



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

226067

(11)

(B1)

(61)

- (23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 19 04 82.
(21) PV 2790-82

(40) Zveřejněno 29 07 83

(45) Vydáno 01 06 86

(51) Int. Cl.³
C 08 G 59/06

(75)

Autor vynálezu

JEŘÁBEK OLDŘICH ing.,
NOVOTNÝ JAROSLAV ing.,
ŠNIRCH JOSEF ing.,
VOGEL TOMÁŠ ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob přípravy středněmolekulárních epoxidových pryskyřic

Vynález se týká způsobu přípravy středněmolekulárních epoxidových pryskyřic s vysokým obsahem epoxidových skupin adicí epichlorhydrinu na dian v molárním poměru 1,2 až 2,2 : 1 a následnou dehydrohalogenací vzniklých chlorhydrinů.

Středněmolekulární epoxidové pryskyřice se připravují obvykle kondenzací dianu a epichlorhydrinu pomocí hydroxidů alkalických kovů buď ve vodném prostředí a nebo v přítomnosti pomocného rozpouštědla (sekundární alkoholy, aromatické uhlovodíky). Tyto známé způsoby mají některé nevýhody, které způsobují nižší využití použitého epichlorhydrinu.

Způsob přípravy, ve kterém kondenzace probíhá ve vodném prostředí se provádí smíšením dianu ve formě šupin, pelet nebo granulí s epichlorhydrinem a vodou a do vzniklé směsi se přidává vodný roztok alkalického hydroxidu. Protože na středněmolekulární epoxidové pryskyřice se nasazuje poměrně malé množství epichlorhydrinu, je použitý dian převážně nerozpuštěný. Přídavkem alkalického hydroxidu se z rozpuštěného dianu vytvoří dianát, který reaguje s epichlorhydrinem. Úbytek dianu v kapalně fázi je doplňován rozpouštěním přítomného pevného dianu. Protože dian ve formě šupin či granulí má poměrně malý mezifázový povrch, je přestup hmoty z pevné do kapalně fáze pomalý

a způsobuje, že v kapalně fázi je alkálie přítomna částečně ve formě volného hydroxidu. Tím je přítomný epichlorhydrin vystaven silnému hydrolytickému působení hydroxidu a podléhá degradačním reakcím. Vznikají jeho nevratné ztráty, které snižují jeho využití a zhoršují kvalitativní parametry epoxidové pryskyřice. Příčiny ztrát epichlorhydrinu u výše diskutovaného způsobu odstraňuje sice použití rozpouštědla, ale konečný efekt je úplně znehodnocen výskytem jiných problémů. Dian je sice většinou převeden do roztoku, takže nevýhody předcházejícího způsobu jsou eliminovány, ale objevují se jiné. Reagující složky jsou přítomny v menších koncentracích, takže se prodlužuje celková doba reakce a snižuje se výkon výrobního zařízení. Další prodloužení reakční doby je vyvoláno také obtížnějším dosažením požadovaných parametrů vznikající pryskyřice (obsah organicky vázaného chloru). Neúměrně dlouhé namáhání reakční směsi přítomnou alkálií vede ke zvýšeným ztrátám epichlorhydrinu degradačními reakcemi většinou ještě ve vyšší míře než u předcházejícího způsobu.

Nyní jsme našli efektivní způsob přípravy středněmolekulárních epoxidových pryskyřic s vysokým obsahem epoxidových skupin adicí epichlorhydrinu na dian v molárním poměru 1,2 až 2,2 : 1 a následnou dehydrohalogenací vzniklých chlor-

hydrinéterů. Způsob podle vynálezu spočívá v tom, že se nejprve smísí kapalný polyhydrát dianu o teplotě 90 až 130 °C s vodným roztokem alkalického hydroxidu o koncentraci 5 až 20 % hmotových, přičemž množství alkalického hydroxidu činí 10 až 35 % z celkového množství potřebného na provedení kondenzace. Do vzniklé směsi se při teplotě 20 až 80 °C přidá celé množství epichlorhydrinu a reakční směs se udržuje na teplotě 35 až 80 °C po dobu 15 až 120 minut. Poté se provede dehydrohalogenace vzniklých chlorhydrinéterů a izolace vzniklého produktu.

Podstatná výhoda tohoto způsobu spočívá v lepším využití přítomného epichlorhydrinu na požadovanou epoxidovou pryskyřici a k omezení jeho ztrát degradačními hydrolytickými nebo polymeračními reakcemi. Směs dianu a dianátu alkalického kovu a vody, připravená při postupu podle vynálezu smísením kapalného polyhydrátu dianu s vodným roztokem hydroxidu alkalického kovu, má formu velmi jemné suspenze pevného dianu a dianátu, popřípadě jejich koncentračního roztoku ve vodě. Proto i v počáteční fázi adiční reakce je dian přítomen v jemně suspendované formě. To umožňuje intenzivní transport hmoty z pevné do kapalné fáze. Tento pochod však neovlivňuje celkovou rychlost reakce, která v tomto postupu převážně závisí jen na vlastní kinetice adice v kapalné fázi, katalizované přítomným dianátem alkalického kovu. Množství přítomného epichlorhydrinu se rychle snižuje jeho adicí na fenolické skupiny dianu a tím dochází k rychlému potlačení degradačních reakcí. Výsledkem je pak vyšší zhodnocení použitého epichlorhydrinu v konečném produktu. Další výhodou postupu dle vynálezu je i snížení možnosti výskytu zákalů konečné epoxidové pryskyřice. Tyto zákalys jsou obvykle způsobeny produkty polymeračních a hydrolytických reakcí epichlorhydrinu, které přecházejí při izolaci do konečného produktu. Omezením jejich vzniku docílíme vyšší kvality produktu. Nezanedbatelnou výhodou tohoto způsobu je příznivější kvalita odpadních vod, do kterých přecházejí hlavně produkty hydrolytické degradace epichlorhydrinu. Snížením obsahu organických látek v odpadních vodách se docílí omezení jejich negativního vlivu na životní prostředí.

