ČESKÁ A SLOVENSKÁ FEDERATIVNÍ REPUBLIKA
(19)

FEDERÁLNÍ ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 759

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.[5]
C 08 G 59/06

(21) PV 7356-88.M
(22) Přihlášeno 09 11 88

(40) Zveřejněno 14 08 90
(45) Vydáno 24 04 92

(75) Autor vynálezu JEŘÁBEK OLDŘICH ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob přípravy epoxidových pryskyřic s nízkým zabarvením

(57) Řešení představuje způsob přípravy epoxidových pryskyřic s nízkým zabarvením připravovaných kondenzací dianu s epichlorhydrinem v molárním poměru 1 : 1,4 až 1 : 10 pomocí hydroxidu alkalických kovů, spočívající v tom, že před započetím kondenzace alkalickým hydroxidem se počáteční reakční směs varem za normálního nebo sníženého tlaku zbaví rozpuštěného kyslíku a v průběhu vlastní kondenzace se vytvoří bezkyslíková atmosféra nad reakční směsí buď parami těkavých látek uvolňovaných reakční vroucí směsí za normálního nebo s výhodou za sníženého tlaku a nebo uváděním inertního plynu nad kondenzační směs.

CS 273759 B1

Vynález se týká způsobu přípravy epoxidových pryskyřic s nízkým zabarvením.

Epoxidové pryskyřice vyráběné z dianu a epichlorhydrinu jsou látky, mající široké použití v nejrůznějších aplikacích. Používají se jako lepidla, nátěrové hmoty, lití a laminační pryskyřice. Pro různé obory jejich aplikace se vyžadují určité kvalitativní vlastnosti, mezi které patří obsah epoxyskupin a organicky vázaného chloru, viskozita, obsah těkavých látek, vzhled a propustnost světla. Dobrý vzhled a propustnost světla jsou nezbytné pro jejich využití v oboru nátěrových hmot a lití a laminační technice.

Pro získání epoxidových pryskyřic s nízkým zabarvením a dobrou propustností světla existují nejrůznější postupy. Všechny ale předpokládají použití čistých surovin, obzvláště rafinovaného dianu. Avšak ani při zabezpečení tohoto požadavku, nemusí být výsledný efekt ještě vyhovující. Je totiž známo, že při alkalické kondenzaci dianu s epichlorhydrinem vyšší zabarvení konečné epoxidové pryskyřice způsobuje přítomnost vzdušného kyslíku. Proto se musejí při kondenzaci používat nejrůznější formy inertizace výrobního zařízení. Obvykle se to provádí čistým plynným dusíkem, kterým se před nasazením surovin propláchne aparatura a při vlastní kondenzaci se udržuje dusíková atmosféra jeho uváděním nad hladinu reakční směsi. Nevýhodou tohoto způsobu kromě použití drahého rafinovaného dianu je nutnost asanovat vznikající odplyny a ztráty těkavých složek z reakční směsi. Ani těmito opatřeními však není možné vyrobit pryskyřice s nízkým zabarvením z dianu technického. Jiné postupy spočívají v rafinaci již hotové technické epoxidové pryskyřice například molekulární destilací nebo extrakcí v rozpouštědlech. Tyto způsoby jsou aparaturně a ekonomicky vysoce náročné a lze je použít pouze pro speciální malotonážní aplikace (optoelektronika a jiné).

Nyní jsme nalezli vysoce efektivní způsob přípravy epoxidových pryskyřic s nízkým zabarvením, kdy dosáhneme již vyhovujících výsledků i za použití technického dianu a z dianu rafinovaného získáme prakticky bezbarvé pryskyřice. Spočívá v tom, že před započetím kondenzace alkalickým hydroxidem se počáteční reakční směs varem za normálního nebo sníženého tlaku zbaví rozpuštěného kyslíku a v průběhu vlastní kondenzace se vytváří bezkyslíková atmosféra nad reakční směsí buď parami těkavých látek uvolňovaných reakční vroucí směsí za normálního, nebo s výhodou za sníženého tlaku a nebo uváděním inertního plynu nad kondenzační směs. Molární poměr dianu k epichlorhydrinu je 1:1,4 až 1:10.

Nový způsob má oproti stávajícím několik předností. Tím, že před započetím kondenzace z reakční směsi dokonale varem odstraníme kyslík, který je do násady zanesen strháním vzduchu při nasazování pevného dianu, dosáhneme prakticky potlačení vzniku barevných látek oxidací v počáteční fázi kondenzace. To u jiných způsobů inertizace zabezpečeno není a proto nový způsob dává dobré výsledky i při použití technického dianu.

