

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 96103

Patent dodatkowy

do patentu _____

Zgłoszono: 09.09.75 (P. 183213)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 25.09.76

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1978

Int. Cl². C08G 59/10

MKP C08g 30/08

CENNELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

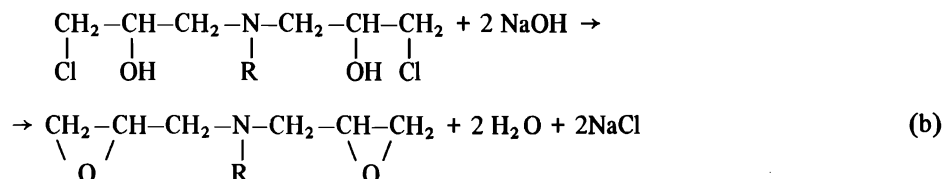
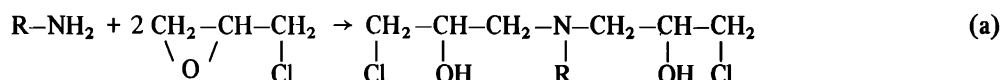
Twórcy wynalazku: Zbigniew Brojer, Jerzy Rejdych

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania żywic aminowo-epoksydowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żywic aminowo-epoksydowych z epichlorohydryny i amin aromatycznych w obecności wodnych roztworów wodorotlenku sodowego, według którego uzyskuje się żywice o dużej liczbie epoksydowej, małej zawartości organicznie związanego chloru i małej lepkości.

Proces wytwarzania żywic aminowo-epoksydowych składa się z dwu podstawowych reakcji przebiegających według następującego znanego schematu:



gdzie: R — rodnik aromatyczny niepodstawiony lub podstawiony

Reakcja addycji (a) przebiega autokatalitycznie i nie wymaga użycia dodatkowych katalizatorów, a zwłaszcza wodorotlenku sodowego, jak ma to miejsce przy wytwarzaniu żywic epoksydowych z dianu. Pochodne chlorohydrynowe otrzymane w tej reakcji poddaje się dehydrohalogenacji roztworem wodorotlenku sodowego.

W znanych sposobach wytwarzania żywic aminowo-epoksydowych z aniliny, p,p-dwuaminodwufenylometanu, p,p-dwuaminodwufenylu oraz innych amin aromatycznych używa się do dehydrohalogenacji wodnych roztworów NaOH o różnym stężeniu i reakcję prowadzi się w ciągu z góry ustalonego czasu. Z otrzymanej surowej żywicy usuwa się sole, odpędza się wodę przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, a otrzymaną odwodnioną żywicę w miarę potrzeby filtruje się.

Warunki prowadzenia procesu dehydrohalogenacji mają decydujący wpływ na jakość otrzymanej żywicy. Przy użyciu do dehydrohalogenacji stechiometrycznej ilości wodorotlenku sodowego otrzymuje się żywice o dużej zawartości chloru organicznie związanego (grupy chlorohydrynowe). Żywice takie mają większą lepkość i małą stabilność. W czasie przechowywania lepkość tych żywic wzrasta jeszcze, co przypisuje się wtórnym reakcjom grupy chlorohydrynowej prowadzącym do wzrostu cząsteczki.

W znanych sposobach, w celu uzyskania wyższego stopnia dehydrohalogenacji używa się dużego nadmiaru molowego wodorotlenku sodowego. Według opisu patentowego amerykańskiego nr 2951822 nadmiar ten wynosi około 20%. Otrzymane w tych warunkach żywice z aniliny zawierają jednak jeszcze do 1,5% organicznie związanego chloru. Ponadto przy dużej alkaliczności środowiska reakcji przebiegać mogą procesy hydrolizy grup epoksydowych żywicy, co powoduje wzrost lepkości i zmniejszenie liczby epoksydowej produktu.