Vlastní postup spočívá ve smíchání kapalného polyhydrátu dianu s vodným roztokem alkalického hydroxidu, nejčastěji NaOH, z něhož se za míchání a úpravy teploty vylučuje jemná disperze pevné fáze, případně podle použité koncentrace, množství NaOH a teploty zůstává jako homogenní roztok. Po přidávku epichlorhydrinu dochází k reakci, během níž v počáteční fázi dochází k rychlému vyreagování epichlorhydrinu a reakční směs se postupně homogenizuje. Průběh reakce je provázen vývojem tepla, které je nutno odvádět chlazením. Po proběhnutí převážné části adiční reakce se z reakční směsi začíná vylučovat vodná fáze, obsahující vznikající NaCl. Dehydrohalogenace se pak následně provede přidáním potřebného množ-

ství vodného roztoku alkalického hydroxidu a zahřátím reakční směsi na vyšší teplotu. Izolace vzniklé epoxidové pryskyřice z konečné reakční směsi se uskutečňuje převážně jejím rozpuštěním v organickém rozpouštědle, nemisitelným s vodou eventuelně s vodnou solankovou fází, například v toluenu, následnou neutralizací a odvodněním tohoto roztoku, odfiltrováním pevných částic a odpařením rozpouštědla.

Příklad 1

Do reaktoru se předloží 1100 kg vody a 350 kg 45% vodného roztoku NaOH. Do tohoto roztoku se za míchání přetlačí kapalný polyhydrát dianu o teplotě 105 °C a obsahují 17 % vody v množství 1810 kg. Ochlazením na 40 °C se vyloučí jemná suspenze a k ní se připustí 1200 kg epichlorhydrinu. Teplot vznikající reakcí se odvádí chlazením tak, aby reakční teplota se pohybovala kolem 50 °C. Po 100 minutách se přidá 750 kg 45% roztoku NaOH a teplota se zvýší na 90 °C. Po 20 minutách se obsah reaktoru ochladí na 80 °C, přidá se toluen a vzniklá pryskyřice se izoluje. Získaný produkt 0,385 mol/100 g a 0,3 % hm. Cl.

Příklad 2

Do baňky se předloží 180 g vody a 10 g NaOH. Po rozpuštění se do baňky přetlačí z tlakové ampule kapalný polyhydrát dianu o teplotě 120 °C, obsahující 228 g dianu. Teplota se upraví na 75 °C a přidá se 120 g epichlorhydrinu. Reakční směs se po dobu 30 minut udržuje na teplotě 75 °C. Vzniklá směs chlorhydrinéterů se dehydrohalogenuje 90 g 48% vodného roztoku NaOH při teplotě 95 °C po dobu 30 minut. Vzniklá epoxidová pryskyřice se rozpustí v xyleny na 50% roztok a po oddělení vodné fáze, neutralizací, odvodnění azeotropickou destilací a filtrací rezultuje roztok pryskyřice s obsahem epoxyskupin 0,125 mol/100 g a obsahu 0,15 % hmot. chloru v přepočtu na 100% pryskyřici.

Příklad 3

Do baňky se vnese 125 g vody a 25 g pevného NaOH. Po jeho rozpuštění a ochlazení na 20 °C se z topené děličky připustí 275 g kapalného polyhydrátu technického dianu ve formě rovnovážné směsi o teplotě 97 °C a obsahu 17 % hmot. Vzniklý homogenní roztok se ochladí na 30 °C a do vzniklé kašovité suspenze se přidá 200 g epichlorhydrinu. Teplota se po dobu 120 minut udržuje na 45 °C. Po uplynutí adiční fáze se přidá 65 g NaOH ve formě 50% roztoku a reakční směs se vyhřeje na 80 °C, kde se udržuje 30 minut. Z konečné reakční směsi se pryskyřice izoluje běžným postupem. Produkt má epoxyequivalent 0,410 mol/100 g a 0,18 % hmot. chloru.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy středněmolekulárních epoxidových pryskyřic s vysokým obsahem epoxidových

skupin adicí epichlorhydrinu na dian v molárním poměru 1,2 až 2,2 : 1 a následnou dehydrohalogenací vzniklých chlorhydrinetérů vyznačený tím, že se nejprve smísí kapalný polyhydrát dianu o teplotě 90 až 130 °C s vodným roztokem alkalického hydroxidu o koncentraci 5 až 20 % hmot., přičemž množství alkalického hydroxidu činí 10 až 35 %

celkového množství potřebného na provedení kondenzace a při teplotě 20 až 80 °C se ke vzniklé směsi přidá celé množství epichlorhydrinu, načež se reakční směs udržuje na teplotě 35 až 80 °C po dobu 15 až 120 minut a pak se provede dehydrochlorace.