



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 D 301/28

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

635 089

⑳① Gesuchsnummer:	7054/78	⑦③ Inhaber:	Shell Internationale Research Maatschappij B.V., Den Haag (NL)
⑳② Anmeldungsdatum:	28.06.1978		
⑳③ Priorität(en):	30.06.1977 GB 27410/77 30.06.1977 GB 27411/77	⑦② Erfinder:	Robert Hans Siegmann, Amsterdam (NL)
⑳④ Patent erteilt:	15.03.1983		
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	15.03.1983	⑦④ Vertreter:	Kirker & Cie, Genève

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Polyglycidyläthern von mehrwertigen Phenolen.

⑤⑦ Ein mehrwertiges Phenol wird in Anwesenheit eines Kondensationskatalysators, von Wasser und eines flüchtigen organischen Lösungsmittels mit 2,5 bis 10 Mol pro phenolisches Hydroxyläquivalent eine Epichlorhydrins umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wird mit wässrigem Alkalihydroxid umgesetzt und das Reaktionsgemisch dann in eine wässrige und eine organische Phase getrennt, aus welcher man den Polyglycidyläther gewinnt. Das wesentliche Merkmal besteht darin, dass man eine oder mehrere der abgetrennten wässrigen Phasen mindestens teilweise in eine frühere Stufe des Verfahrens zurückführt.

Das Verfahren gestattet eine hochgradige Rückgewinnung von Lösungsmittel und Epihalogenhydrin, wobei die Polyglycidyläther in hoher Qualität anfallen und die Abwässer nur einen geringen Alkaligehalt und wenig organische Verunreinigungen aufweisen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Polyglycidyläthern von mehrwertigen Phenolen, wobei das mehrwertige Phenol in Anwesenheit eines Kondensationskatalysators, von Wasser und einem flüchtigen organischen Lösungsmittel mit 2,5 bis 10 Mol eines Epihalogenhydrins je phenolischem Hydroxyäquivalent zur Reaktion gebracht und das Reaktionsprodukt in einer oder mehreren Stufen mit wässrigem Alkalihydroxid umgesetzt und das Reaktionsgemisch dann in eine wässrige und eine organische Phase aufgetrennt wird, wobei man aus der letzten organischen Phase den Polyglycidyläther gewinnt, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere der abgetrennten wässrigen Phasen mindestens teilweise auf eine frühere Stufe des Verfahrens zurückgeführt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Stufen:

(A) die ein- oder mehrwertige Umsetzung von

(1) einem mehrwertigen Phenol;

(2) einem Epihalogenhydrin in einer Menge von 2,5 bis 10 Mol je phenolisches Hydroxyäquivalent von (1); und

(3) einem Kondensationskatalysator, mit dem Vorbehalt, dass, falls dieser ein ionisierbares Hydroxid enthält, seine Menge höchstens 0,75 Mol je phenolisches Hydroxyäquivalent von (1) beträgt;

(C) die ein- oder mehrstufige Umsetzung des in Stufe A erhaltenen Reaktionsproduktes mit einer wässrigen Lösung eines Alkalihydroxides, wobei die Gesamtmenge an umgesetztem Alkalihydroxid, zusammen mit der Menge an gegebenenfalls in Stufe A zugesetztem ionisierbarem Hydroxid, mindestens 1,0 Mol je phenolischem Hydroxyäquivalent des in Stufe A zugesetzten Phenols (1) beträgt; Auftrennen des Reaktionsproduktes bzw. der Reaktionsprodukte aus jeder Einzelstufe in eine wässrige und eine organische Phase und, falls zwei oder mehrere Reaktionsstufen angewandt werden, Umsetzung jeder einzelnen abgetrennten organischen Phase mit Ausnahme der letzten in der nächsten Einzelstufe der Verfahrensstufe C;

(D) die mindestens teilweise Rückführung einer in Stufe C erhaltenen wässrigen Phase auf die Stufe A bzw. auf eine oder mehrere ihrer Einzelstufen und/oder auf eine gegebenenfalls vorhandene frühere Einzelstufe der Verfahrensstufe C; und

(E) Gewinnung des Polyglycidyläthers des mehrwertigen Phenols aus der organischen Phase bzw. der letzten in Verfahrensstufe C erhaltenen organischen Phase.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch folgende Stufen:

(A) die bei einer Temperatur unter 75°C erfolgende ein- oder mehrstufige Umsetzung von:

(1) einem mehrwertigen Phenol;

(2) einem Epihalogenhydrin in einer Menge von 2,5 bis 10 Mol je phenolisches Äquivalent von (1); in Anwesenheit von

(3) einem sauerstoffhaltigen flüchtigen organischen Lösungsmittel in solcher Menge, dass es 20 bis 200% des Gewichtes von (2) und 2 bis 15 Mol je phenolisches Äquivalent von (1) darstellt;

(4) Wasser in einer Menge von mindestens 15% des Gewichtes von (2) und

(5) einem Kondensationskatalysator, wobei jedoch, falls der

Kondensationskatalysator ein ionisierbares Hydroxid ist, seine Menge höchstens 0,75 Mol je phenolischem Äquivalent von (1) beträgt;

(B) die Auftrennung des in der Verfahrensstufe A erhaltenen Reaktionsproduktes in eine wässrige und eine organische Phase;

(C) die ein- oder mehrstufige Umsetzung der in der Verfahrensstufe B erhaltenen organischen Phase bei einer Temperatur unter 75°C mit einer wässrigen Lösung eines Alkalihydroxides, worin die in der ersten Stufe zugesetzte Menge an Alkalihydroxid, zusammen mit der gegebenenfalls in Verfahrensstufe A zugesetzten Menge an ionisierbarem Hydroxid weniger als 1,0 Mol je phenolischem Äquivalent von in Verfahrensstufe A zugesetztem Phenol

(1) ist und wobei die gegebenenfalls in Verfahrensstufe A zugesetzte Menge an ionisierbarem Hydroxid mindestens 1,0 Mol je in Verfahrensstufe A zugesetztem Phenol (1) ist und die Auftrennung des Reaktionsproduktes aus jeder Einzelstufe in eine wässrige und eine organische Phase sowie die Umsetzung der abgetrennten organischen Phasen mit Ausnahme der zuletzt abgetrennten organischen Phase in der nächsten Reaktionsstufe der Verfahrensstufe C;

(D) die mindestens teilweise Rückführung einer in Verfahrensstufe C erhaltenen abgetrennten wässrigen Phase auf die Verfahrensstufe A oder eine ihrer Einzelstufe; und

(E) die Isolierung des Polyglycidyläthers des mehrwertigen Phenols aus der letzten in Verfahrensstufe C angefallenen organischen Phase.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als mehrwertiges Phenol Di(hydroxyphenyl)-alkan verwendet.

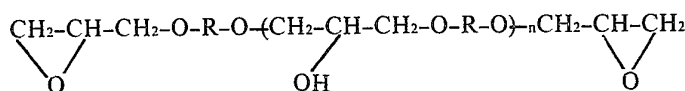
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man in der ersten Unterstufe der Stufe A das ionisierbare Hydroxid in einer Menge von 0,025 bis 0,425 Mol je phenolisches Hydroxyäquivalent des mehrwertigen Phenols zufügt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des in Stufe A zugesetzten Wassers 30 bis 60% des Gewichtes des sauerstoffhaltigen organischen Lösungsmittels beträgt.

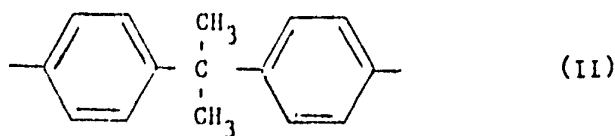
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des in der ersten Unterstufe von Stufe A zugesetzten Wassers 15% des Gewichtes des Epihalogenhydrins beträgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Stufen A und C bei einer Temperatur von 35 bis 65°C durchführt.

Es ist bekannt, dass man Polyglycidyläther herstellen kann durch Umsetzen eines Epihalogenhydrins mit einem mehrwertigen Phenol, z.B. Diphenylolmethan, einem Novolak, Tetraphenyloläthan und insbesondere mit Diphenylolpropan, das auch als Bisphenol A oder 2,2-bis(4-Hydroxyphenyl)propan bekannt ist. Diglycidyläther der letzteren Verbindung können dargestellt werden durch die Formel:



worin n eine Zahl mit einem Durchschnittswert von 0 bis 15 ist und R den Kohlenwasserstoffrest des zweiwertigen Phenols, d.h. die Gruppe nach Formel:



vertritt.

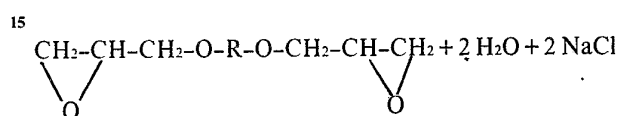
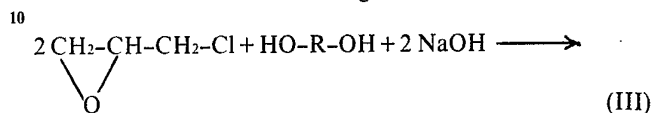
Eine wichtige Klasse derartigen Diglycidyläther sind die flüssigen Sorten, d.h. die technischen Produkte nach Formel I, die bei Raumtemperatur flüssig sind; der Durchschnittswert für n ist darin gering und liegt vorzugsweise unter 0,25, im Idealfall bei 0. Der Theorie nach sollten solche flüssigen Diglycidyläther Epoxidäquivalente aufweisen, die gleich der Hälfte ihres Molekulargewichtes sind, jedoch neigen diese Werte in der Praxis dazu, höher zu sein, was z.B. auf die Bildung von polymeren Nebenprodukten oder auf die Hydrolyse von Glycidyl-Endgruppen zurückzuführen ist.

