



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 355

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴

C 08 G 59/04

(21) PV 4271-88.P

(22) Přihlášeno 20 06 88

(40) Zveřejněno 12 09 89

(45) Vydáno 16 01 90

(75)

Autor vynálezu

WIESNER IVO ing., ÚSTÍ NAD LABEM,
KLANČÍK LUDĚK, POVRLY,
JAROLÍMEK PŘEMYSL RNDr. CSc., ÚSTÍ NAD LABEM,
MICKA VLADIMÍR, TEPLICE,
MACHO PRAVOSLAV,
HANZLÍK MIROSLAV dipl. tech., ÚSTÍ NAD LABEM

(54)

Způsob přípravy výšemolekulárních epoxidových
pryskyřic s obsahem volného epichlorhydrinu
pod 20 ppm

(57) Řešení spadá do oblasti technologie výroby výšemolekulárních epoxidových pryskyřic. Je řešen technický problém snížení obsahu volného epichlorhydrinu. Řešení spočívá v tom, že nízkomolekulární epoxidová pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 750 se podrobí stripování vodní parou o tlaku nejvýše 2 MPa, při teplotě 100 až 200 °C v množství 50 až 150 kg/t.h, dle potřeby se vakuovou destilací odstraní těkavé podíly, provede se polyadice působením dianu v jedné nebo i více dávkách případně za přítomnosti alkalických solí kyseliny uhličitě při teplotě nejvýše 220 °C, při molárním poměru epoxid. pryskyřice. dian = 1 : 0,2 až 0,87.

Po ukončení stripování parou se pryskyřice naředí 20 až 100 kg toluenu na 1 t pryskyřice a po vydestilování toluenu se proces ředění a destilace toluenu nejméně jednou opakuje, následně se pak provede polyadice působením dianu.

Vynález se týká způsobu přípravy výšemolekulárních epoxidových pryskyřic s obsahem volného epichlorhydrinu pod 20 ppm působením přehřáté páry před zahájením polyadice.

Výšemolekulární epoxidové pryskyřice se v technice a technologii používají především jako lící a lakařské pryskyřice, popřípadě jako pojiva pro vrstvení hmoty a tmely tvrzené za tepla. V současné době se všechny epoxidové pryskyřice na bázi diánu připravují z epichlorhydrinu, který v malém množství (obvykle 100 až 1 000 ppm) zůstává volný v hotovém produktu. V důsledku zjištěných silných mutagenních účinků je dnes epichlorhydrin pokládán za potenciální karcinogenní látku a hygienická služba u nás i v zahraničí požaduje, aby epoxidové pryskyřice neobsahovaly více jak 20 ppm volného epichlorhydrinu. Způsob přípravy epoxidových pryskyřic s nízkým obsahem volného epichlorhydrinu se podařilo vyřešit stripováním přehřátou parou (čs. autorské osvědčení č. 260114). Technická praxe však prokázala, že tento postup je jen málo efektivní pro výšemolekulární epoxidové pryskyřice, protože viskozita jejich taveniny je již natolik vysoká, že se výrazně snižuje během stripování výměna hmoty. Zlepšení nebylo dosaženo ani zvýšením tlaku páry, ani delší dobou stripování, které mimoto způsobuje zřetelné zvýšení teploty měknutí a viskozity roztoků výšemolekulárních pryskyřic. Stávající stav techniky nezná způsob řešení uvedeného technického problému.

Na základě náročných výzkumných prací jsme nyní našli řešení technického problému snížení volného epichlorhydrinu ve výšemolekulárních epoxidových pryskyřicích pod 20 ppm. Způsob podle vynálezu spočívá v tom, že nejprve se nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 340 až 750 při 100 až 200 °C podrobí působení přehřáté vodní páry o tlaku nejvýše 2 MPa v množství 50 až 150 kg/t.h, podle potřeby se vakuovou destilací odstraní těžké podíly, potom se provede polyadice působením dianu v jedné nebo více dávkách, v přítomnosti alkalyckých solí kyseliny uhličité, při teplotě nejvýše 220 °C v molárním poměru epoxidové pryskyřice: dian = 1 : 0,2 až 0,87. Alternativně se postupuje tak, že po skončení stripování parou, se pryskyřice naředí 20 až 100 kg toluenu/t pryskyřice, toluen se vydestiluje, proces ředění toluenem a destilace se ještě nejméně jednou opakuje, potom se provede polyadice. Dian lze do reakční směsi vnášet v jedné nebo více dávkách s časovým gradientem. Z alkalických solí se dává přednost kyselému uhličitanu sodnému v množství nejvýše 0,1 %, lze však použít v roli katalyzátoru polyadice i kyselého uhličitanu draselného nebo lithného. Způsobem podle vynálezu se obvykle dosahuje snížení obsahu volného epichlorhydrinu z 500 až 1 000 ppm pod 5 ppm.

Příklad 1

Do reaktoru objemu 6 m³ se předloží tavenina 4 525 kg nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 714 a obsahu volného epichlorhydrinu 550 ppm. Do taveniny se po dobu 1 hodiny uvádí pára o tlaku 1,5 MPa v celkovém množství 305 kg. K propařené tavenině se přidá 300 kg toluenu a při 150 až 170 °C se toluen oddestiluje. Proces se opakuje s dalšími 300 kg toluenu. Do taveniny nízkomolekulární epoxidové pryskyřice zbavené epichlorhydrinu i toluenu se vnese 175 kg dianu. Směs se vyhřeje na 180 až 190 °C a nechá se probíhat polyadice do ustálení hodnoty teploty měknutí. Produktem je výšemolekulární epoxidová pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 909, teplotě měknutí 65 °C (prsten-kulička), viskozity 40 % roztoku v butyldiglykolu 136 mPa.s, přičemž obsah volného epichlorhydrinu je pod 5 ppm.

Příklad 2

Do reaktoru objemu 5 m³ se předloží 3 800 kg nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 381. Při 150 až 170 °C se pryskyřice stripuje parou o tlaku 1,88 MPa po dobu 3 hodiny, v množství 500 kg/h propařené taveniny se vnese 200 kg dianu a 1,2 kg kyselého uhličitanu sodného. Reakční směs se vyhřeje

na 180 až 190 °C a po dobu 1,5 hodiny, potom se vnese druhá dávka 700 kg dianu a v polyadici se při 180 až 190 °C pokračuje do ustálení teploty měknutí produktu. Získá se výšemolekulární epoxidová pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 908, teplotě měknutí 65 °C (prsten-kulička), s obsahem volného epichlorhydrinu pod 5 ppm.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy výšemolekulárních epoxidových pryskyřic s obsahem volného epichlorhydrinu pod 20 ppm, působením přehřáté vodní páry, vyznačující se tím, že nejprve se nízkomolekulární epoxidová pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 340 až 750, při 100 až 200 °C podrobí působení přehřáté vodní páry o tlaku nejvýše 2 MPa v množství 50 až 150 kg/t.h, podle potřeby se vakuovou destilací odstraní těkavé podíly, potom se provede polyadice působením dianu v jedné nebo více dávkách, popřípadě v přítomnosti alkalických solí kyseliny uhličité, při teplotě nejvýše 220 °C, v molárním poměru epoxidová pryskyřice : dian = 1 : 0,2 až 0,87.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že po skončení stripování parou se pryskyřice naředí 20 až 100 kg toluenu/t pryskyřice a po vydestilování toluenu se proces ředění a destilace toluenu nejméně jednou opakuje, potom se provede polyadice podle bodu 1.