



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

205902

(11)

(B₁)

(22) Přihlášeno 24 04 79

(21) [PV 2824-79]

(40) Zveřejněno 29 08 80

(45) Vydáno

(51) Int. Cl.³

C 08 G 59/14

(75)
Autor vynálezu

KINCL JAROMÍR ing.,
LIDARÍK MILOSLAV ing. CSc., PARDUBICE,
RADA ANTONÍN ing., BRNÁ NAD LABEM,
KLANČÍK LUDEK, POVRLY
a ŠEDIVÝ JAROSLAV ing., LITOMĚŘICE

(54) Způsob přípravy středně a výšemolekulárních epoxidových pryskyřic

Epoxidové pryskyřice se připravují v podstatě dvěma základními způsoby. Prvním je přímá kondenzace dianu s epichlorhydrinem, obvykle v přítomnosti vodného roztoku hydroxidu sodného. Reakce se často provádí v přítomnosti organického rozpouštědla. Druhým způsobem je reakce dianu s epoxidovou pryskyřicí o nižší molekulové hmotnosti než má výsledný produkt. Tato reakce se provádí obvykle v tavenině při teplotách 140 až 210 °C za případné přítomnosti katalyzátoru. První způsob se používá pro přípravu nízko- a středněmolekulárních epoxidových pryskyřic. Druhý způsob se nejčastěji používá pro přípravu výšemolekulárních epoxidových pryskyřic. Tento druhý způsob má však řadu předností i při použití pro přípravu středněmolekulárních epoxidových pryskyřic.

Reakce dianu s epoxidovou pryskyřicí lze provádět buď bez katalyzátoru, nebo v přítomnosti katalyzátoru. Podle některých autorů je nekatalyzovaná reakce pomalá, s nepravidelným průběhem. Probíhá za vyšších teplot a produkty jsou tmavě zbarveny a obsahují rozvětvené řetězce, které jsou pro další zpracování těchto pryskyřic nevhodné.

Katalyzátory urychlující průběh adice epoxidové skupiny na fenolický hydroxyl lze rozdělit do dvou hlavních skupin. Jsou to sloučeniny alkalických kovů a substituované aminy. Nejstarším používaným katalyzátorem první skupiny je hydroxid sodný. Ve-

dle hydroxidu sodného se doporučuje použití fenoxidu nebo acetátu sodného. Nevýhodou uvedených katalyzátorů je poměrně malý výtěžek epoxidových skupin proti předem vypočtenému, což ukazuje na průběh vedlejších reakcí, neboť tyto katalyzátory urychlují vedle adiční reakce také reakci mezi epoxidovými skupinami, která vede k rozvětvení, event. zesíťování. Další nevýhodou hydroxidů alkalických kovů je jejich reakce s organicky vázaným chlorem přítomným v epoxidové pryskyřici, který je převáděn do katalyticky neúčinné formy.

Vysoký katalytický účinek již v malém množství mají sloučeniny lithia. Produkty reakce jsou nepatrně zbarveny a mají relativně nižší epoxidový ekvivalent.

Druhou skupinou jsou aminové katalyzátory. Používají se látky jako piperidin, n-butylamin, tributylamin, trietanolamin apod. Tyto látky jsou však zároveň tvrdidla pro epoxidové pryskyřice, a proto jejich volba musí být velmi opatrná zvláště co do množství s ohledem na možné zesíťování.

Středně a výšemolekulární epoxidové pryskyřice jsou významnou surovinou pro řadu aplikací, zejména pro nátěrové hmoty, ať již nanášené klasickým způsobem v roztoku organických rozpouštědel, tak ve formě vodných roztoků, či dispersí nebo ve formě práškových nátěrových hmot. Zejména modernější aplikace, jako jsou práškové nátěrové hmoty, vodné roztoky nebo disper-

se, značně závisí na kvalitě výchozí epoxidové pryskyřice. Značnou roli zde hraje distribuce molekulových hmot. Pryskyřice se stejným obsahem epoxidových skupin, organicky vázaného chloru, hydroxylových skupin či stejným bodem měknutí mohou při odlišné distribuci molekulových hmot vykazovat odlišný průběh esterifikace mastnými kyselinami, odlišný rozliv práškových nátěrových hmot, jiné smáčení povrchu u lepidel apod.

Relativně malé odchylky při přípravě epoxidových pryskyřic se projevují v odlišné distribuci a tím v odlišných zpracovatelských nebo finálních vlastnostech.