Es ist bekannt, dass solche Diglycidyläther hergestellt werden können durch Umsetzen des zweiwertigen Phenols mit einem Epihalogenhydrin, wie Epichlorhydrin, in Anwesenheit einer wässrigen Lösung eines ionisierbaren Hydroxides, z.B. eines Alkalihydroxides wie Natriumhydroxid; es ist ferner bekannt, dass solche Umsetzungen durchgeführt werden können in Anwesenheit eines sauerstoffhaltigen flüchtigen organischen Lösungsmittel, z.B. eines Ketones (Azeton) oder eines Alkohols (Isopropanol) (US-

PS 2 848 435; US-PS 2 986 551/2 und US-PS 3 069 434).

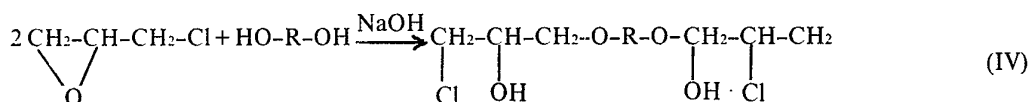
Bekannt ist auch, dass die Verwendung des Epihalogenhydrins im molaren Überschuss, z.B. in einer Menge von 5 bis 20 Mol je Mol mehrwertigem Phenol, die Bildung von Produkten nach Formel I, in denen n höher als 0 ist, zurückdrängt.

Die Reaktion, bei der das Epichlorhydrin und das Natriumhydroxid im Überschuss verwendet werden, kann dargestellt werden durch die Gleichung:

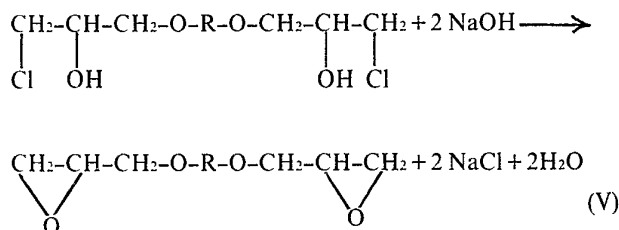


worin R die obige Bedeutung hat.

Es wird allgemein angenommen, dass die obige Reaktion zweistufig verläuft: Die erste Stufe, gelegentlich als Kondensationsreaktion bezeichnet, führt hauptsächlich zur Bildung von Dichlorhydrinen und kann dargestellt werden durch die Gleichung:



und die zweite Stufe, gelegentlich als die Dehydrochlorierung bezeichnet, besteht hauptsächlich darin, dass den Chlorhydrinen Chlorwasserstoff entzogen wird und kann dargestellt werden durch die Gleichung:



Bei der Umsetzung fungiert das Natriumhydroxid sowohl als Kondensationskatalysator wie auch als Dehydrohalogenierungsmittel, wie dies ganz allgemein für ionisierbare Hydroxide zutrifft. Wie ersichtlich verlangt die Reaktion, falls keine Produkte nach Formel I, bei denen n gleich 1 oder höher ist, gebildet werden, zwei Mol Natriumhydroxid je Mol zweiwertiges Phenol, wobei in der Praxis allerdings meist ein stöchiometrischer Überschuss verwendet wird.

Es ist bekannt, die Reaktion III so durchzuführen, dass die erwähnten beiden Stufen gleichzeitig auftreten, jedoch wurde auch schon vorgeschlagen, die Reaktion stufenweise durchzuführen, wobei dann die Kondensationsreaktion in größerem Umfang stattfindet bevor der Entzug von Halogenwasserstoff einsetzt. Es wurde vorgeschlagen, bei derartigen mehrstufigen Verfahren den Zusatz des ionisierbaren Hydroxides zu staffeln oder in der ersten Stufe einen anderen Kondensationskatalysator, z.B. ein ionisierbares Chlorid, Bromid, Jodid, Sulfid oder Cyanid zu verwenden, das nicht in merklichem Umfang als Dehydrohalogenierungsmittel wirkt (GB-PS 897 744; US-PS 2 943 095/6; US-PS 3 023 225; US-PS 3 069 434; US-PS 3 309 384; US-PS 3 221 021 und GB-PS 3 352 825).

Es sei auch darauf hingewiesen, dass bei der obigen Reaktion Wasser und Natriumchlorid gebildet wird, und es sind Verfahren bekannt, bei denen sich das Natriumchlorid in dem Wasser lösen kann und die Sole von der organischen Phase abgetrennt wird. Die Sole wird gewöhnlich verworfen, nachdem man ihr das nicht umgesetzte Epichlorhydrin und etwa anwesendes sauerstoffhaltiges flüchtiges organisches Lösungsmittel entzogen hat; allerdings wurde auch schon vorgeschlagen, einen Teil davon als Waschmedium für das endgültige Reaktionsgemisch zu verwenden (US-PS 2 986 551). Es wurde auch schon vorgeschlagen, die Dehydrochlorierungsreaktion in zwei Stufen durchzuführen, zwischen die der Entzug der Sole (US-PS 3 023 225; US-PS 3 069 434 und US-PS 4 017 523) oder eine Stufe zur Rückgewinnung von Epihalogenhydrin (US-PS 2 841 595; GB-PS 1 173 191) zwischengeschaltet ist. Es wurde auch schon vorgeschlagen, nichtumgesetztes Epichlorhydrin nach der Kondensationsreaktion, jedoch vor der Dehydrohalogenierung dem Reaktionsgemisch zu entziehen (GB-PS 897 744).

Die bekannten Verfahren zur Herstellung von Polyglycidyläther leiden jedoch im allgemeinen an gewissen Nachteilen, wie der Bildung von Nebenprodukten, z.B. polymeren Verbindungen, Produkten der Epihalogenhydrinhydrolyse oder solchen die aus dem Lösungsmittel stammen usw.; Nachteile sind weiter die Bildung von Polyglycidyläthern mit einem übertrieben hohen Gehalt an verseifbarem Chlor sowie der Verlust an Ausgangs- und Reaktionsprodukten in der nicht verwendeten Sole; ausserdem bereitet die kontinuierliche Durchführung der meisten Verfahren Schwierigkeiten. Die Sole enthält gewöhnlich, ausser etwas Epichlorhydrin und Lösungsmittel, harzartige Verunreinigungen, und wenn man versucht die wertvollen flüchtigen Komponenten durch Abstreifdestillation zu gewinnen, verunreinigen diese Harze die Abstreifkolonne. Die Umsetzung ist manchmal äusserst langsam, und wenn man sie durch Temperaturerhöhung zu beschleunigen sucht, muss man mit Nebenreaktionen rechnen, die eine wirtschaftliche Rückgewinnung von Epi-

chlorhydrin oder die Qualität des zu erzeugenden Harzes stark beeinträchtigen.

Diesem Stand der Technik gegenüber wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von Polyglycidyläthern gefunden, bei dem die obigen Nachteile im wesentlichen vermieden werden. Das vorliegende Verfahren gestattet bei leichter Durchführbarkeit eine hochgradige Rückgewinnung von Lösungsmittel und Epihalogenhydrin, wobei die Polyglycidyläther in besonders hoher Qualität anfallen und die Abwässer nur einen geringen Alkaligehalt und wenig organische Verunreinigungen aufweisen.

Es handelt sich dabei um ein mehrstufiges Verfahren, bei welchem auf einigen Stufen eine Sole abgetrennt wird und wobei eine oder mehrere dieser Solen auf eine frühere Verfahrensstufe zurückgeführt werden; das erfindungsgemässe Verfahren kann sowohl kontinuierlich wie mehrstufig in Einzelansätzen durchgeführt werden.

Der Gegenstand der Erfindung ist definiert als Verfahren zur Herstellung eines Polyglycidyläthers eines mehrwertigen Phenols, bei welchem das mehrwertige Phenol in Gegenwart eines Kondensationskatalysators, von Wasser und eines flüchtigen organischen Lösungsmittels umgesetzt wird mit 2,5 bis 10 Mol eines Epihalogenhydrins je Phenol-Hydroxyäquivalent, worauf man das Reaktionsprodukt mit wässrigem Alkalihydroxid umsetzt, die wässrige und die organische Phase in einer oder mehreren Stufen trennt und den Polyglycidyläther aus der letzten organischen Phase gewinnt; von Bedeutung ist dabei, dass mindestens ein Teil von mindestens einer abgetrennten wässrigen Phase auf eine frühere Verfahrensstufe zurückgeführt wird. Gemäss einer weiteren Definition umfasst das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung von Polyglycidyläthern aus mehrwertigen Phenolen folgende Einzelschritte:

(A) die ein- oder mehrstufige Umsetzung von

- (1) einem mehrwertigen Phenol;
- (2) einem Epihalogenhydrin in einer Menge von 2,5 bis 10 Mol je phenolisches Hydroxyäquivalent von (1); und
- (3) einem Kondensationskatalysator, mit dem Vorbehalt, dass, falls dieser ein ionisierbares Hydroxid enthält, seine Menge höchstens 0,75 Mol je phenolisches Hydroxyäquivalent von (1) beträgt;

(C) die ein- oder mehrstufige Umsetzung des in Stufe A enthaltenen Reaktionsproduktes mit einer wässrigen Lösung eines Alkalihydroxides, wobei die Gesamtmenge an umgesetztem Alkalihydroxid, zusammen mit der Menge an gegebenenfalls in Stufe A zugesetztem ionisierbarem Hydroxid, mindestens 1,0 Mol je phenolischem Hydroxyäquivalent des in Stufe A zugesetzten Phenols (1) beträgt; Auftrennen des Reaktionsproduktes bzw. der Reaktionsprodukte aus jeder Einzelstufe in eine wässrige und eine organische Phase und, falls zwei oder mehrere Reaktionsstufen angewandt werden, Umsetzung jeder einzelnen abgetrennten organischen Phase mit Ausnahme der letzten in der nächsten Einzelstufe der Verfahrensstufe C;

(D) die mindestens teilweise Rückführung einer in Stufe C erhaltenen wässrigen Phase auf die Stufe A oder auf eine oder mehrere ihrer Einzelstufen und/oder auf eine gegebenenfalls vorhandene frühere Einzelstufe der Verfahrensstufe C; und

(E) Gewinnung des Polyglycidyläthers des mehrwertigen Phenols aus der organischen Phase bzw. der letzten in Verfahrensstufe C erhaltenen organischen Phase.

