



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

209021
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 G 59/04

(22) Přihlášeno 14 12 79

(21) (PV 8796-79)

(40) Zveřejněno 30 01 81

(45) Vydáno 01 02 84

(75)

Autor vynálezu

WIESNER IVO ing. a

WIESNEROVÁ LUDMILA ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob přípravy epoxidových pryskyřic

Vynález řeší efektivní způsob přípravy epoxidových pryskyřic kondenzací dianu s epichlorhydrinem za přítomnosti hydroxidu sodného, který vychází ze snadno technologicky zpracovatelné dianové suroviny a při němž nedochází k ohrožení obsluhy toxickými výpary a prachem.

Při provádění postupu podle vynálezu se nejprve smísí roztok polyhydrátu dianu s epichlorhydrinem a na to se provede kondenzace za přítomnosti hydroxidu sodného.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy epoxidových pryskyřic alkalickou kondenzací epichlorhydrinu s hydráty dianu.

Epoxidové pryskyřice se obvykle vyrábějí z epichlorhydrinu nebo nízkomolekulárních diepoxidů a dianu. Dian je krystalická hmota o bodu tání 157 °C, jeho tavenina při teplotách nad bodem tání je termolabilní a rozkládá se v pestrou skupinu látek jako je fenol, isopropenylfenol, polymery isopropenylfenolu a podobně. Přítomnost těchto látek v dianu používaném při výrobě epoxidových pryskyřic je nežádoucí. Doprava dianu k zařízením na výrobu epoxidů je pracná, časově náročná a způsobuje nejen ztráty na materiálu (obaly), ale i dosti velké časové prodlevy při přípravě vsázek dianu. Již dříve se hledala technická řešení takového způsobu dopravy dianu, který by vyloučil uvedené nedostatky. V řadě případů k tomu vedly i snahy vyloučit obtěžování lidské obsluhy toxickým prachem dianu, který je i dosti výbušný. Pokusy o dopravu formou přehřáté taveniny selhaly pro nezvládnutelnou termolabilitu dianu při teplotách nad bodem tání. Snahy používat roztoky dianu v rozpouštědlech narazily jednak na problém nízké rozpustnosti dianu v používaných inertních rozpouštědlech (toluen, směsi toluenu s alkoholy), jednak na nevhodné technologické důsledky používání účinnějších rozpouštědel. Pro nedostatečnou rozpustnost dianu v epichlorhydrinu se nesetkal s úspěchem ani pokus dopravovat dian ve formě epichlorhydrinových roztoků.

Při výrobě dianu vystupuje z technologického zařízení dian buďto ve formě vlhkých krystalů dianu nebo ve formě bezvodé taveniny. V obou případech je nezbytné dian zpracovat na vhodném technologickém zařízení do formy pelet, šupin, kuliček atd. a naplnit do obalů. Pokud by se podařilo dopravovat dian ve formě poměrně nízkotajících hydrátů a našla by se efektivní technologie výroby epoxidových pryskyřic z hydrátů dianu, ušetřilo by se nejen značné množství energie, ale též materiál na obaly a investiční prostředky na paletizační a balicí stroje. Dosud je známo používání oddělené kapalně fáze polyhydrátu dianu pouze ve velmi omezeném rozsahu, při kondenzaci s epichlorhydrinem na epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 500 až 900. Pokusy o přípravu nízk- a vysokomolekulárních epoxidových pryskyřic nebyly úspěšné.

Nyní jsme našli, že lze efektivním způsobem připravit epoxidové pryskyřice podle tohoto vynálezu kondenzací epichlorhydrinu s dianem.

Způsob podle vynálezu spočívá v tom, že v reaktoru se smísí epichlorhydrin s roztokem hydrátu dianu o teplotě 99 až 130 °C a koncentraci dianu 75,0 až 93,0 % hm., přičemž molární poměr epichlorhydrinu k dianu se pohybuje mezi 1,01 až 10 : 1. Lze používat i vodné roztoky hydrátu dianu o vyšší teplotě než 130 °C, čímž se poněkud zvýší (nebo naopak sníží) obsah dianu až o 5 hm. %, avšak při teplotách nad 130 °C již nelze ve všech případech vyloučit nebezpečí tepelného rozkladu

molekuly dianu. Přidá se vhodné inertní rozpouštědlo a po vytemperování na zvolenou teplotu, nejčastěji v mezích 40 až 80 °C, se přikapává roztok hydroxidu sodného, nejčastěji o koncentraci 25 až 60 hm. %. Doba příkapu se pohybuje dle intenzity míchání mezi 2 až 6 hodinami a po následujícím doreagování se oddělí vodný roztok solí, organická fáze se neutralizuje oxidem uhličitým nebo zředěnými roztoky kyselín (H_2SO_4 , H_3PO_4), destilací se zbaví těkavých složek a filtrací taveniny vyloučených solí.

