



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

219840

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 G 59/04

[22] Přihlášeno 10 09 81
[21] [PV 6671-81]

[40] Zveřejněno 25 06 82

[45] Vydáno 15 10 85

[75]

Autor vynálezu

JEŘÁBEK OLDŘICH ing., KROUPA JIŘÍ dipl. tech., WIESNER IVO ing.,
ÚSTÍ nad Labem

(54) **Způsob přípravy nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic s upravenou distribuční křivkou molekulových hmotností**

1

2

Předmětem vynálezu je způsob přípravy nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic s upravenou distribuční křivkou molekulových hmotností cestou extraktivní frakcionace působením parafinických nebo cyklnických uhlovodíků, čímž se odstraní měrní homology 909 a vyšší, včetně řady nečistot odpovídajících za barevnost, nasákavost vodou atd. Pryskyřice se používá pro speciální aplikace, zejména v oblasti kardiostimulátorů a stimulátorů mozkových struktur.

Vynález se týká způsobu přípravy nízkomolekulární epoxidové pryskyřice s upravenou distribuční křivkou molekulových hmotností.

Pro řadu aplikací epoxidových pryskyřic se požadují nízkomolekulární epoxidy s nízkou viskozitou a nízkým viskozitním gradientem směsi epoxidu s tvrdidlem. Běžně připravované nízkomolekulární epoxidové pryskyřice, s přirozenou distribucí molekulových hmotností, těmto požadavkům nevyhovují, protože vedle monomerního bis-(glycidyl)-éteru dianu (dále DBGE) obsahují poměrně značné množství vyšších polymerhomologů o molekulové hmotnosti 625,909, 1193 a 1478. Poslední tři mérhomology ovlivňují hodnoty viskozity a viskozitního gradientu velmi podstatně, kdežto mérhomolog n_1 (mol. hmotnost 625) nemá na viskozitu závažnější vliv. Známé způsoby oddělení nežádoucích mérhomologů jsou založeny na molekulární destilaci epoxidové pryskyřice, jednak na krystalizaci DBGE ze směsi metyletylketon-metanol při teplotách kolem -20°C . K provedení molekulární destilace jsou nezbytné speciální destilační aparáty s vysoce účinnými zdroji vakua (řádu 1 Pa). Nehledě na značné energetické nároky, má molekulární destilace i některé další nevýhody, jako je koncentrování nežádoucích těkavých nečistot v destilátu. Při molekulární destilaci nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic se v destilátu koncentrují produkty vedlejších reakcí epichlorhydrinu, sloučeniny obsahující alfa-glykoloové a chlorhydrinové skupiny a další látky. V nejlepším případě se získá destilát s obsahem 96 % DBGE, proto je nutno nečistoty odstranit několikanásobnou krystalizací, ovšem za cenu ztrát cca 15 % DBGE. Čistý DBGE je krystalickou látkou, kterou není možno pod teplotou 50°C zpracovávat, protože i ve směsích s tvrdidly rychle krystalizuje. Je nutno proto používat speciálních a dosti drahých způsobů modifikace, které umožní potlačit krystalizaci DBGE na únosnou míru. Druhý způsob získávání DBGE krystalizací nízkomolekulární epoxidové pryskyřice ze směsi metyletylketon-metanol při -20°C , sice uvedené nedostatky nemá, ale je nutno používat vysoce toxického metanolu a způsob je rovněž značně energeticky náročný (dosahování a udržování chladu). Vážnou nevýhodou tohoto způsobu je ta okolnost, že vyhovující výtěžky DBGE a vyhovující produktivitu lze dosáhnout pouze při použití výchozí epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti nejvýše 378 a obsahu epoxidových skupin nejméně 0,530 mol/100 g. Výhodou však je, že produkt neobsahuje vedlejší nečistoty v podstatném množství a rovněž rychlost krystalizace přechlazené taveniny takto získaného DBGE není příliš velká. Jiné způsoby řešení uvedeného technického problému nejsou zatím známy.

Nyní bylo nalezeno, že výše popsáné ne-

dostatky lze odstranit způsobem přípravy nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic podle vynálezu. Tento způsob spočívá v tom, že nízkomolekulární epoxidová pryskyřice s přirozenou distribuční křivkou molekulových hmotností, jejíž střední molekulová hmotnost je nejvýše 400 a obsah epoxidových skupin nejméně 0,500 mol/100 g, se podrobí extraktivní frakcionaci parafinickými nebo cyklanickými uhlovodíky nebo jejich směsmi o teplotě varu nejvýše 150°C , v hmotnostním poměru 1 : 3 až 10, při teplotě nejméně o 5°C nižší, než je teplota varu, nebo spodní mez intervalu teplot varu použitých uhlovodíků, získaná kapalná disperze se v gravitačním poli rozdělí, z oddělené lehčí fáze se ochlazením na teplotu 0 až 30°C získá frakcionát, který se destilací zbaví stržených uhlovodíků.