Gemäss einer bevorzugten Durchführungsform umfasst das erfindungsgemässe Verfahren folgende Schritte:

(A) die ein- oder mehrstufige Umsetzung bei einer Temperatur unter 75°C von

- (1) einem mehrwertigen Phenol;
- (2) einem Epihalogenhydrin in einer Menge von 2,5 bis 10 Mol je phenolisches Äquivalent von (1); in Anwesenheit von

(3) einem sauerstoffhaltigen flüchtigen organischen Lösungsmittel in solcher Menge, dass es 20 bis 200% des Gewichtes von (2) und 2 bis 15 Mol je phenolisches Äquivalent von (1) darstellt;

(4) Wasser in einer Menge von mindestens 15% des Gewichtes von (2) und

(5) einem Kondensationskatalysator, wobei jedoch, falls der Kondensationskatalysator ein ionisierbares Hydroxid ist, seine Menge höchstens 0,75 Mol je phenolischem Äquivalent von (1) beträgt;

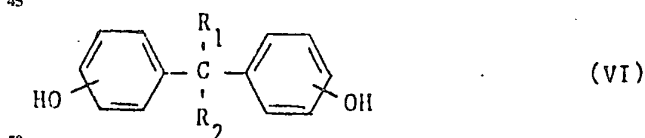
(B) die Auftrennung des in der Verfahrensstufe A erhaltenen Reaktionsproduktes in eine wässrige und eine organische Phase;

(C) die ein- oder mehrstufige Umsetzung der in der Verfahrensstufe B erhaltenen organischen Phase bei einer Temperatur unter 75°C mit einer wässrigen Lösung eines Alkalihydroxids, worin die in der ersten Stufe zugesetzte Menge an Alkalihydroxid, zusammen mit der gegebenenfalls in Verfahrensstufe A zugesetzten Menge an ionisierbarem Hydroxid weniger als 1,0 Mol je phenolischem Äquivalent von in Verfahrensstufe A zugesetztem Phenol (1) ist, und wobei die gegebenenfalls in Verfahrensstufe A zugesetzte Menge an ionisierbarem Hydroxid mindestens 1,0 Mol je in Verfahrensstufe A zugesetztem Phenol (1) ist und die Auftrennung des Reaktionsproduktes aus jeder Einzelstufe in eine wässrige und eine organische Phase sowie die Umsetzung der abgetrennten organischen Phasen mit Ausnahme der zuletzt abgetrennten organischen Phase in der nächsten Reaktionsstufe der Verfahrensstufe C;

(D) die mindestens teilweise Rückführung einer in Verfahrensstufe C erhaltenen abgetrennten wässrigen Phase auf die Verfahrensstufe A oder eine ihrer Einzelstufen und

(E) die Isolierung des Polyglycidyläthers des mehrwertigen Phenols aus der letzten in Verfahrensstufe C angefallenen organischen Phase.

Die Umsetzung nach Verfahrensstufe A kann in mehreren Einzelstufen durchgeführt werden. Hierzu kann ein einziger mehrstufiger Reaktor verwendet werden, wie er beispielsweise in der US-PS 3 129 232 beschrieben ist oder mehrere in Serie geschaltete Einzelreaktoren oder auch eine Kombination aus mehrstufigen und Einzelreaktoren. Das in Verfahrensstufe A zur Verwendung kommende mehrwertige Phenol ist vorzugsweise ein zweiwertiges Phenol, insbesondere ein Di-(hydroxyphenyl)-alkan der allgemeinen Formel



worin R₁ und R₂ Wasserstoffatome oder gleiche oder verschiedene C₁- bis C₆-Alkylgruppen sind. Vorzugsweise stehen beide Hydroxylgruppen in Parastellung zu der Alkylengruppe. Beispiele sind u.a.: Diphenylolmethan (Bisphenol F), Diphenyloläthan und Diphenylolpropan (Bisphenol A), wobei das letztere bevorzugt ist, und Gemische aus diesen, z.B. Gemische aus den Bisphenolen A und F, vorzugsweise im Gewichtsverhältnis von 70:30. Mehrwertige Phenole mit mehr als 2, z.B. 3, 4, oder 5 hydroxyaromatischen Gruppen je Molekül, können in Verfahrensstufe A ebenfalls verwendet werden; Beispiele sind technisches 1,1,2,2-Tetra(4-hydroxyphenyl)äthan und Novolake.

Das in Verfahrensstufe A zu verwendende Epihalogenhydrin ist zweckmässigerweise Epichlorhydrin oder Epibromhydrin, wobei das erstere bevorzugt ist. Vorzugsweise ist das Epihalogenhydrin in einer Menge von 3,5 oder 8 Mol je Phenoläquivalent des mehrwertigen Phenols vorhanden.

Wird die Verfahrensstufe A in zwei oder mehreren Einzelstufen durchgeführt, so wird sowohl das Epihalogenhydrin wie das mehrwertige Phenol der ersten Einzelstufe zugeführt.

Zur Verwendung in Verfahrensstufe A geeignete Kondensationskatalysatoren sind ionisierbare Hydroxide, Chloride, Bromide, Jodide, Sulfide und Cyanide.

Die Menge an Kondensationskatalysator kann beträchtlich schwanken und beträgt z.B. 0,005 bis 1,5 Mol je Phenoläquivalent des mehrwertigen Phenols; wenn allerdings ein ionisierbares Hydroxid verwendet wird, darf dessen Menge nicht mehr als 0,75 Mol je Phenoläquivalent des mehrwertigen Phenols betragen; in diesem Fall beträgt die Menge an in der ersten Verfahrensstufe A zugefügtem ionisierbarem Hydroxid vorzugsweise 0,025 bis 0,425 Mol, insbesondere 0,05 bis 0,25 Mol je Phenoläquivalent des mehrwertigen Phenols und die Gesamtmenge an in Verfahrensstufe A zugefügtem ionisierbarem Hydroxid beträgt vorzugsweise 0,05 bis 0,75 Mol, insbesondere 0,25 bis 0,6 Mol, je Phenoläquivalent des mehrwertigen Phenols. Falls in Verfahrensstufe A praktisch kein ionisierbares Hydroxid zugegeben wird, so beträgt die Menge an Kondensationskatalysator vorzugsweise mindestens 0,075 Mol je Phenoläquivalent des mehrwertigen Phenols. Die Kondensationskatalysatoren liegen vorzugsweise in der Ammonium- oder Alkalimetallform vor, wobei die Ammonium- und Alkalihydroxide und -halogenide besonders bevorzugt sind. Unter den Halogeniden sind hinwiederum insbesondere die Chloride, aber auch die Bromide bevorzugt. Unter den Ammoniumverbindungen sind die quarternären Ammoniumverbindungen bevorzugt, z.B. Tetramethylammoniumhydroxid, Tetraäthylammoniumhydroxid und Benzyltrimethylammoniumchlorid. Unter den Alkalimetallverbindungen sind die Hydroxide und Chloride von Lithium, Natrium und Kalium bevorzugt. Die zur Verwendung in Verfahrensstufe A bevorzugten Kondensationskatalysatoren sind Natriumhydroxid und bzw. oder Natriumchlorid und als besonders zweckmässig hat sich eine Mischung aus dem Hydroxid und dem Chlorid erwiesen. Eine derartige Mischung ist auch anwesend in der ersten und in gegebenenfalls weiteren wässrigen Phasen, die in Verfahrensstufe C anfallen. Zweckmässigerweise werden die Kondensationskatalysatoren der Verfahrensstufe A als wässrige Lösung zugeführt. Wird die Verfahrensstufe A in zwei oder mehreren Einzelstufen aufgeteilt, so kann der Kondensationskatalysator ganz oder teilweise der ersten Stufe zugefügt werden, vorzugsweise gibt man jedoch in jeder Einzelstufe etwas Kondensationskatalysator zu.

In der Verfahrensstufe A kann auch ein sauerstoffhaltiges flüchtiges organisches Lösungsmittel und bzw. oder Wasser zugegeben werden, wobei die Zugabe beider Flüssigkeiten bevorzugt ist. Die Menge an sauerstoffhaltigem organischem Lösungsmittel beträgt 20 bis 200% des Gewichtes an Epihalogenhydrin, wobei diese Menge aber nicht unter 2 Mol oder über 15 Mol für jedes Phenoläquivalent des mehrwertigen Phenols betragen sollte; die Wassermenge beträgt zweckmässigerweise mindestens 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht an Epihalogenhydrin. Bei Einhaltung dieser Mengenverhältnisse ist soviel Wasser vorhanden, dass das in Verfahrensstufe A anfallende Gemisch der Reaktionsprodukte sich in 2 flüssige Phasen, eine organische und eine wässrige Phase, aufteilt.