Výhodou způsobu podle vynálezu je jednak možnost přípravy epoxidových pryskyřic ze snadno dopravovatelného vodného roztoku hydrátu dianu (plášťované potrubí, cisterny), čímž se získávají přínosy diskutované v úvodu. Tím, že není nutno dian delší dobu udržovat nad bodem jeho tání, snižuje se obsah štěpných nečistot, zlepšuje barva pryskyřic a též nároky na případnou rafinaci dianu jsou podstatně menší. Při nasazování roztoků hydrátu dianu nepřichází obsluha do styku s dianem, vyloučí se obtěžování toxickým dianovým prachem a tím i vznik úporných ekzémů a poškození sliznic očí a dýchacích cest.

Na přiloženém výkresu je znázorněn fázový diagram systému dian-voda, kde **A** je oblast existence dvou kapalných nemísitelných fází, z nichž lehčí fáze **f₁** je vodný roztok dianu, těžší fáze **f₂** kapalně polyhydrát dianu, **B** je oblast existence homogenního roztoku hydrátu dianu ve vodě, **C** je oblast existence krystalické směsi hydrátu dianu s dianem, **D** je oblast existence suspenze krystalického polyhydrátu dianu ve vodě a **P_e** je eutektický bod. Jednotlivé oblasti jsou v diagramu omezeny křivkami **a**, **b**, **c**, **d**.

Eutektický bod je ovlivněn nečistotami obsaženými v dianu. S rostoucím obsahem nečistot může eutektický bod klesnout až o 10 °C, čímž se ovlivní i poloha křivek **b** a **d** v diagramu. To však není pro podstatu vynálezu významné.

Přesný obsah dianu ve vodném roztoku hydrátu dianu se zjišťuje měřením dielektrické konstanty s odečtením obsahu dianu z kalibračního grafu nebo nomogramu. Lze však použít i chemických analytických metod například stanovení obsahu vody podle Fischera, nebo stanovení vody v roztoku azeotropickou destilací s xylenem. Ve všech případech je chyba analýz nižší než 2,5 %.

Příklad 1

Do aparatury sestávající z tříhrdlé sulfurační baňky 1,5 l, vybavené míchadlem, kontaktním teploměrem a nástavcem se zpětným chladičem se předloží 200 g směsi toluen-isobutanolu (4 : 1), 134,1 g (1,45 molu) epichlorhydrinu a za míchání se vpustí 273,3 g roztoku hydrátu dianu o teplotě 105 °C (obsah dianu 83,5 hm. %). Množství dianu se kontroluje měřením dielektrické konstanty roztoku a odečtením výsledné hodnoty z kalibračního grafu. Směs se vyhřeje na 70 °C a za intenzivního míchání se během 3 hodin rovnoměrně přikapává 146 g 40% vodného roztoku NaOH. Po skončení

příkapu se směs nechá 20 minut doreagovat, naředí se ještě 100 g rozpouštědla a při 70 °C nechá 30 minut separovat. Oddělí se spodní vodná fáze, organická fáze se neutralizuje 10% vodným roztokem kyselého fosforečnanu sodného a po odvodnění se provede filtrace. Čirý filtrát se zbavuje destilací za sníženého tlaku rozpouštědla a tavenina produktu se dle potřeby filtruje. Získá se epoxidová pryskyřice obsahující 0,245 epoxiekv./100 g, 0,22 % chloru a méně jak 0,001 % NaCl. Barva pryskyřice je 3 mg J₂ (Gardner) a bod měknutí 53,8 °C (kroužek-kulička).

Příklad 2

Do popsané aparatury se předloží 694 g epi-

chlorhydrinu a 200 g izopropanolu. Za míchání se ke směsi připouští 250,7 g vodného roztoku hydrátu dianu o teplotě 130 °C a obsahu dianu 91,0 %. Ke směsi se přidá 30,2 g vody a po vytemperování na 50 °C se při intenzivním míchání během 2,5 hodiny rovnoměrně připouští 160 g 50% vodného roztoku NaOH. Po ukončení příkapu se směs nechá 15 minut doreagovat a po separaci se oddělí spodní vodná fáze. Organická fáze se neutralizuje plyným kyslíčnickem uhličitým a destilací za sníženého tlaku se odstraní těkavé podíly. Tavenina se při 120 °C filtruje od vyloučených solí. Produktem je nízkomolekulární epoxidová pryskyřice obsahující 0,548 epoxiekv./100 g a 0,43 % chloru, mající viskozitu 8.650 mPa . s/25 °C.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy epoxidových pryskyřic kondenzací dianu s epichlorhydrinem v molárním poměru 1 : 1,01 až 10 účinkem hydroxidu sodného, popřípadě v přítomnosti rozpouštědel, vyzna-

čený tím, že se epichlorhydrin mísí s vodným roztokem polyhydrátů dianu o teplotě 99 až 130 °C a obsahu dianu 75,0 až 93,0 % hm. a provede se kondenzace.

1 výkres *

