

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

210 234
(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 21 04 80
(21) PV 2776-80

(51) Int. Cl.³ C 08 G 59/04

(40) Zveřejněno 30 04 81
(45) Vydáno 30 08 82

(75)

Autor vynálezu DOBÁŠ IVAN ing. CSc., PARDUBICE
ROTREKL BEDŘICH ing., PARDUBICE
STARÝ STANISLAV, PARDUBICE
LIDARÍK MILOSLAV ing. CSc., PARDUBICE
MAKOVSKÝ LEOPOLD ing., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic

Postup spočívá v adici epichlorhydrinu na bisfenol A a v dehydrochloraci vzniklého chlorhydrinéteru alkalickými hydroxi-
dy. Bisfenol A se použije ve formě kapalné, nejlépe eutektické směsi s vodou. Hydrátová voda se zčásti odstraní před a/nebo v průběhu adice destilací ve formě azeotropní směsi epichlorhydrin-voda.

Vynález se týká přípravy nízkomolekulárních typů epoxidových pryskyřic způsobem za použití bisfenolu A ve formě kapalné směsi s vodou.

Nízkomolekulární epoxidové pryskyřice se připravují reakcí jedno nebo vícemocných fenolů, např. bisfenolu A (dianu), bisfenolu S aj., s několikanásobným molárním nadbytkem epichlorhydrinu. Za přítomnosti katalyzátorů vznikají v první fázi chlorhydrinétery. Tyto adiční produkty se v silně alkalickém prostředí dehydrohalogenují na glycidylétery za současného vzniku alkalického chloridu a vody. Přípravu těchto pryskyřic lze tak rozdělit do dvou etap. V první probíhá adice fenolické látky, nejčastěji dianu, na epichlorhydrin za přítomnosti katalyzátoru a malého množství vody. Ve druhé etapě při použití menšího molárního nadbytku alkalického hydroxidu dochází k dehydrochloraci vzniklých chlorhydrinéterů za tvorby roztoku konečného produktu, tj. glycidyléterů, v nezreagovaném epichlorhydrinu.

Jako výchozí produkty pro přípravu nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic slouží v praxi většinou epichlorhydrin, dian a alkalický hydroxid. Epichlorhydrin se jako kapalina přivádí ze zásobních nádrží do reaktoru snadno potrubím. Alkalický hydroxid se nejčastěji používá ve formě 40 až 50 % vodného roztoku, takže jeho dávkování do reaktoru je rovněž jednoduché, pohodlné a zejména snadno regulovatelné.

Pouze dian je pevná, sypká, hrubozrnná látka a vyžaduje složitější manipulaci a při dávkování může být zdrojem některých obtíží. Bývá přepravován v pytlích, které se mohou při přepravě poškodit, čímž může dojít ke znečištění, navlhnutí apod. Plnění zásobníků, odvažování, přeprava k reaktoru a způsob vnášení do reaktoru za podmínek jeho utěsnění vytvářejí problémy, které ztěžují úplnou automatizaci těchto úkonů a znemožňují odstranění manuální práce obsluhy.

Tyto potíže lze odstranit tím, že se dian za vyšší teploty převede s určitým množstvím vody do hydratované formy. Většinou se využívá schopnosti dianu tvořit s vodou eutektickou směs, v níž jsou při teplotě 96,5 °C zastoupeny dian a voda v molárním poměru 2 : 5. Tato směs se k reaktoru rozvádí potrubím vyhřívaným na teplotu 100 až 110 °C. Zjednoduší se tak podstatně manipulace s dianem a zvláště jeho dávkování při syntéze epoxidových pryskyřic. Uvedený postup je však možno využít hlavně při přípravě středně a výšekomolekulárních typů epoxidových pryskyřic přímou kondenzací dianu s epichlorhydrinem. U nízkomolekulárních typů je zpravidla velké množství vody v reakční směsi v průběhu reakce a zvláště na jejím počátku nežádoucí. Za přítomnosti většího množství vody než jaké sebou přináší do reakční směsi 40 až 50 % roztok alkalického hydroxidu probíhají v daleko větší míře vedlejší reakce vedoucí k znehodnocování základních surovin, zvláště epichlorhydrinu, a k potlačení dehydrochlorace. Výsledkem je pak nejen snížení výtěžku konečného produktu, ale i zhoršení jeho vlastností.