Vorzugsweise wählt man die Wassermenge so, dass die in Verfahrensstufe A gegebenenfalls zugegebenen ionisierbaren Halogenide gelöst werden, so dass man in dieser Verfahrensstufe ein gemischtes Reaktionsprodukt erhält, das praktisch keine festen Teilchen enthält. Die optimale Menge an Wasser hängt dementsprechend ab von dem jeweiligen zugesetzten oder gebildeten ionisierbaren Halogenid. Im allgemeinen sollte die Wassermenge 400 bis 600 Gew.-%, bezogen auf die

Menge an ionisierbarem Halogenid, betragen. Eine obere Grenze für die Menge an Wasser besteht auf der Verfahrensstufe A im allgemeinen nicht, jedoch sind dieser Menge in der Praxis Grenzen gesetzt durch Faktoren, wie ein optimales Reaktionsvolumen, die Kosten für die Zurückgewinnung des Lösungsmittels, die Epihalogenhydrin-Hydrolyse usw. In der Praxis beträgt die Menge an zugesetztem Wasser 30 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das sauerstoffhaltige flüchtige organische Lösungsmittel. Bei dieser bevorzugten Durchführungsform kann das Wasser in der Verfahrensstufe A auf verschiedene Weise zugegeben werden; so kann es z.B. in einen gegebenenfalls zugeführten Strom aus mehrwertigem Phenol und sauerstoffhaltigem flüchtigem organischem Lösungsmittel eingeschlossen sein oder man kann es als wässrige Lösung des Kondensationskatalysators oder in Form der aus Verfahrensstufe C zurückgeführten wässrigen Phase oder als z.B. in Form von Waschwasser bei der Gewinnung des Produktes anfallende wässrige Phase oder auch als getrennten Wasserstrom zuführen, wobei zwei oder mehrere dieser Zuführungsarten gemeinsam gewählt werden können. Bei dieser bevorzugten Durchführungsform führt die Verwendung von allzuwenig sauerstoffhaltigem flüchtigem organischem Lösungsmittel zu einer allzu starken Reaktionsverzögerung in Stufe A und bei Verwendung von zuviel Lösungsmittel erhält man hochviskose Produkte und die Kosten zur Rückgewinnung des Lösungsmittels steigen allzu hoch an. Das sauerstoffhaltige flüchtige organische Lösungsmittel soll halogenfrei und flüchtig sein, d.h. es soll bei Normaldruck vorzugsweise nicht über 120°C und nicht unter 50°C siedend; es muss ferner je Molekül ein Sauerstoffatom haben und sollte ein Alkohol oder ein Keton sein und vorzugsweise 3 bis 6, insbesondere 3 oder 4 Kohlenstoffatome je Molekül aufweisen. Beispiele sind die Ketone Aceton und Methyläthylketon und die Alkohole Propanol, Isopropanol, Butanol und Isobutanol. Geeignete Alkohole sind, allgemein gesagt, die C₁- bis C₆-Alkanole, wie Methanol, Äthanol und das bevorzugte Isopropanol. Das flüchtige organische Lösungsmittel ist vorzugsweise in einer Menge von 30 bis 100% des Gewichtes des Epihalogenhydrins anwesend. Wird die Verfahrensstufe A in zwei oder mehr Einzelstufen durchgeführt, so fügt man das sauerstoffhaltige Lösungsmittel und mindestens die oben erwähnte Mindestmenge an Wasser, d.h. mindestens 15% des Epihalogenhydrin-Gewichtes, in der ersten dieser Unterstufen zu.

Die Reaktionstemperatur in der Verfahrensstufe A hängt davon ab, ob in Stufe A ein sauerstoffhaltiges organisches Lösungsmittel und bzw. oder Wasser zugefügt wird, sowie vor der Menge dieses Zusatzes, aber auch von dem Typ des verwendeten Kondensationskatalysators, beträgt jedoch im allgemeinen 25°C und vorzugsweise 35 bis 120°C. Bei der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens bei der in Stufe A ein sauerstoffhaltiges flüchtiges organisches Lösungsmittel und Wasser verwendet werden, liegt die Reaktionstemperatur vorzugsweise unter 75°C und beträgt insbesondere 35 bis 65°C. Ein besonderer Vorteil des vorliegenden Verfahrens besteht darin, dass Verweilzeiten in Verfahrensstufe A von weniger als 6 Stunden für eine annehmbare Umsetzung ausreichen und dass die Verweilzeit, allgemein gesprochen, 0,15 bis 4,0 Stunden betragen kann.

Die gesamte Verbleibzeit in Verfahrensstufe A hängt ab von der Reaktionstemperatur. Bei der oben beschriebenen bevorzugten Durchführungsform sind Gesamtverbleibzeiten von z.B. unter 4 Stunden ausreichend. Bei 65°C oder höher erwies sich eine so kurze Verbleibzeit wie 0,05 Stunden als ausreichend; allgemein anwendbar sind Verbleibzeiten von 0,25 bis 2,0 Stunden. Wird die Verfahrensstufe A gemäss der bevorzugten Durchführungsform in zwei oder mehreren Einzelstufen durchgeführt, so beträgt die Verbleibzeit in der

letzten Einzelstufe von Stufe A vorzugsweise weniger als 1,0 Stunden.

Das in Verfahrensstufe A als Reaktionsprodukt erhaltene Gemisch kann ohne zusätzliche Behandlung in Verfahrensstufe C umgesetzt werden oder man entzieht ihm, bevor man es in Stufe C weiterbehandelt, das nichtumgesetzte Epichlorhydrin. Bei der bevorzugten Durchführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens, bei der man in Verfahrensstufe A ein sauerstoffhaltiges organisches Lösungsmittel und Wasser zufügt, werden die wässrige und die organische Phase getrennt (durch Absitzenlassen und Dekantieren oder durch Zentrifugieren – Verfahrensstufe B) und die organische Phase wird dann in Stufe C weiter umgesetzt. Das Absitzen erfolgt sehr rasch und bei kontinuierlicher Durchführung kommt man mit Absetzzeiten von einer Minute aus; bei chargenweisem Arbeiten können allerdings längere Absetzzeiten in Kauf genommen werden; das Absetzen ist im allgemeinen innerhalb einer halben Stunde abgeschlossen. Ein Erwärmen oder Kühlen des Reaktionsproduktes vor oder während des Absetzens ist nicht notwendig. Die so erhaltene wässrige Phase ist eine praktisch neutrale wässrige Lösung mit einem Gehalt an ionisierbarem Halogenid; die kleinen Mengen an nichtumgesetztem Epihalogenhydrin und sauerstoffhaltigem organischem Lösungsmittel, die sie noch enthält, können auf übliche Weise, z.B. durch Abstreifen, entfernt und gegebenenfalls in einer der Verfahrensstufen A oder C wiederverwendet werden. Der Ablauf kann verworfen werden.

Gemäss der bevorzugten Durchführungsform wird die in Verfahrensstufe B erhaltene organische Phase in Stufe C in einer oder mehreren, vorzugsweise zwei, Unterstufen mit einer wässrigen Lösung eines Alkalihydroxides, vorzugsweise von Natriumhydroxid, umgesetzt, die z.B. 20–50%ig sein kann. In der ersten Unterstufe von Stufe C beträgt die Menge an zugesetztem Alkalihydroxid, zusammen mit der gegebenenfalls in Stufe A zugesetzten Menge an ionisierbarem Hydroxid, weniger als 1,0 Mol, vorzugsweise 0,85 bis 0,99 Mol je Phenoläquivalent des in Stufe A zugesetzten mehrwertigen Phenols. Die Bestandteile der wässrigen Lösung können der organischen Phase getrennt zugefügt werden und können mindestens teilweise aus der Rückführung der in der zweiten und einer folgenden Unterstufe der Verfahrensstufe C erhaltenen wässrigen Phase stammen. Die für Durchführung der Verfahrensstufe C benötigte Gesamtverbleibszeit beträgt weniger als 2 Stunden, wobei für die erste Unterstufe von Stufe C vorzugsweise 0,16 bis 1,0 Stunden zur Verfügung stehen. Die Reaktionstemperatur in dieser ersten Unterstufe der Verfahrensstufe C liegt vorzugsweise über 25°C, insbesondere zwischen 35 und 65°C. Das nichtumgesetzte Epihalogenhydrin und das sauerstoffhaltige flüchtige organische Lösungsmittel, die aus der in Stufe B erhaltenen wässrigen Phase wiedergewonnen wurden, können dieser ersten Unterstufe von Stufe C zugesetzt werden.

Das in der ersten Unterstufe der Stufe C erhaltene Reaktionsprodukt bildet rasch durch Absetzen eine organische und eine wässrige Phase, die sich leicht in der oben für Stufe B beschriebenen Weise trennen lassen.

Die so abgetrennte Phase ist eine leicht alkalische wässrige Lösung, die ein Alkalihalogenid, etwas Alkalihydroxid und einige Phenolverbindungen, z.B. phenolische Chlorhydrin-äther, phenolische Glycidyläther und mehrwertige Phenole enthält; sie wird in Verfahrensstufe A zurückgeführt. Gegebenenfalls kann diese wässrige Phase vorher neutralisiert werden, insbesondere wenn sie, wie dies beim Arbeiten in Einzelchargen der Fall ist, aufbewahrt wird bevor sie in Stufe A zurückgeführt wird. Die wässrige Phase kann in irgendeiner der Unterstufen von Stufe A eingespeist werden und zwar, falls die Stufe A mehrere Einzelstufen umfasst, in die erste

oder eine der folgenden Unterstufen; im letzteren Fall kann die katalytische Wirkung der Komponenten dieser wässrigen Phase nicht so deutlich sein.

Die nach der ersten Unterstufe der Verfahrensstufe C erhaltene organische Phase wird dann mit weiteren Mengen an wässriger Lösung, z.B. einer 20- bis 50%igen wässrigen Lösung eines Alkalihydroxids, vorzugsweise von Natriumhydroxid, umgesetzt. Der Alkaligehalt dieser Lösung sollte so gewählt werden, dass die Gesamtmenge an in Verfahrensstufe C zugesetztem Alkalihydroxid, zusammen mit dem gegebenenfalls in Stufe A zugesetzten ionisierbaren Hydroxid, mindestens 1,0 Mol, vorzugsweise 1,05 bis 1,5 Mol je Phenoläquivalent des in Stufe A verwendeten mehrwertigen Phenols beträgt. Zweckmässigerweise umfasst die Stufe C nur zwei Unterstufen und vorzugsweise beträgt die Durchführungszeit der zweiten Unterstufe 0,016 bis 0,4 Stunden, wobei die Reaktionstemperatur vorzugsweise bei 25 bis 65°C liegt.

