



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47947

Kl. 39 ^{6530/64} ~~30~~

Kl. internat. C 08 g

Instytut Tworzyw Sztucznych*)

Warszawa, Polska

Sposób wytwarzania żywic epoksydowych

Patent dodatkowy do patentu nr 47800

Patent trwa od dnia 27 grudnia 1961 r.

Według patentu nr 47800 „twarde” żywice epoksydowe wytwarza się z fenolu dwuwodrotlenowego, np. z p, p' – dwuhydroksy-dwufenylopropanu (dianu) i z dwuchlorohydryny glicerynowej, epichlorohydryny lub ich homologów oraz alkaliu w ten sposób, że reakcję prowadzi się w wodnej zawieszynie reagentów, stabilizowanej koloidem ochronnym, otrzymując w ten sposób żywicę w postaci perełek, które następnie oczyszcza się od powstałego w wyniku reakcji chlorku sodu przez rozcieranie perełek z wodą lub przez rozpuszczenie żywicy w rozpuszczalniku organicznym, azeotropowe oddestylowanie wody, przesączenie bezwodnego roztworu żywicy, w którym chlorek sodu jest nierozpuszczalny, i oddestylowanie rozpuszczalnika.

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są kand. nauk techn. Piotr Bogatyriew, kand. nauk chem. Angelina Blagonrawowa, mgr inż. Zbigniew Brojer, mgr inż. Piotr Penczek, Jerzy Sas i inż. Chasia Smiłga.

Udało się w ten sposób wprowadzić otrzymać liniowe żywice epoksydowe o temperaturze topnienia także powyżej 100°C, ale na skutek wysokiej temperatury topnienia tych żywic, wyższej od temperatury środowiska reakcji, co powodowało słabą dyfuzję reagentów wewnątrz perełek, ich jakość była gorsza, niż jakość żywic wytwarzanych znanymi sposobami.

Okazało się, że można otrzymać żywice epoksydowe o wysokiej temperaturze topnienia sposobem według patentu nr 47800 jeżeli do mieszaniny reakcyjnej wprowadzi się niemieszającą się z wodą rozpuszczalnik organiczny w ilości, która obniża temperaturę mięknienia perełek w czasie reakcji i powoduje łatwiejszą dyfuzję reagentów wewnątrz perełek, ale nie niszczy perełkowej struktury żywicy w mieszaninie reakcyjnej i nie powoduje sklejanja się perełek po ustaniu mieszania mechanicznego.

Pozostałe operacje technologiczne nie ulegają zmianie z tym, że jeżeli żywicę oczyszcza się od chlorku sodu przez rozcieranie z wodą, to nale-

ży uprzednio usunąć rozpuszczalnik przez suszenie pod ciśnieniem atmosferycznym lub zmniejszonym w temperaturze niższej od temperatury mięknięcia żywicy.

Dobre wyniki uzyskano, stosując ksylen jako rozpuszczalnik organiczny w ilości 5–30 części wagowych ksylenu na 100 części wagowych dwufenolu. Ilość dodawanego ksylenu powinna być tym większa, im wyższa ma być temperatura topnienia żywicy, przewidywana na podstawie dobranego stosunku ilości dwufenolu do ilości epichlorohydryny, dwuchlorohydryny gliceryny lub ich homologów.

Jakość żywic epoksydowych otrzymywanych sposobem według wynalazku jest dobra; dotyczy to zawartości grup epoksydowych przy określonej temperaturze topnienia, zawartości chloru nieorganicznego i związanego organicznie, zabarwienia, trwałości przy ogrzewaniu oraz własności błon lakierniczych wykonanych przy użyciu tych żywic.

Parzykład. Do reaktora o pojemności 100 l. zaopatrzonego w mieszadło propelerowe, dozowniki i chłodnicę zwrotną odważa się 15,96 kg (70 moli) dwuhydroksydwufenylopropanu (dianu), z dozowników wprowadza się 6,93 kg (74,9 mola) epichlorohydryny oraz 3,7 kg ksylenu. Substraty miesza się w temperaturze 45–50°C w ciągu 30 minut w celu otrzymania jednolitej, nie zawierającej grudek dyspersji, a następnie wprowadza się roztwór 25 g soli sodowej karboksymetylocelulozy w 4,5 kg wody; miesza przez 20 minut w 50°C, dodaje 11,2 kg wody i miesza przez dalsze 20 minut. Następnie z dozownika wprowadza się równomiernie w ciągu 1 godziny 39,2 kg 10%-owego NaOH (98 moli) przy mieszaniu w temperaturze 50–60°C. Po wprowadzeniu ługu masę reakcyjną podgrzewa się do 100°C i kontynuuje mieszanie w tej temperaturze przez 2 godz. Otrzymaną zawiesinę perelek schładza się do około 40°C i zobojętnia 5%-owym kwasem solnym do pH 6–7. Perełki odsąca się na wirówce od ługów poreakcyjnych i przemywa kilkakrotnie wodą.

Odwirowane perełki rozpuszcza się w 40 kg toluenu w temperaturze około 100°C i dokładnie zobojętnia za pomocą 5%-owego HCl ślady NaOH, który zawarty był wewnątrz perelek

i nie został zneutralizowany po kondensacji. Ilość kwasu określa się na podstawie ilości zużytej do zobojętniania laboratoryjnej próbki perelek rozpuszczonych w acetonie.

Następnie z żywicy odpędza się wodę przez oddestylowanie jej w postaci heteroazeotropu z toluenem. Do pozostałej w reaktorze zawiesiny dodaje się 10 kg toluenu oraz 7 kg acetonu i miesza się pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia przez 30 minut, po czym zawartość reaktora schładza się do temperatury 20–25°C i oddziela osad NaCl i innych zanieczyszczeń przez sączenie na filtry ciśnieniowym, otrzymując klarowny roztwór żywicy. Dokładność oddzielenia NaCl i zobojętnienia NaOH kontroluje się przez badanie ekstraktu wodnego. Ekstrakt otrzymany przez wyklócanie próbki roztworu z równą objętością destylowanej wody w temperaturze 40–50°C powinien mieć odczyn obojętny i nie powinien dawać zmętnienia po zalaniu 2%-owym roztworem wodnym AgNO₃. Z roztworu żywicy odpędza się rozpuszczalniki pod normalnym, a pod koniec zmniejszonym ciśnieniem. Resztki rozpuszczalników oddestylowuje przy temperaturze w reaktorze 150–160°C i ciśnieniu 50–60 mm Hg. Otrzymuje się 18 kg klarownej żywicy o brązowo-żółtym zabarwieniu. Charakterystyka żywicy: Zawartość grup epoksydowych 0,04 g równoważników /100 g; Temperatura mięknięcia 132°C (metoda kulki i pierścienia).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania żywic epoksydowych o temperaturze mięknięcia 70–160°C według patentu nr 47800 znamienny tym, że do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się dodatkowo nie mieszający się z wodą rozpuszczalnik organiczny w ilości 5–30 części wagowych na 100 części wagowych dwufenolu, przy czym żywicę po reakcji otrzymuje się w postaci perelek.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się ksylen.

Instytut Tworzyw Sztucznych