Předložený vynález odstraňuje uvedené obtíže a řeší možnost použití bisfenolu A ve formě kapalné, s výhodou eutektické směsi s vodou i pro přípravu nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic běžnou adicí epichlorhydrinu na bisfenol a dehydrochlorací vzniklého chlorhydrinéteru. Podstata tohoto vynálezu spočívá v tom, že před začátkem nebo v průběhu adice se z reakční směsi během 20 až 240 minut při teplotě 40 až 120 °C a za tlaku

5 až 101 kPa odstraní 20 až 98 hmot. % vody ve formě azeotropní směsi epichlorhydrin-voda.

Uvedeným způsobem lze modifikovat většinu známých a v praxi používaných technologií výroby nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic, např. technologie používající pevný alkalický hydroxid, případně v přítomnosti reakčního modifikátoru a zvláště technologie pracující v reakční směsi jen s vodou dodávanou ve formě roztoku alkalického hydroxidu a vodou reakční. Jsou to především všechny víceetapové technologie, jejichž vysoké výtěžky epoxidové pryskyřice ve vztahu k epichlorhydrinu a kvalita takto vyrobených pryskyřic jsou značně závislé na množství vody v systému. Zvýšený obsah vody v reakční směsi vyvolává zvýšení obsahu chloru v epoxidové pryskyřici a nežádoucí zvýšení její viskozity.

V těchto případech je výhodné používat dian ve formě jeho kapalně eutektické směsi s vodou. Jsou tím vytvořeny všechny předpoklady k plné automatizaci výroby nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic. Podstatně se zjednoduší manipulace se surovinami, zlepší se dozor a kontrola výrobního procesu, odstraní manuální práce a vzroste produktivita práce. Většina energie spotřebovaná na vyhřátí eutektické směsi nepříjde nazmar, neboť se využije při vyhřátí obsahu reaktoru na reakční teplotu a oddestilování vody.

Příklad 1

Do reaktoru opatřeného míchadlem a zpětným chladičem a obsahujícího 9,39 kg epichlorhydrinu o koncentraci 98,3 % hmot. se přivede 2,73 kg eutektické směsi dianu s vodou při teplotě 110 °C. Reaktor se uzavře a za sníženého tlaku 49 kPa při teplotě 80 °C se po dobu 1 hodiny oddestilovává azeotropická směs epichlorhydrin-voda. Po této době se reakční směs vychladí na 65 °C a přidá se 0,125 kg hydroxidu sodného ve formě pelet. Po 30 minutách se přidá 0,280 kg hydroxidu sodného, teplota se nechá samovolně zvýšit na 80 °C a po dalších 30 minutách se vnese poslední dávka pevného hydroxidu sodného (0,480 kg) a směs se nechá 60 minut samovolně chladnout. Po této době se reakční směs ochlazená na 40 °C zbaví chloridu sodného filtrací (filtrát se vrátí zpět do reaktoru) a promývá se v 3,670 kg čisté vody. Po 10 minutách promývání při 60 °C se směs v průběhu 15 minut rozdělí v separátoru na dvě fáze. Promytá organická fáze se destilací zbaví nadbytečného epichlorhydrinu a zbytků vody. Získaná epoxidová pryskyřice je téměř bezbarvá, čirá, obsahuje 0,536 epoxyequivalentu/100 g, 0,21 % hmot. organicky vázaného chloru a má životnost při 140 °C s ftalanhydridem 230 minut.

Příklad 2

Postupuje se jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se po oddestilování hydrátové vody přidá 0,50 kg izopropylalkoholu. Získaná epoxidová pryskyřice je slabě nažloutlá, čirá a obsahuje 0,541 epoxidových ekvivalentů/100 g, 0,16 % organicky vázaného chloru, má životnost s ftalanhydridem při 140 °C 250 minut a viskozitu 11 870 mPa.s.