Nach der zweiten und gegebenenfalls den folgenden Unterstufen der Verfahrensstufe C bildet das Reaktionsprodukt nach dem Absetzen eine organische und eine wässrige Phase, die in der oben für Stufe B beschriebenen Weise getrennt werden können.

Die so erhaltene wässrige Phase ist eine alkalische wässrige Lösung eines Alkalihydroxides mit kleinen Anteilen Alkalichlorid und wird bei der bevorzugten Durchführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens in Stufe A oder eine, insbesondere die erste, ihrer Unterstufen zurückgeführt, da sie mindestens teilweise das Wasser und den Kondensationskatalysator enthält, die in Stufe A gebraucht werden. Bei dieser bevorzugten Durchführungsform kann die wässrige Phase auch zu der ersten Unterstufe der Verfahrensstufe C oder zu einer ersten Stufe einer weiteren Stufe C zurückgeführt werden, wo sie dann mindestens teilweise die benötigte wässrige Alkalihydroxidlösung darstellt.

Die in Verfahrensstufe C aus der letzten Unterstufe anfallende organische Phase wird dann aufgearbeitet um daraus den Polyglycidyläther zu gewinnen. Die Art des Aufarbeitens ist nicht ausschlaggebend und umfasst gewöhnlich einen oder mehrere Waschvorgänge und den Entzug des nichtumgesetzten Epihalogenhydrins, des sauerstoffhaltigen organischen Lösungsmittels und des Wassers. Diese wiedergewonnenen Bestandteile, zusammen mit dem Waschwasser, können gegebenenfalls in Stufe A oder C oder in beide oder in die Stufen A und C aus vorangehenden Umsetzungen zurückgeführt werden. Der zurückgewonnene Polyglycidyläther kann gegebenenfalls auch in einem Lösungsmittel, wie einem Kohlenwasserstoff, z.B. Toluol, mit geringen Mengen an Alkalihydroxid weiterbehandelt werden.

Diese bevorzugte Durchführungsform sei nun anhand der in der Zeichnung (Fig. 1 bis 4) dargestellten Reaktionsschemata näher erläutert.

Laut Fig. 1 wird dem Reaktor A₁ zusammen mit der aus S₂ abgezogenen wässrigen Phase 13 ein Zufuhrstrom 1 zugeleitet, der das mehrwertige Phenol, das Epihalogenhydrin, das sauerstoffhaltige flüchtige organische Lösungsmittel und Wasser enthält und gegebenenfalls in einer nicht dargestellten Heizeinrichtung auf die gewünschte Reaktionstemperatur vorgewärmt ist. Die Reaktionsprodukte werden in Form des Stromes 2 kontinuierlich abgezogen und in den Reaktor A₂ eingeleitet, wo sie sich mit der aus S₁ abgezogenen wässrigen Phase 9 vereinigen. Aus A₂ wird der Produktstrom 3 kontinuierlich in den Separator B überführt, aus dem die abgeschiedene untere wässrige Phase kontinuierlich als Strom 5 abgezogen wird. Die obere organische Phase wird ebenfalls kontinuierlich abgezogen und bildet den Strom 4, der zusammen mit einer wässrigen Lösung von Alkalihydroxid (Strom 6) dem Reaktor C₁ zugeführt wird. Das hieraus

kontinuierlich abgezogene Reaktionsprodukt wird als Strom 7 dem Separator S₁ zugeführt, aus dem die wässrige Phase kontinuierlich als Strom 9 abgezogen und in den Reaktor A₂ zurückgeführt wird. Die von oben als Strom 8 ebenfalls kontinuierlich abgezogene organische Phase wird zusammen mit einer wässrigen Lösung von Alkalihydroxid (Strom 10) dem Reaktor C₂ zugeleitet, aus welchem das Reaktionsprodukt als Strom 11 kontinuierlich abgezogen und dem Separator S₂ zugeleitet wird. Die untere wässrige Phase wird aus C₂ kontinuierlich als Strom 13 abgezogen und in den Reaktor A₁ zurückgeführt. Die obere organische Phase wird ebenfalls kontinuierlich abgezogen (Strom 12) und daraus der Polyglycidyläther gewonnen.

Das in Fig. 2 dargestellte Reaktionsschema entspricht im wesentlichen Fig. 1, jedoch mit dem Unterschied, dass die aus dem Abscheider S₂ kontinuierlich als Strom 13 abgezogene untere wässrige Phase dem Reaktor C₁ zugeführt wird, während dem Reaktor A frisches wässriges Alkalihydroxid zugeleitet wird.

Fig. 3 entspricht ebenfalls im wesentlichen der Fig. 1, mit dem Unterschied, dass die als Strom 9 aus S₁ kontinuierlich abgezogene untere wässrige Phase dem Reaktor A₁ zugeführt wird. Ausserdem ist A₁ der einzige Reaktor in der Verfahrensstufe A und der Strom 2 aus Reaktionsprodukten wird unmittelbar dem Abscheider B zugeführt.

Das in Fig. A dargestellte Schema entspricht im wesentlichen demjenigen nach Fig. 3, jedoch mit dem Unterschied dass die aus S₂ kontinuierlich abgezogene untere wässrige Phase (Strom 13) dem Reaktor C₁ zugeführt wird.

Weitere Durchführungsformen des erfindungsgemässen Verfahrens seien nun in allgemeiner Form wiedergegeben. Das Produkt aus Stufe A oder die in Stufe B erhaltene organische Phase wird in einer oder mehreren Unterstufen in Stufe C mit wässrigem Alkali, z.B. mit einer 20 bis 50 Gew.-%igen wässrigen Lösung eines Alkalihydroxides, vorzugsweise von Natriumhydroxid umgesetzt. Die zugesetzte Menge an Alkalihydroxid, zusammen mit der Menge an gegebenenfalls in Stufe A zugesetztem ionisierbarem Hydroxid beträgt mehr als 1,0 Mol, vorzugsweise 1,05 bis 1,5 Mol je Phenoläquivalent des in Stufe A verwendeten mehrwertigen Phenols.

Falls das nicht umgesetzte Epihalogenhydrin vor Durchführung der Stufe C entfernt wird, kann es zweckmässig sein, dem Reaktionsprodukt ein Lösungsmittel, wie Toluol, Benzol oder Methylisobutylketon zuzusetzen. Geeignete Mengen hierfür sind 50 bis 300 Gew.-%, berechnet auf das in Stufe C zu verwendende Reaktionsprodukt.

Bei einer bestimmten Durchführungsform wird die Verfahrensstufe C in eine oder mehrere Unterstufen unterteilt und man lässt das Reaktionsprodukt sich unter Bildung einer wässrigen und einer organischen Phase absetzen, worauf man die wässrige Phase wie oben beschrieben abzieht. Sie stellt eine alkalische wässrige Lösung von Alkalihalogenid und Alkalihydroxid dar und wird dann, zumindest teilweise, als Kondensationskatalysator in Verfahrensstufe A oder einer ihrer Unterstufen verwendet. Bei dieser Durchführungsform wird die erhaltene organische Phase unter Gewinnung von Polyglycidyläther aufgearbeitet. Die Art, auf die dies geschieht, ist nicht ausschlaggebend und besteht gewöhnlich in einem oder mehreren Waschvorgängen und dem Entzug von Wasser und, falls vorhanden, nicht umgesetztem Epihalogenhydrin sowie der jeweils verwendeten Lösungsmittel. Der zurückgewonnene Polyglycidyläther kann weiterbehandelt werden mit geringen Mengen Natriumhydroxid in Lösungsmitteln, wie Kohlenwasserstoffen, z.B. Toluol, oder sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln, wie Ketonen, z.B. MEK oder MIBK.

Gemäss einer weiteren Durchführungsform des erfin-

dungsgemässen Verfahrens wird die Stufe C in eine oder mehrere Unterstufen unterteilt. Nach jeder Einzelstufe lässt man das Reaktionsprodukt sich absetzen, trennt die wässrigen Phasen wie oben ab und arbeitet die vereinigten organischen Phasen wie oben beschrieben auf. In der ersten bzw. den folgenden Unterstufen der Verfahrensstufe C werden vorzugsweise 1,0 bis 1,15 Mol und 0,05 bis 0,35 Mol Alkalihydroxid (je Phenoläquivalent des in Stufe A eingeführten mehrwertigen Phenols) zugesetzt. Zweckmässigerweise verwendet man jede abgetrennte wässrige Phase ganz oder teilweise als Kondensationskatalysator in Stufe A oder einer weiteren Stufe A oder man verwendet die erste abgetrennte wässrige Phase als Kondensationskatalysator in Stufe A oder einer ihrer Unterstufen und die zweite und ggf. weitere abgetrennte wässrige Phasen als Quelle für wässrige Alkalihydroxidlösung in Stufe C oder einer ihrer Unterstufen. Wird die erste abgetrennte wässrige Phase nicht als Kondensationskatalysator ausgenutzt, kann sie verworfen werden.

Die Reaktionstemperatur in der Verfahrensstufe C hängt ab von den Reaktionsbedingungen, liegt jedoch vorzugsweise über 25°C und beträgt am besten 35 bis 100°C. Bei der bevorzugten Durchführungsform des Verfahrens, bei der in Stufe A ein sauerstoffhaltiges organisches Lösungsmittel und Wasser zugesetzt werden, liegt die Reaktionstemperatur zweckmässigerweise unter 75°C. Die Gesamtverweilzeit in Stufe C ist zweckmässigerweise kürzer als 4,0 Stunden.

Die Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung. Die in Beispiel 1 bis 6 und 10 wiedergegebenen Zahlen wurden erhalten unter stetigen Bedingungen (etwa 15 Stunden). Bevor diese Bedingungen eingestellt worden waren, wurden anstelle der Rückführungsströme künstlich angesetzte Ströme zugeführt. Bei den anderen Beispielen wurde die erste Charge mit Hilfe eines künstlich angesetzten Stromes durchgeführt, der bei den nachfolgenden Chargen durch die Abwässer aus den vorangehenden Chargen ersetzt wurde.