Další předností je dokonalá inertizace reakčního prostoru během kondenzace parami těkavých složek, odpařovaných varem reakční směsi. Pouze tam, kde z technologických důvodů není možné tento způsob použít, se provádí inertizace čistým plynným dusíkem. Reakční teploty kondenzace epoxidových pryskyřic se obvykle pohybují v rozmezí 45 °C až 70 °C. Abychom dosáhli varu reakční směsi musíme v reakčním prostoru pracovat za sníženého tlaku, který se podle složení násady pohybuje od 15 kPa do 50 kPa. Jinou alternativou je počáteční vyvaření kyslíku za normálního tlaku a po inertizaci reakčního prostoru například plynným dusíkem ochladit výchozí reakční směs na požadovanou teplotu a při té provést kondenzaci alkalickým hydroxidem.

Příklad 1

Do baňky bylo nasazeno 57 g technického dianu (složení: 0,014 % hmot. fenolu, 91,608 % hmot. p-p izomeru, 4,943 % hmot. o-p izomeru, 0,914 % hmot. BPX, 0,149 % hmot. kodimeru a 2,372 % hmot. neznámých látek), 155 g epichlorhydrinu, 50 g izopropanolu a 12,5 g vody. Na baňku byl nasazen zpětný chladič a vývěvou upraven tlak na 26 kPa. Obsah baňky potom byl za míchání zahříván až na 51 °C, kdy začala směs pod zpětným chladičem vřít. Po 10 minutách varu se dávkovacím čerpadlem začalo rovnoměrně přidávat 52 g 40% roztoku NaOH. Příkap na OH trval 2,5 h a po celou tuto dobu reakční směs mírně vřela. Po skončení příkapu

byl systém zavzdušněný reakční směs naředěna vodou a odseparovaná organická fáze dala odpařením a filtrací konečný produkt, jehož barva byla 2 Gardnerovy stupnice.

Příklad 2

Do baňky bylo nasazeno 57 g technického dianu stejného složení jako v příkladě 1, 46 g epichlorhydrinu a 45 g vody. Po nasazení zpětného chladiče byl nastaven tlak 17 kPa. Obsah baňky byl vyhřát na 50 °C a 15 minut refluxován pod zpětným chladičem. Pak bylo přidáno 15 g a po uplynutí 1 hodiny dalších 15 g 40% vodného roztoku NaOH. Po dvou hodinách od začátku přidávání roztoku NaOH, kdy po celou dobu reakční směs vřela, bylo vakuum zrušeno, přidáno 20 g 40% roztoku NaOH a reakční směs vyhřáta na 95 °C. Po uplynutí 20 minut od dosažení 95 °C bylo přidáno 80 g toluenu a po separaci byla organická fáze zbavena těkavých látek odpařením a výsledný produkt zfiltrován. Ten potom vykazoval zbarvení 2,5 stupně Gardnerovy stupnice.

Příklad 3

Do aparatury z příkladu 1 bylo vsazeno 57 g rafinovaného dianu (složení: 99,5 % hmot. p-p izomeru a 0,5 % hmot. o-p izomeru), 155 g epichlorhydrinu, 50 g izopropanolu a 12,5 g vody. Po 10 minutách varu pod zpětným chladičem při 24 kPa a teplotě 49 °C se potom rovnoměrně přidalo během 3,5 h. 52 g 40% roztoku NaOH. Po celou tuto dobu reakční směs vřela. Po ukončení příkapu se obvyklým způsobem izolovala nízkomolekulární epoxidová pryskyřice, která vykazovala barvu pod 1 Gardnerovy stupnice.

Příklad 4

Jako v příkladě 3 byla do stejné aparatury předložena stejná násada surovin. Za normálního tlaku se potom 10 minut výchozí reakční směs refluxovala při 79 °C. Potom se plynným dusíkem provedla inertizace reakčního prostoru a směs se ochladila na 50 °C. Během 3 hodin se přidalo rovnoměrně 52 g 40% roztoku NaOH za současného uvádění čistého dusíku nad reagující směs. Teplota byla udržována v rozmezí 50 až 53 °C. Z konečné reakční směsi se potom izolovala obvyklým způsobem výsledná pryskyřice, která vykazovala barvu 1 podle Gardnerovy stupnice.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy epoxidových pryskyřic s nízkým zabarvením připravovaných kondenzací dianu s epichlorhydrinem v molárním poměru 1 : 1,4 až 1 : 10 pomocí hydroxidu alkalických kovů, vyznačující se tím, že před započetím kondenzace alkalickým hydroxidem se počáteční reakční směs varem za normálního nebo sníženého tlaku zbaví rozpuštěného kyslíku a v průběhu vlastní kondenzace se vytvoří bezkyslíková atmosféra nad reakční směsí buď parami těkavých látek uvolňovaných reakční vroucí směsí za normálního, nebo s výhodou za sníženého tlaku a nebo uváděním inertního plynu nad kondenzační směs.