Tuto závadu odstraňuje způsob přípravy středně a výšemolekulárních epoxidových pryskyřic na bázi dianu s nastavitelnou reaktivitou ke karboxylovým kyselinám podle vynálezu, reakcí nízemolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti do 1500 a s obsahem organicky vázaného chloru do 1 % hm., s dianem v množství 60 až 120 % teoretického množství dianu daného vzorcem

$$W = \frac{P - K}{K + 0,876}$$

kde je W — relativní hmotnostní zlomek dianu vztahovaný na výchozí epoxidovou pryskyřici

P — obsah epoxidových skupin ve výchozí epoxidové pryskyřici v epoxiekv./100 g

K — požadovaný obsah epoxidových skupin ve výsledné epoxidové pryskyřici v epoxiekv./100 g

za přítomnosti katalyzátoru a případně za přítomnosti rozpouštědel při teplotách v rozmezí 120 až 230 °C, přičemž reakce se ukončuje při dosažení požadované molekulové hmotnosti epoxidové pryskyřice, spočívající v tom, že se jako katalyzátor použije kyselý uhličitán sodný v množství 0,005 až 1 % hm. optimálně 0,04 až 0,1 % hm. vztaheno na hmotu výchozí epoxidové pryskyřice. Katalyzátor lze přidávat jak v pevné formě, tak ve formě vodného roztoku. Výhodou použití vodného roztoku katalyzátoru je jeho dokonalejší a stejnoměrnější rozptýlení ve velmi jemné formě, takže pryskyřice je čirá i při vyšších koncentracích tohoto katalyzátoru. Přidá-li se katalyzátor v pevné formě v množství větším než 0,02 % hm., vypadává z taveniny ve formě šupinek, což je na závadu u pryskyřice, kde je požadována naprostá čírost. U pryskyřic, které se při dalším zpracování filtrují, není toto na závadu. Přidávkou roztoku katalyzátoru ve vodě tyto potíže odpažují.

Příznivý vliv použití kyselého uhličitánu sodného jako katalyzátoru lze vysvětlit tím, že NaHCO_3 neodštěpuje organicky vázaný chlor a tím se nezmenšuje jeho katalytická účinnost i při nízkých koncentracích na roz-

díl od alkalických hydroxidů. Na druhé straně likviduje eventuálně přítomné malé množství alkalických hydroxidů v základní pryskyřici a tím omezuje jejich nepříznivý vliv vedoucí k vedlejším reakcím, zejména polymeraci epoxidové skupiny, případně rozvětvení řetězců, čímž se snižuje obsah reaktivních skupin a zvyšuje viskozita konečného produktu.

Výhodou způsobu přípravy podle vynálezu je to, že epoxidové pryskyřice tímto způsobem připravené lze esterifikovat plynule, bez tvorby gelovitých částic, přičemž množstvím použitého katalyzátoru lze reaktivitu upravit tak, že při stejném molárním poměru epoxidové pryskyřice ke karboxylovým kyselinám má ester za stejnou dobu reakce volitelné číslo kyselosti a viskozitu. To dokumentuje obr. 1, kde je vynesena závislost viskozity esteru na reakční době při použití různých množství katalyzátoru. K esterifikaci bylo použito epoxidové pryskyřice a mastných kyselin dehydratovaného ricinového oleje v molárním poměru esterifikovatelných skupin v pryskyřici ke karboxylovým skupinám 1 : 0,6. Množství NaHCO_3 pro jednotlivé pokusy, označené v grafu vztahovými značkami 1 až 5, udává následující tabulka

zn. č.	1	2	3	4	5
% hm. NaHCO_3	0	0,02	0,04	0,08	0,10

Odstraní se nebezpečí želatínace u esterů s vysoce nenasyčenými mastnými kyselinami a lze vyrobit i dlouhé estery (s vysokým obsahem mastných kyselin), což je u dosud známých postupů velmi riziková záležitost. Zkrátí se doba esterifikace a nepřítomnost gelovitých částic zrychlí průběh filtrace a sníží spotřebu pomocných filtračních materiálů. Další výhodou je zkrácení doby reakce epoxidové pryskyřice s dianem při přípravě výšemolekulárních pryskyřic.

Při aplikacích pro práškové nátěrové hmoty pro fluidní a elektrostatické nanášení a žárový postřík a pro pevná konstrukční lepidla je velkou výhodou skutečnost, že při stejném obsahu epoxidových skupin mají pryskyřice nižší viskozitu, což se příznivě uplatňuje při dokonalém smáčení podkladů a rozlivu práškových nátěrových hmot. Hmoty mají výbornou adhesi a dobré mechanicko-fyzikální vlastnosti a při aplikacích pro práškové nátěrové hmoty též dokonalý povrch.

Příklad 1

Do 2 l skleněné baňky opatřené míchadlem se naváží 700 g epoxidové pryskyřice s obsahem epoxidových skupin 0,298 epoxiekv./100 g a 0,18 % hm. organicky vázaného chloru a přidá se 467 g toluenu, 115 g dianu a 0,56 g NaHCO_3 rozpuštěného ve 12 g vody. Během jedné hodiny se za míchání oddestiluje rozpouštědlo a reakční směs se udržuje 2 hodiny při 170 °C, 1 hodinu při 180 °C a půl hodiny při 190 °C.

Získaná pryskyřice má bod měknutí 96 °C, obsah epoxidových skupin 0,1195 epoxiekv./100 g.

K 250 g takto připravené pryskyřice se naváží 226 g mastných kyselin dehydratovaného ricinového oleje (obsah konjugovaných dvojných vazeb 60 %). Směs se za míchání vyhřeje na 230 °C pod inertní atmosférou CO₂ a esterifikuje po dobu 5 hodin. Připravený epoxyster má číslo kyselosti 7,2 mg KOH/g a viskozitu 50% roztoku v xylenu 186 mPas/25 °C.