Beispiel 1

Es wurde nach dem in Fig. 1 dargestellten Verfahrensschema gearbeitet.

Der Reaktor A₁ (2 Liter) wurde kontinuierlich beschickt mit

(a) einem auf 43°C erwärmten Grundstrom 1 (1145,6 g/h), bestehend aus:

	g/h
Diphenylolpropan	119,7
Epichlorhydrin	582,8
Isopropanol	340,2
Wasser	102,9
und	

(b) dem Rückflusstrom 13 (57,5 g/h) aus Abscheider S₂, bestehend aus:

	g/h
Natriumhydroxid	7
Natriumchlorid	5
Isopropanol	2
Epichlorhydrin	0,5
Wasser	43

Der Rückflussstrom 13 enthielt ausserdem 4 g/l nichtflüchtige Kohlenstoffverbindungen, darunter 10 Gew.-% aromatische Verbindungen.

Der Reaktor A₁ wurde auf 43°C gehalten und die Verbleibzeit betrug 45 Minuten.

Der Strom 2 aus Reaktionsprodukten wurde kontinuierlich abgezogen und mit einer Geschwindigkeit von 1203,1 g/h dem Reaktor A₂ (0,4 Liter) zugeführt, wo er sich mit dem mit einer Geschwindigkeit von 198,9 g/h zugeführten Rückflussstrom 9 aus dem Separator S₁ traf; der Strom 1 enthielt:

	g/h
Natriumhydroxid	2
Natriumchlorid	43
Isopropanol	7
Epichlorhydrin	2
Wasser	144,9

und ausserdem 3 g/l nichtflüchtige, zu etwa 90 Gew.-% aromatische Kohlenstoffverbindungen.

Der Reaktor A₂ wurde auf 43°C gehalten und die Verbleibzeit betrug 5 Minuten.

Der das Reaktionsprodukt enthaltende Strom 3 wurde kontinuierlich abgezogen und mit 1402 g/h dem Abscheider B zugeleitet, in dem sich zwei Phasen bildeten. Die untere wässrige Phase wurde mit 295,3 g/h als Strom 5 abgezogen und wie weiter unten beschrieben aufgearbeitet. Die Verbleibzeit im Separator B betrug 10 Minuten.

Die obere organische Phase wurde kontinuierlich als Strom 4 abgezogen und mit 1106,7 g/h dem Reaktor C₁ (2,0 Liter) zugeleitet, wo sie sich mit einer als Strom 6 mit 157,6 g/h zugeleiteten 20 Gew.-%igen wässrigen Natriumhydroxydlösung traf

Der Reaktor C₁ wurde auf 43°C gehalten und die Verbleibzeit betrug 30 Minuten. Aus C₁ wurde das Reaktionsprodukt als Strom 7 kontinuierlich abgezogen und mit 1264,2 g/h dem Abscheider S₁ zugeführt, worin sich zwei Phasen bildeten. Die untere wässrige Phase wurde als Strom 9 abgezogen und kontinuierlich mit 198,9 g/h dem Reaktor A₂ zugeleitet. Die Verbleibzeit im Abscheider S₁ betrug 10 Minuten.

Die obere organische Phase wurde ebenfalls kontinuierlich als Strom 8 abgezogen und mit 1065,1 g/h nach Kühlen dem Reaktor C₂ (0,4 Liter) zugeleitet, wo sie sich mit einer mit 52,5 g/h zugeführten 20 Gew.-%igen wässrigen Natriumhydroxydlösung traf.

Der Reaktor C₂ wurde auf 33°C gehalten und die Verbleibzeit betrug 5 Minuten.

Der das Reaktionsprodukt enthaltende Strom 11 wurde kontinuierlich abgezogen und mit 1117,6 g/h dem Abscheider S₂ zugeführt, worin sich zwei Phasen bildeten. Die untere wässrige Phase wurde als Strom 13 abgezogen und mit 57,5 g/h kontinuierlich dem Reaktor A₁ zugeführt. Die Verbleibzeit im Abscheider S₂ betrug 10 Minuten.

Die obere organische Phase wurde mit 1060,1 g/h abgezogen, mit Wasser gewaschen, um alles Natriumchlorid zu entfernen und dann abgeflammt und mit Wasserdampf abgetrieben, um das Isopropanol, das Wasser und das Epichlorhydrin zu entziehen, die dann den betreffenden verschiedenen Reaktoren zugeleitet wurden. Der so gewonnene flüssige Diglycidyläther von Diphenylolpropan hatte folgende Eigenschaften:

Epoxid-Äquivalentgewicht	175
verseifbares Chlor (Gew.-%)	0,03
Viscosität (Poise; 25°C)	120

Die von unten als Strom 5 abgezogene wässrige Phase wurde abgestreift, um Isopropanol und nicht umgesetztes Epichlorhydrin zu entfernen, das soweit vorhanden, in den Reaktor A₂ zugeleitet wurde. Das Abwasser hatte nach dem Abstreifen die folgende Zusammensetzung:

	Gew.-%
Natriumchlorid	23
Natriumhydroxid	< 0,08
kohlenstoffhaltige Verbindg.	0,10
Wasser	Rest auf 100%

15 Beispiel 2

Es wurde nach Beispiel 1 gearbeitet, jedoch mit dem Unterschied, dass die Abscheidungsstufe B weggelassen und ein Teil (295,3 g/h) der unteren wässrigen Phase, Strom 9, abgezapt und aufgearbeitet wurde, wie dies oben für die aus B abgezogene wässrige Phase (Strom 5) beschrieben wurde. Der gewonnene flüssige Diglycidyläther von Diphenylolpropan hatte folgende Eigenschaften:

Epoxid-Äquivalentgewicht	179
25 verseifbares Chlor (Gew.-%)	0,05
Viscosität (Pose; 25°C)	122

und das Abwasser aus dem abgezogenen Strom 9 hatte folgende Zusammensetzung:

	Gew.-%
35 Natriumchlorid	22
Natriumhydroxid	1
kohlenstoffhaltige Verbindg.	0,3
Wasser	Rest auf 100%

40

Beispiel 3

Es wurde nach dem in Fig. 2 dargestellten Fliess-Schema gearbeitet, wobei die Temperaturen und Verweilzeiten den in Beispiel 1 genannten entsprachen.

Der Reaktor A₂ (2 Liter) wurde kontinuierlich beschickt mit

- (a) einem Zufuhrstrom 1, entsprechend Beispiel 1, und
50 (b) einer 20 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Alkalihydroxid als Strom 14 (57,5 g/h).

Das Reaktionsprodukt wurde als Strom 2 kontinuierlich abgezogen und mit einer Geschwindigkeit von 1203,1 g/h dem Reaktor A₂ zugeleitet, wo es sich mit dem Rückflussstrom 9 (200,6 g/h) aus dem Abscheider S₁ vereinigte, der wie folgt zusammengesetzt war:

	g/h
60 Natriumhydroxid	2
Natriumchlorid	43
65 Isopropylalkohol	7
Epichlorhydrin	2
Wasser	146

Strom 9 enthielt ausserdem 5 g/l an nichtflüchtigen, zu 90% aromatischen Kohlenstoffverbindungen.

Das Produkt der Umsetzung in A₂ wurde als Strom 3 mit einer Geschwindigkeit von 1398,7 g/h abgezogen und dem Abscheider B zugeleitet, in dem sich zwei Phasen bildeten. Die untere wässrige Phase wurde mit 294,7 g/h als Strom 5 abgezogen und aufgearbeitet, wie in Beispiel 1 beschrieben.

Die obere organische Phase wurde als Strom 4 abgezogen und kontinuierlich mit 1104,0 g/h zusammen mit 20%iger Natronlauge (100 g/h, Strom 6) in den Reaktor C₁ eingespeist, wo sie sich mit dem Rückflussstrom 13 (57,7 g/h) aus dem Abscheider S₂ vereinigte; Strom 13 bestand aus:

	g/h
Natriumhydroxid	7
Natriumchlorid	5
flüchtige Kohlenstoffverbindg.	2,5
Wasser	43,2

Strom 13 enthielt ausserdem 5 g/l nichtflüchtige, zu etwa 10 Gew.-% aromatische Kohlenstoffverbindungen.

Das Reaktionsprodukt wurde kontinuierlich als Strom 7 abgezogen und mit 1266,7 g/h dem Abscheider S₁ zugeleitet, worin es zwei Phasen bildete. Die untere wässrige Phase wurde als Strom 9 abgezogen und mit 200,6 g/h in den Reaktor A₂ zurückgeleitet.

Die obere organische Phase wurde als Strom 8 abgezogen und nach Kühlen zusammen mit 20%iger Natronlauge (52,2 g/h, Strom 10) dem Reaktor C₂ zugeleitet.

Das Reaktionsprodukt wurde als Strom 11 kontinuierlich abgezogen und mit 1118,6 g/h dem Abscheider S₂ zugeführt, worin sich zwei Phasen bildeten. Die untere wässrige Phase wurde als Strom 13 abgezogen und kontinuierlich mit 37,7 g/h in den Reaktor C₁ zurückgeführt.