Inny znany sposób usprawnienia procesu dehydrohalogenacji polega na wprowadzeniu rozpuszczalnika do środowiska reakcji. Według opisów patentowych RFN nr 1132148 i nr 1206915 stosuje się jako rozpuszczalniki węglowodory aromatyczne, a zwłaszcza benzen. Wprowadzenie rozpuszczalnika poprawia warunki dyfuzji reagentów i wpływa korzystnie na jakość produktu. W warunkach przemysłowych jest to jednak rozwiązanie niedogodne, ponieważ wprowadza dodatkowe operacje technologiczne, komplikuje aparaturę i pogarsza warunki bezpieczeństwa pracy.

Obecnie stwierdzono, że żywice aminowo-epoksydowe o szczególnie małej zawartości organicznie związanego chloru, dużej liczbie epoksydowej i małej lepkości wytwarzać można bez użycia dodatkowych rozpuszczalników i nie stosując dużego nadmiaru molowego NaOH, jeżeli proces prowadzi się dwustopniowo, a czas trwania reakcji dehydrohalogenacji ustala się na podstawie stopnia zaawansowania reakcji stosując kontrolę analityczną procesu.

Dehydrohalogenacja, zachodząca w układzie wielofazowym, jest procesem trudnym do kontrolowania. Określanie stopnia zaawansowania dehydrohalogenacji na podstawie oznaczania w pobieranych próbkach liczby epoksydowej lub chloru organicznie związanego jest praktycznie niemożliwe ze względu na zbyt długi czas trwania tych analiz w stosunku do czasu przebiegu reakcji. Szybka kontrola ruchowa procesu na drodze oznaczania nieprzereagowanego wodorotlenku sodowego prowadzona w warunkach znanych metod dehydrohalogenacji nie daje powtarzalnych wyników, ponieważ próbka pobrana do analizy z wielofazowej masy reakcyjnej nie reprezentuje średniego składu tej masy.

Nieoczekiwanie okazało się, że żywice o szczególnie dobrych własnościach można uzyskać jeśli proces dehydrohalogenacji prowadzi się w dwu etapach. Pierwszy etap dehydrohalogenacji prowadzi się ze stechiometryczną lub nieco mniejszą (5%) ilością wodorotlenku sodowego do chwili, kiedy kolejna analiza alkaliczności przeprowadzona na pobranej próbce, reprezentującej średni skład masy reakcyjnej wykaże, że przereagowało 97–98% ilości wodorotlenku. Następnie usuwa się wytworzony w reakcji chlorek sodowy, najlepiej przez płukanie wodą i wykańcza proces przez wprowadzenie drugiej porcji wodorotlenku sodowego w ilości 5–10% wodorotlenku wprowadzanego do pierwszej dehydrohalogenacji. Drugi etap prowadzi się wówczas do chwili, gdy przereaguje co najmniej 10% użytego w drugim etapie ługu i pozostanie 80–90% nieprzereagowanego NaOH. W tych warunkach dehydrohalogenacja zachodzi dalej niż w procesie jednoetapowym, a równocześnie zużywa się sumarycznie mniej NaOH.

Również nieoczekiwanie okazało się, że przy dostatecznie intensywnym mieszaniu można wykorzystać pomiary alkaliczności mieszaniny reakcyjnej do szybkiej kontroli procesu. Próbka pobrana do analizy w odległości od ściany reaktora równej 18–22% jego promienia i na głębokości równej połowie wysokości masy reakcyjnej z tolerancją $\pm 5\%$ reprezentuje rzeczywistą średnią alkaliczność mieszaniny. Oznaczanie alkaliczności metodą miareczkowania roztworem kwasu trwa około 5 minut, co pozwala na zastosowanie tej metody do kontroli ruchowej procesu. Dzięki temu ustalić można optymalny czas dehydrohalogenacji na podstawie stopnia zaawansowania reakcji.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się żywice aminowoepoksydowe o szczególnie małej zawartości organicznego chloru i dużej liczbie epoksydowej. Na przykład żywice wytwarzane z epichlorohydryny i aniliny znanymi sposobami zawierają do 1,5% chloru organicznego i mają liczbę epoksydową 0,76–0,86 gramorównoważnika na 100 g. Żywice tego samego typu wytwarzane sposobem według wynalazku mają liczbę epoksydową 0,82–0,88, a zawartość chloru organicznego 0,2–0,5%. Odznaczają się one ponadto znacznie większą stabilnością przy przechowywaniu.

