °C. Střední doba zdržení hmoty v tomto zařízení jsou 2 minuty. Z tohoto kontinuálního hnětáku vychází vzniklý kyselý ester ve formě pásu o tloušťce 2 až 3 mm na chladicí ocelový pás, kde během 2 minut dosáhne teploty 30 °C. Konečné hodnoty tohoto kyselého esteru jsou : bod tání 90 až 95 °C; 0,04 epoxyekvivalentu (100 g; číslo kyselosti 22 až 25 mg KOH na 1 g).
3. Do míchacího zařízení jako v příkladu 2 se naváží 40 kg rozemleté epoxidové pryskyřice dianového typu o ~~teplotě~~ měknutí 68 °C, 10 kg šupinkované epoxyesterové pryskyřice o bodu měknutí 72 °C, 9 kg anhydridu kyseliny pyromellitové v prášku a 1 kg šupinkovaného anhydridu kyseliny ftalové. Poměr ekvivalentů epoxidových a anhydridových skupin je 1 : 1,2. Epoxyesterová pryskyřice obsahuje 1,5 kg lauryldimethylbenzylamoniumbromidu, což představuje 0,043 molů na ekvivalent anhydridu. Po 30 minutách míchání sypké směsi se tato dávkuje do kontinuálně pracujícího hnětáku vyhřátého na 120 °C. Střední doba zdržení reagující hmoty v hnětáku byla 6 minut. Z hnětáku se vzniklý kyselý ester vytlačí na chla-

248 520

dící pás, kde se během 5 minut ochladí na teplotu 25 až 30 °C. Konečné hodnoty tohoto kyselého esteru jsou :  
bod tání 75 °C; 0,134 epoxyequivalent (100 g; číslo kyselosti 70 až 75 mg KOH/g).

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy kyselých esterů středně a výšemolekulárních epoxidových pryskyřic reakcí epoxidových pryskyřic s anhydridy polykarboxylových kyselin, případně v přítomnosti katalyzátorů, prováděnou diskontinuálním nebo kontinuálním postupem, vyznačující se tím, že se nejprve epoxidová pryskyřice dianového typu o mol. hmotnosti 500 až 2000 smísí za normální teploty s anhydridem di- a/nebo tri- a/nebo tetra-karboxylové kyseliny v molárním poměru 1 ekvivalent epoxidové skupiny k 0,7 až 1,2 ekvivalentům anhydridové skupiny, případně v přítomnosti katalyzátorů, s výhodou terciárního aminu nebo kvartérní amoniové soli, v množství 0,01 až 0,1 molu na 1 ekvivalent anhydridu uvedených kyselin a pak se za míchání tato směs v případě diskontinuálního postupu podrobí reakci při teplotě 90 až 140 °C po dobu 2 až 10 minut, a v případě kontinuálního postupu působení tepelné expozice 90 až 140 °C, kde střední doba zdržení je 1,5 až 7 minut, načež se vzniklý produkt ochladí během 1 až 2 minut na teplotu pod 50 °C.

## 1 výkres