Die obere organische Phase wurde mit 1060,9 g/h abgezogen und – wie in Beispiel 1 beschrieben – aufgearbeitet. Der so gewogene Diglycidyläther von Diphenylolpropan hatte folgende Eigenschaften:

Epoxid-Äquivalentgewicht	181
verseifbares Chlor (Gew.-%)	0,08
Viskosität (Poise; 25°C)	125

Die als Strom 5 abgezogene untere wässrige Phase hatte nach Abstreifen folgende Zusammensetzung:

	Gew.-%
Natriumchlorid	23
Natriumhydroxid	0,08
kohlenstoffhaltige Verbindg.	0,14
Wasser	Rest auf 100%

Beispiel 4

Es wurde nach Beispiel 3 gearbeitet, jedoch mit dem Unterschied, dass die Abscheidestufe B weggelassen und ein Teil (294,7 g/h) der unteren wässrigen Phase (Strom 9) abgezogen und aufgearbeitet wurde, wie dies für die als Strom 5 abgezogene untere wässrige Phase beschrieben wurde. Der so gewonnene flüssige Diglycidyläther von Diphenylolpropan hatte folgende Eigenschaften:

Epoxid-Äquivalentgewicht	180
verseifbares Chlor (Gew.-%)	0,07
Viskosität (Poise; 25°C)	120

und das aus dem abgezogenen Teil resultierende Abwasser hatte nach Abstreifen folgende Zusammensetzung:

	Gew.-%
Natriumchlorid	23
Natriumhydroxid	1
kohlenstoffhaltige Verbindg.	0,6
Wasser	Rest auf 100%

Beispiel 5

Es wurde nach Beispiel 1 gearbeitet, wobei das Verfahren nach dem Fliess-Schema von Fig. 3 durchgeführt wurde. Die Resultate waren im wesentlichen die gleichen wie in Beispiel 1.

Beispiel 6

Es wurde nach Beispiel 2 gearbeitet, wobei das Verfahren nach dem in Fig. 4 dargestellten Fliess-Schema durchgeführt wurde. Die Resultate entsprachen im wesentlichen denjenigen von Beispiel 2, ausser dass das als Strom 5 erhaltene Abwasser nach Abstreifen weniger als 0,05 Gew.-% Natriumhydroxid enthielt und dass der gewonnene Diglycidyläther bei 25°C eine Viskosität von 133 Poise aufwies.

Beispiel 7

Das Beispiel zeigt die Durchführung des erfindungsgegenässigen Verfahrens in Einzelchargen.

Teil A

Ein Gemisch aus Diphenylolpropan (114 g), Epichlorhydrin (555 g), Isopropanol (324 g) und Wasser (80 g) wurde in einem 2-Liter-Reaktor bei 45°C eine Stunde umgesetzt mit einer vorher bereiteten Lösung von Natriumhydroxid (9,5 g) und Natriumchlorid (0,8 g) in Wasser (40 g). Nachdem sich das Reaktionsprodukt abgesetzt hatte, wurde die untere wässrige (erste) Phase abgetrennt.

Die zurückbleibende organische Phase wurde bei 45°C 20 Minuten mit einer Lösung von Natriumhydroxid (30 g) in Wasser (121 g) umgesetzt, worauf daraus die untere wässrige (zweite) Phase abgetrennt wurde.

Die hierbei zurückbleibende organische Phase wurde erneut bei 30°C 5 Minuten mit einer Lösung von Natriumhydroxid (10 g) in Wasser (40 g) umgesetzt und die untere wässrige (dritte) Phase abgetrennt und aufbewahrt.

Auch die dritte zurückbleibende organische Phase wurde wie oben aufgearbeitet. Der flüssige Diglycidyläther von Diphenylolpropan hatte folgende Eigenschaften:

Epoxid-Äquivalentgewicht	179
verseifbares Chlor (Gew.-%)	0,07
Viskosität (Poise; 25°C)	83

Die erste wässrige Phase wurde abgestreift, um das Isopropanol und das nicht umgesetzte Epichlorhydrin daraus abzutrennen. Das Abwasser nach dem Abstreifen, das verworfen wurde, hatte folgende Zusammensetzung:

	Gew.-%
Natriumchlorid	22
Natriumhydroxid	0,05
kohlenstoffhaltige Verbindungen	0,1
Wasser	Rest auf 100%

Aus der zweiten wässrigen Phase wurde ebenfalls das Isopropanol und das nicht umgesetzte Epichlorhydrin abgetrennt, um eine Analyse der übrigen Kohlenstoffverbindungen zu ermöglichen. Das abgetrennte Abwasser (198 g), das verworfen wurde, hatte folgende Zusammensetzung:

	Gew.-%
Natriumchlorid	21,5
Natriumhydroxid	0,9
kohlenstoffhaltige Verbindungen	0,4
Wasser	

Teil B

Der obige Versuch wurde 5 mal wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, dass in jedem Einzelfall die in der ersten Stufe des obigen Versuches verwendete, vorher bereitete wässrige Lösung von Natriumhydroxid und Natriumchlorid ersetzt wurde durch das aufbewahrte zweite und dritte Abwasser aus dem vorangehenden Versuch; das zweite Abwasser wurde nicht mehr abgestreift, sondern wie es war verwendet. Die erste (abgestreifte) wässrige Phase enthielt 0,1 bis 0,2 Gew.-% kohlenstoffhaltige Verbindungen, 22 Gew.-% NaCl und 0,05 Gew.-% NaOH und der flüssige Diglycidyläther hatte Epoxid-Äquivalentgewichte von 178 bis 182, enthielt 0,05 bis 0,08 Gew.-% Cl und hatte bei 25°C eine Viskosität von 80 bis 84 Poise.

Beispiel 8

Es wurde nach Beispiel 7 gearbeitet, wobei jedoch die in der ersten Stufe von Teil A zur Einleitung der Versuchsreihe verwendete Lösung von Natriumhydroxyd und Natriumchlorid ersetzt wurde durch Lösungen – jeweils in 40 g Wasser – von Natriumchlorid (10 g) Lithiumchlorid (8 g), Kaliumchlorid (12 g) und Tetramethylammoniumchlorid (20 g) und wobei die Menge an nach der ersten Abscheidung zugesetztem Natriumhydroxid auf 39 g erhöht wurde. In Teil B des Versuchs wurde diese Menge wieder auf 30 g herabgesetzt. Die Resultate waren im wesentlichen die gleichen wie bei Beispiel 7; auch die Harzanalyse war die gleiche und die erste (abgestreifte) wässrige Phase enthielt wie oben 0,1 bis 0,2% kohlenstoffhaltige Verbindungen.

Beispiel 9

Es wurde wieder nach Beispiel 7 gearbeitet, wobei in diesem Fall das Diphenylpropan ersetzt wurde durch eine äquivalente Menge (100 g) Diphenylolmethan.

Der flüssige Diglycidyläther von Diphenylolmethan hatte folgende Eigenschaften:

Epoxidäquivalentgewicht	170
verseifbares Chlor (Gew.-%)	0,05
Viscosität (25°C, Poise)	33
phenolische Hydroxygruppen (mäq./100 g)	1,2

Aus den wässrigen Phasen aus Teil A wurde das Isopropanol und das Epichlorhydrin abgestreift; die Abwässer hatten praktisch die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel 7.

Beispiel 10

Es wurde, wie in Beispiel 1, kontinuierlich gearbeitet, wobei jedoch ein anderes Verfahrensschema und höhere Reaktionstemperaturen (60°C) angewandt wurden.

Die Apparatur bestand aus 4 hintereinandergeschalteten Reaktoren von je 0,25 l mit der Bezeichnung A, C₁, C₂ bzw.

C₃ und je einen Phasenabscheider (B, S₁, S₂ bzw. S₃) anschließend an die einzelnen Reaktoren.

Die wässrige Phase aus dem Abscheider S₃ wurde in den Reaktor A zurückgeleitet (42,6 g/h, enthaltend 4,7 Gew.-% NaOH, 14,7 Gew.-% NaCl und 1000–3000 ppm harzartige Verbindungen). Die wässrigen Phasen aus den Abscheidern B, S₁ und S₂ wurden nicht zurückgeführt, jedoch zwecks Rückgewinnung des Isopropanols (4 Gew.-%) und des Epichlorhydrins (1 Gew.-%) abgestreift, dann verworfen; sie enthielten weniger als 200 ppm harzartige Verbindungen, wobei der Abstreifer beim kontinuierlichen Arbeiten nicht verschmutzt wird.

In den Reaktor A wurden die Ströme (a), (b), (c) wie folgt eingespeist: (a) Zufuhrstrom (1145,6 g/h), vorgewärmt auf 55°C aus:

	g/h
Diphenylolpropan	119,7
Epichlorhydrin	582,8
Isopropanol	340,2
Wasser	102,9

(b) 20%ige wässrige Natronlauge (106 g/h):

(c) wässrige Phase aus dem Abscheider S₃, wie oben erwähnt.

Die Temperatur im Reaktor A wurde auf 60°C gehalten. Das Reaktionsprodukt wurde als kontinuierlicher Strom aus dem Reaktor A abgezogen und dem Abscheider B zugeleitet, wo es zwei Phasen bildete. Die untere wässrige Phase (149 g/h) sowie die obere organische Phase wurden abgezogen und die letztere zusammen mit 20%iger Natronlauge (34 g/h) dem Reaktor C₁ zugeführt, in welchem die Temperatur ebenfalls auf 60°C gehalten wurde.

Der aus dem Reaktor C₁ abgezogene Strom wurde kontinuierlich in den Abscheider S₁ überführt, worin sich 2 Schichten bildeten, die abgezogen wurden (untere wässrige Schicht: 101 g/h). Die obere organische Phase wurde kontinuierlich zusammen mit 20%iger Natronlauge (32 g/h) dem Reaktor C₂ zugeführt, indem die Temperatur auf 60°C gehalten wurde.

Der aus dem Reaktor C₂ abgezogene Produktstrom wurde dem Abscheider S₂ zugeleitet; die beiden dort gebildeten Schichten wurden getrennt und abgezogen (untere wässrige Schicht: 38 g/h) und die obere organische Schicht zusammen mit 20%iger Natronlauge (32 g/h) in den Reaktor 3 überführt, in welchem die Temperatur auf 60° gehalten wurde. Der Produktstrom aus C₃ wurde in den Abscheider S₃ überführt, aus dem die dort gebildeten beiden Schichten abgezogen wurden; die untere wässrige Schicht wurde kontinuierlich in den Reaktor A zurückgeführt.