Způsobem podle vynálezu se získají, ve velmi dobrém výtěžku, jednorázovou extrakční frakcionací nízkomolekulární epoxidové pryskyřice s upravenou distribuční křivkou molekulových hmotností, jejichž viskozita se pohybuje mezi 5000 až 7000 mPa.s/ 25°C , přičemž k nežádoucí krystalizaci dochází v menším měřítku nejdříve po 6 měsících skladování. Získaná epoxidová pryskyřice obsahuje pouze menší množství mérhomologu n_1 , který viskozitu produktu podstatně neovlivňuje, ale efektivně potlačuje krystalizaci DBGE. Obsah jiných nečistot obvykle nepřevyšuje celkem 1 hmot. %. Obsah epoxidových skupin nízkomolekulární epoxidové pryskyřice získané způsobem podle vynálezu se pohybuje mezi 0,540 až 0,575 mol/100 g, střední molekulová hmotnost mezi 348 až 370. Další význačnou výhodou je získávání produktů takřka vodojasných.

Při způsobu podle vynálezu lze použít parafinické uhlovodíky normální i izomerní, zejména heptany, hexany, oktany, technické frakce parafinických a izoparafinických benzinů s intervalem teploty varu 60 až 150°C , cyklohexan, metylcyklohexan, technické frakce cyklanických benzinů s intervalem teploty varu 80 až 150°C , produkty hydrogenace alkylaromátů a podobně. Některé benziny, zejména ze skupiny cykloanických rop, mají až 50 hmot. % parafinických uhlovodíků, závisle na původu a způsobu zpracování.

Příklad 1

Do sulfurační baňky objemu 21, vybavené účinným míchadlem, teploměrem, zpětným chladičem a případně i spodní výpustí s kohoutem, se předloží 1000 g cyklohexanu a 154 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice s přirozenou distribuční křivkou, jejíž střední molekulová hmotnost je 388 a obsah epoxidových skupin je 0,515 mol/100 g. Směs se za intenzivního míchání vyhřeje na 60°C a na této teplotě se udržuje 15 minut, načež se ponechá 10 až 15 minut v klidu. Během separace se oddělí dvě fáze, z nichž horní

se stáhne do dělicí nálevky a za míchání se chladí na 20 až 22 °C. Vyloučená pryskyřičná vrstva se zbaví vakuovou destilací strženého cyklohexanu. Získá se nízkomolekulární epoxidová pryskyřice s upravenou distribuční křivkou ve výtěžku 78 g, s obsahem epoxidových skupin 0,545 mol/100 g. Hodnota frekvenčního faktoru činí 0,264 mol/100 g a distribuční konstanta K_1 je 2,360. Pryskyřice zůstává kapalnou po dobu větší jak 6 měsíců.

Příklad 2

Do aparatury popsané v příkladu 1 se předloží 1000 g parafinického benzínu s intervalem teploty varu 80 až 120 °C a 350 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice s přirozenou distribucí molekulových hmotností, jejíž střední molekulová hmotnost činí 370 a obsahu epoxidových skupin 0,541 mol/100 g. Směs se vyhřeje na teplotu 75 °C a na této teplotě se udržuje 30 minut za intenzivního míchání. Po separaci se odtáhne horní benzinová fáze a v dělicí nálevce se ochladí na 0 až 2 °C. Vyloučená pryskyřičná vrstva se oddělí a destilací za sníženého

tlaku zbaví strženého benzínu. Získá se 58 g produktu, obsahujícího 0,573 mol/100 g epoxidových skupin. Frekvenční faktor činí 0,285 mol/100 g a distribuční konstanta K_1 je 2,625.

Příklad 3

Do aparatury popsané v příkladu 1 se předloží 1500 g benzínu o intervalu teploty varu 120 až 150 °C, obsahujícího vedle parafinů a izoparafinů i 18 hmot. % cyklanů. Dále se předloží 150 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice s přirozenou distribuční křivkou, jejíž střední molekulová hmotnost je 398 a obsah epoxidových skupin 0,503 mol/100 g. Směs se za intenzivního míchání vytemperuje na teplotu 70 °C a na této teplotě udržuje 30 minut. Po provedené separaci se oddělí horní fáze a z ní se ochlazením na 20 až 22 °C získá pryskyřičná vrstva, která se zbaví strženého benzínu vakuovou destilací. Získá se 65 g produktu s obsahem 0,541 mol/100 g epoxidových skupin, frekvenční faktor činí 0,2605 mol/100 g a distribuční konstanta K_1 je 2,317.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic s upravenou distribuční křivkou molekulových hmotností, vyznačený tím, že nízkomolekulární epoxidová pryskyřice s přirozenou distribuční křivkou molekulových hmotností o střední molekulové hmotnosti nejvýše 400 a obsahu epoxidových skupin nejméně 0,500 mol/100 g, se podrobí extraktivní frakcionaci parafinickými nebo cyklanickými uhlovodíky, ne-

bo jejich směsmi o bodu varu nejvýše 150 °C, v hmotnostním poměru 1 : 3 až 10, při teplotě nejméně o 5 °C nižší, než je teplota varu nebo spodní mez intervalu teploty varu použitých uhlovodíků, získaná kapalná disperze se v gravitačním poli rozdělí, z oddělené lehčí fáze se ochlazením na teplotu 0 až 30 °C získá frakcionát, který se destilací zbaví stržených uhlovodíků.