Příklad 2

Naváží se 1 400 g roztoku epoxidové pryskyřice ve směsi toluen — izobutanol 4 : 1 se sušinou 49,15 % hm. Obsah epoxidových skupin a organicky vázaného chloru, vztaženo na pevnou pryskyřici je 0,227 epoxiekv./100 g a 0,212 % hm. chloru.

Do 1 litrové skleněné baňky opatřené míchadlem se odváží 700 g tohoto roztoku, přidá se 70 g dianu a 0,28 g NaHCO₃. Zbytek roztoku epoxidové pryskyřice se přidává po částech v průběhu vytápění podle množství oddestilovaných rozpouštědel. Teplotní průběh je stejný jako v příkladu 1. Výsledná pryskyřice má bod měknutí 91 °C a obsah epoxidových skupin 0,132 epoxiekv./100 g.

K 250 g takto připravené pryskyřice se přidá 250 g mastných kyselin dehydratovaného ricinového oleje a směs se za míchání vyhřeje v inertní atmosféře CO₂ na 230 °C a esterifikuje po dobu 5 hodin. Konečné číslo kyselosti produktu je 11,2 mg KOH/g a viskozita 50% roztoku v xylenu 400 mPas/25 °C.

Příklad 3

Do baňky opatřené míchadlem se naváží 350 g epoxidové pryskyřice s obsahem epoxidových skupin 0,527 epoxiekv./100 g a s obsahem organicky vázaného chloru 0,29 % hm., 91 g dianu a 0,35 g NaHCO₃, vyhřeje na 180 °C a udržuje na této teplotě 2 hodiny.

Získaná pryskyřice má bod měknutí

66,5 °C, obsah epoxidových skupin 0,227 epoxiekv./100 g.

Příklad 4

Do baňky opatřené míchadlem se naváží 700 g epoxidové pryskyřice s obsahem epoxidových skupin 0,529 epoxiekv./100 g s obsahem organicky vázaného chloru 0,21 % hm., 356 g dianu a za míchání během vyhřívání se přidá roztok NaHCO₃ obsahující 0,7 g NaHCO₃ a 15 g vody. Směs se vytopí na 220 °C a udržuje na této teplotě 4 hodiny.

Získaná pryskyřice má bod měknutí 134 °C a obsah epoxidových skupin 0,042 epoxiekv./100 g.

Příklad 5

Do baňky opatřené míchadlem se naváží 1 400 g 50% roztoku epoxidové pryskyřice v toluenu s obsahem epoxidových skupin 0,256 epoxiekv./100 g a s obsahem organicky vázaného chloru 0,15 % hm., vztaženo na pevnou pryskyřici.

Po oddestilování rozpouštědel a vyhřátí na 170 °C se přidá 192 g dianu a po 10 minutovém míchání se přidá 1 g NaHCO₃. Teplota se zvýší na 210 °C a na této teplotě se reakční směs udržuje 3 hodiny.

Získaná pryskyřice má bod měknutí 142 °C a obsah epoxidových skupin 0,024 epoxiekv./100 g.

Příklad 6

Do baňky opatřené míchadlem se naváží 1000 g 60% roztoku epoxidové pryskyřice v toluenu s obsahem epoxidových skupin 0,312 epoxiekv./100 g a s obsahem organicky vázaného chloru 0,28 % hm., vztaženo na pevnou pryskyřici. K tomuto roztoku se přidá 54 g dianu a roztok NaHCO₃ obsahující 0,06 g NaHCO₃ a 1,2 g vody. Směs se za oddestilování rozpouštědel vyhřeje na 170 °C.

Na této teplotě se směs udržuje 1 hodinu a pak 1 hodinu při 180 °C. Získaná pryskyřice má bod měknutí 69 °C a obsah epoxidových skupin 0,205 epoxiekv./100 g.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy středně a vyšemolekulárních epoxidových pryskyřic na bázi dianu s nastavitelnou reaktivitou ke karboxylovým kyselinám, reakcí epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti do 1 500 a s obsahem organicky vázaného chloru maximálně 1 % hm. s dianem v množství 60 až 120 % teoretického množství dianu daného vzorcem

$$W = \frac{P - K}{K + 0,876}$$

kde je W — relativní hmotnostní zlomek dianu vztažený na výchozí epoxidovou pryskyřici

P — obsah epoxidových skupin ve výchozí epoxidové pryskyřici v epoxiekv./100 g

K — požadovaný obsah epoxidových skupin ve výsledné epoxidové pryskyřici v epoxiekv./100 g

za přítomnosti katalyzátoru a případně za přítomnosti rozpouštědel, při teplotách v roz-

mezi 120 až 230 °C, přičemž reakce se ukončuje při dosažení požadované molekulové hmotnosti epoxidové pryskyřice, vyznačený tím, že se jako katalyzátor použije kyselý

uhličitan sodný v množství 0,005 až 1 % hm., optimálně 0,04 až 0,1 % hm. vztaženo na hmotnost výchozí epoxidové pryskyřice, s výhodou ve formě vodného roztoku.

1 výkres

205902