Przy syntezie żywic aminowo-epoksydowych sposobem według wynalazku można stosować aromatyczne monoaminy i aromatyczne wieloaminy lub ich mieszaniny o takiej samej budowie, składzie chemicznym i ilościach jak przy syntezie odpowiednich żywic aminowo-epoksydowych według znanych sposobów.

Przykład 1. 3950 g epichlorohydryny i 380 g wody ogrzewa się i wkrapla 1960 g aniliny. Temperatura wkrapiania wynosi 80°C , a czas 1,5 godziny. Po wkropleniu aniliny ogrzewa się mieszaninę reakcyjną jeszcze 3,5 godziny, następnie chłodzi się do temperatury 60°C i rozpoczyna wkrapianie 3740 g 45-procentowego roztworu wodorotlenku sodowego. Po wkropleniu 3000 g roztworu, co trwa 3 godziny, obniża się temperaturę do 50°C i przez następne 0,5 godziny wkrapla się resztę roztworu NaOH. W czasie dehydrohalogenacji stosuje się intensywne mieszanie. Korzystne jest używanie mieszadeł z łopatkami umieszczonymi w różnych poziomach. Po zakończeniu wkrapiania roztworu NaOH mieszanie kontynuuje się w temperaturze 50°C pobierając co 30 minut próbki do analizy alkaliczności. Próbki pobiera się w odległości od ścian reaktora równej 20% promienia reaktora.

Gdy kolejna analiza wykazuje, że pozostało 3% wprowadzonej ilości wodorotlenku sodowego, dodaje się 4500 g wody, zawartość reaktora miesza 10 minut, zostawia do odstania przez pół godziny i oddziela się warstwę wodną. Pozostałą masę żywiczną podgrzewa się do temperatury 50°C i wkrapla się 200 g 45-procentowego roztworu wodorotlenku sodowego w ciągu 15 minut. Po wkropleniu pobiera się co pół godziny próbki w sposób jak wyżej do analizy alkaliczności.

Gdy kolejna analiza wykaże 90% lub mniej ilości wodorotlenku sodowego wykazanej przez pierwszą analizę, dodaje się 4500 g wody, miesza 10 minut, pozostawia do rozdzielania warstw i oddziela się warstwę wodną. Operację płukania powtarza się jeszcze dwukrotnie tą samą ilością wody. Po zakończeniu płukania oddestylowuje się z żywicy resztę wody pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie produkt filtruje się. Otrzymuje się 3800 g jasnożółtej żywicy o liczbie epoksydowej 0,870 i zawartości chloru 0,26%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania żywic aminowo-epoksydowych przez addycję amin aromatycznych i epichlorohydryny, a następnie dehydrohalogenację roztworem wodorotlenku sodowego, z n a m i e n n y t y m, że dehydrohalogenację prowadzi się dwuetapowo, przy czym w pierwszym etapie wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej 95–100% stechiometrycznej ilości wodorotlenku sodowego i oznaczając alkaliczność masy reakcyjnej w pobranej z reaktora przy intensywnym mieszanii próbce reprezentującej średni skład masy, proces przerywa się w chwili gdy w masie reakcyjnej pozostaje 2–3% nieprzereagowanego wodorotlenku, po czym usuwa się wytworzony chlorek sodowy, a w drugim etapie wprowadza się 5–10% poprzednio użytej ilości wodorotlenku sodowego i mierząc alkaliczność jak wyżej, kończy się proces gdy w masie reakcyjnej pozostanie 80–90% nieprzereagowanego wodorotlenku.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że wytworzony po pierwszym etapie dehydrohalogenacji chlorek sodowy usuwa się ze środowiska reakcji przez wymywanie wodą.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że próbki do analiz alkaliczności w obu etapach dehydrohalogenacji pobiera się z miejsca znajdującego się w odległości od ściany reaktora równej 18–22% promienia reaktora i z głębokości równej 45–55% wysokości masy reakcyjnej w reaktorze.