Příklad 3

Do reaktoru opatřeného míchadlem a zpětným chladičem se vnese 6 molů epichlorhydrinu o koncentraci 98,5 % hmot., 1 mol dianu s hydrátovou vodou při teplotě 110 °C a z reaktoru se za varu při tlaku 50 kPa oddestilovává voda jako azeotrop epichlorhydrin-voda tak, aby se odstranilo 90 % přítomné vody. Oddělený epichlorhydrin se po skončení destilace vrátí zpět do reaktoru, reakční směs se vychladí na 60 °C a potom se k ní po dobu 120 minut přidává 40 g 40 % disperze hydroxidu sodného v epichlorhydrinu. Po skončeném dávkování se reakční směs 15 minut míchá a pak se podrobí dehydrochloraci postupným přidáváním 140 g disperze NaOH během 90 minut. Potom se na 10 minut zvýší teplota na 70 °C a dále se reakční směs vyhřívá k varu a oddestilovává se směs epichlorhydrinu a vody do teploty varu reakční směsi 120 °C. Posledních zbytků těkavých látek se reakční směs zbaví destilací do teploty 160 °C za sníženého tlaku 1,3 až 2 kPa. K reakční směsi se pak přidá 3,7 molu toluenu, 1,2 molu vody a při teplotě 70 °C se během 30 minut nadávkuje 0,3 molu hydroxidu sodného. Potom se směs vyhřeje na 90 °C a za stálého míchání se teplota udržuje 60 minut. Poté se reakční směs zbaví chloridu sodného odstředěním a promyje se toluenem, toluenový roztok pryskyřice se promyje dvakrát 11 moly vody. Po oddestilování toluenu se produkt zfiltruje.

Získaná epoxidová pryskyřice je světle žlutá, čirá, obsahuje 0,20 % hmot. organicky vázaného chloru a 0,532 epoxyekvivalentu/100 g.

Příklad 4

Do reaktoru opatřeného míchadlem a zpětným chladičem se vnese 10 molů epichlorhydrinu o koncentraci 99,1 % hmot. a eutektická směs dianu s vodou při teplotě 110 °C, obsahující 1 mol dianu. Z reaktoru se za sníženého tlaku oddestiluje 85 % hydrátové vody a směs se vyhřeje na 60 °C za přidání 10 g 42 % vodného roztoku hydroxidu sodného a míchá se 30 minut. Po této době se při stejné teplotě dávkuje během 3 hodin rovnoměrně 50 g 42 % hydroxidu sodného a pak se při sníženém tlaku 30 kPa oddestilovává azeotropicky voda s epichlorhydrinem. Při teplotě varu směsi 78 °C se počne rovnoměrně po dobu 1 h přidávat 115 g 42 % vodného roztoku hydroxidu sodného. Oddestilování za současného vracení epichlorhydrinu do reaktoru se provádí až do teploty varu 100 °C, dále se při sníženém tlaku do 5 kPa oddestilovává zbytek epichlorhydrinu až do teploty 150 °C do zásobníku. Reakční směs se po ochlazení rozpustí v 400 g toluenu, odstředí se chlorid sodný a v reaktoru se k filtrátu při 60 °C v průběhu 30 minut přidá 50 g 42 % vodného roztoku hydroxidu sodného. Reakční směs se při 80 °C za stálého míchání vyhřívá ještě 60 minut, potom se po dvojím vyprání 150 g vody zbaví toluenu oddestilováním a získaná epoxidová pryskyřice se přefiltruje. Získaný produkt je světležlutý, čirý, obsahuje 0,542 epoxyekvivalentu/100 g, 0,18 % hmot. organicky vázaného chloru a má viskozitu 9,562 mPa.s.

Příklad 5

Postupuje se jako v příkladu 4 s tím rozdílem, že hydrátová voda se z reaktoru začne oddestilovávat za sníženého tlaku až po přidání první dávky hydroxydu sodného.

Získaná nízkomolekulární epoxidová pryskyřice má obdobně vlastnosti jako v předcházejícím příkladu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic adicí epichlorhydrinu na bis-fenol A použitý ve formě kapalné, s výhodou eutektické, směsi s vodou a dehydrochlorací vzniklého meziprojektu alkalickými hydroxidy, vyznačující se tím, že před začátkem a/nebo v průběhu adice se z reakční směsi během 20 až 240 minut při teplotě 40 až 120 °C a za tlaku 5 až 101 kPa odstraní 20 až 98 hmot. % vody ve formě azeotropní směsi epichlorhydrin-voda.