Die obere organische Schicht (1036 g/h) wurde kontinuierlich mit Wasser gewaschen, um das Natriumchlorid und -hydroxid daraus zu entfernen, worauf sie abgeflammt und mit Dampf abgestreift wurde, um das Isopropanol, das Epichlorhydrin und das Wasser zu entfernen (dieses Gemisch aus flüchtigen Bestandteilen kann in den Reaktor A zurückgeleitet werden, wo es mit den für die richtige Mischung entsprechenden Komponenten vermischt wird).

Der gewonnene flüssige Diglycidyläther und Diphenylolpropan hatte folgende Eigenschaften:

Epoxidäquivalentgewicht	183
verseifbares Chlor (Gew.-%)	0,01
phenolische Hydroxygruppen (mäq./100 g)	1,1
Viscosität (Poise; 25°C)	105

Beispiel 11

Ein Gemisch aus Diphenylolpropan (109 g) Epichlorhydrin (886 g), Isopropanol (346 g) und Wasser (87 g) wurde in einem 2-Liter-Reaktor mit einer innerhalb 5 Minuten zugeführten Lösung von Natriumchlorid (50,6 g) und Natriumhydroxid (1,9 g) in Wasser (117,5 g) 20 Minuten lang bei 45°C umgesetzt. Nachdem sich das Reaktionsprodukt abgesetzt hatte wurde die untere wässrige (erste) Phase abgetrennt. Die restliche organische Phase wurde 15 Minuten bei 45°C mit 19,4 %iger Natronlauge (204 g) behandelt, worauf die untere (zweite) wässrige Phase wieder abgetrennt wurde.

Aus der zurückgebliebenen organischen Phase wurde das Natriumchlorid mit Wasser ausgewaschen und das Isopropanol, das Wasser und das Epichlorhydrin durch Abstreifen entfernt.

Das Produkt wurde in Toluol gelöst und mit 2,5%iger Natronlauge behandelt. Das Endprodukt hatte folgende Eigenschaften:

Epoxidäquivalentgewicht	178
verseifbares Chlor (Gew.-%)	0,03
Viskosität (25°C, Poise)	76

Die erste wässrige Phase wurde abgestreift, um Isopropanol und nicht umgesetztes Epichlorhydrin zu entfernen. Das Abwasser, das verworfen wurde, hatte folgende Zusammensetzung:

	Gew.-%
Natriumchlorid	23
Natriumhydroxid	0,04
Wasser	77

Aus der zweiten wässrigen Phase wurde ebenfalls das Isopropanol und das Epichlorhydrin durch Abstreifen entfernt. Das Abwasser (231 g), das aufbewahrt wurde hatte folgende Zusammensetzung:

	Gew.-%
Natriumchlorid	22
Natriumhydroxid	1,0
Wasser	77

Der obige Versuch wurde wiederholt, wobei jedoch in der ersten Stufe die wässrige Lösung von Natriumchlorid und -hydroxid ersetzt wurde durch das nach Abstreifen der zweiten wässrigen Phase erhaltene Abwasser.

Es wurden praktisch die gleichen Resultate erhalten.

Beispiel 12

Beispiel 11 wurde wiederholt, wobei man jedoch das erste Reaktionsprodukt sich nicht absetzen liess, sondern es unmittelbar mit der 19,4%igen Natronlauge umsetzte und wobei man anstelle der wässrigen Lösung von Natriumchlorid und Natriumhydroxid in diesem Fall einen Teil (321 g) der später erhaltenen unteren wässrigen Phase nach Abstreifen verwendete. Der so erhaltene Diglycidyläther hatte im wesentlichen die gleichen Eigenschaften wie der in Beispiel 11 erhaltene.

Beispiel 13

Der erste Versuch nach Beispiel 11 wurde wiederholt mit

dem Unterschied, dass diesmal beide wässrigen Phasen nach Abstreifen verworfen wurden und dass die zweite organische Phase nicht aufgearbeitet, sondern 5 Minuten bei 42°C mit 20,1 Gew.-% wässriger Lösung von Natriumhydroxid (58 g) umgesetzt wurde, worauf aus dem Reaktionsprodukt nach Absitzen die (dritte) wässrige Phase abgetrennt wurde. Die restliche organische Phase wurde gewaschen und aus ihr das Isopropanol, das Wasser und das Epichlorhydrin abgestreift, so dass man ein Endprodukt erhielt, das folgende Eigenschaften hatte:

Epoxidäquivalentgewicht	178
verseifbares Chlor (Gew.-%)	0,11
Viskosität (25°C, Poise)	75

Aus der dritten abgetrennten wässrigen Phase wurde das Isopropanol und das Epichlorhydrin abgestreift, worauf das Abwasser (65 g), das aufbewahrt wurde, folgende Zusammensetzung hatte:

	Gew.-%
Natriumchlorid	10
Natriumhydroxid	8
Wasser	82

Bei dem Wiederholungsversuch wurde die mit der ersten organischen Phase umgesetzte 19,4%ige Natronlauge teilweise aus den oben erwähnten aufbewahrten Abwässern zubereitet.

Das Endprodukt hatte im wesentlichen die gleichen Eigenschaften wie das Produkt aus Beispiel 11.

Beispiel 14

Ein Gemisch aus Diphenylpropan (109 g), Epichlorhydrin (886 g) und 1 Mol-% Tetramethylammoniumchlorid (auf der Basis von Diphenylolpropan) wurde 2 Stunden bei 100°C zur Umsetzung gebracht, worauf das nichtumgesetzte Epichlorhydrin im Vakuum abdestilliert wurde. Aus dem Reaktionsprodukt wurde eine 33 Gew.-%ige Lösung in Methylisobutylketon bereitet, die mit einer 1,01 Mol Natriumhydroxid enthaltenen 5%igen wässrigen Natronlauge eine Stunde auf 85°C gehalten wurde; nach Absetzen des Reaktionsproduktes wurde die untere wässrige Phase abgezogen und verworfen.

Die restliche organische Phase wurde mit weiterer 20,1%iger Natronlauge in einer Menge, die 0,25 Mol Natriumhydroxid je Mol Diphenylpropan entsprach, umgesetzt, worauf die untere wässrige Phase abgezogen und aufbewahrt wurde.

Die restliche organische Phase wurde gewaschen und zur Entfernung des Methylisobutylketons und des Wassers abgestreift, so dass man ein Endprodukt erhielt, das die folgenden Eigenschaften aufwies:

Epoxidäquivalentgewicht	185
verseifbares Chlor (Gew.-%)	0,1
Viskosität (25°C, Poise)	80

Der obige Versuch wurde wiederholt, wobei jedoch die mit der ersten organischen Phase umgesetzte 5%ige wässrige Natronlauge teilweise aus der oben erwähnten aufbewahrten wässrigen Phase zubereitet wurde. Das Endprodukt hatte praktisch die gleichen Eigenschaften wie oben.

Beispiel 15

Das in diesem Beispiel verwendete Novolak hatte ein

Molekulargewicht von 500–600 und enthielt 0,96 Phenoläquivalente je 100 g.

Teil A

Zur Einleitung der Versuchsreihe wurden Novolak (0,54 kg), Epichlorhydrin (2,42 kg), Isopropanol (1,42 kg) und Wasser (0,78 kg) in einem 6-Liter-Reaktor mit Rührwerk auf 35°C erwärmt und 20 min. bei 45° mit einer Lösung von 52 g Natriumhydroxid in 52 g Wasser umgesetzt.

Dann wurde eine Lösung von 151 g Natriumhydroxid in 151 g Wasser in 4 gleichen Teilen in Zwischenräumen von 5 Minuten zugegeben. Die Temperatur, die auf 50° angestiegen war, wurde durch Kühlen wieder auf 45°C gebracht. Nach 30 Minuten wurden die Phasen getrennt (Absetzzeit 15 Minuten), die wässrige (erste) Phase zwecks Gewinnung von Isopropanol und Epichlorhydrin abgestreift und das Abwasser (NaOH-Gehalt: 0,1%) verworfen.

Die organische Phase wurde auf 30°C gekühlt und 5 Minuten mit einer Lösung von 52 g Natriumhydroxid in 208 g Wasser umgesetzt. Nach einer Absetzzeit von 15 Minuten wurden die Phasen getrennt und die wässrige (zweite) Phase aufbewahrt.

Aus der organischen Phase wurde das Harz durch Vakuumdestillation gewonnen; das rohe Harz wurde dann in Methyläthylketon (2 l) gelöst und die Lösung zweimal mit einer wässrigen Natriumdihydrophosphatlösung (0,6 l; 0,3 Gew.-% NaH_2PO_4) gewaschen.

Die flüchtigen Bestandteile wurden abdestilliert, die

letzten Spuren im Vakuum bei 120°C abgetrieben. Das Harz hatte folgende Eigenschaften:

Epoxidäquivalentgewicht	186
5 verseifbares Chlor (Gew.-%)	0,15
phenolische Hydroxygruppen (mäq./100 g)	3,5

Teil B (erfindungsgemäss)

Der Versuch wurde viermal wiederholt, wobei nun jedoch 10 in der ersten Stufe die bisher von aussen zugeführte Natronlauge ersetzt wurde durch die aus dem vorangegangenen Versuch zurückbehaltene wässrige Phase.

Auch hier war eine Absetzzeit von 15 Minuten ausreichend, die erste wässrige Phase hatte eine niedrige 15 Alkalinität und die Harzeigenschaften waren (innerhalb einer Fehlergrenze von 1%) die gleichen wie oben.

Beispiel 16

Es wurde nach Beispiel 15 gearbeitet, wobei jedoch das 20 Novolak ersetzt wurde, durch die gleiche Menge an technischem Tetraphenoläthan (520 g; 10 Phenoläquivalente je kg). Die Harzeigenschaften waren (Genauigkeit 1%):

Epoxidäquivalentgewicht	172
25 verseifbares Chlor (Gew.-%)	0,05
phenolische Hydroxygruppen (mäq./100 g)	2

Auch in diesem Fall waren Absetzzeiten von 15 Minuten ausreichend und die erste wässrige Phase aus der Reihe hatte 30 eine niedrige Alkalität.

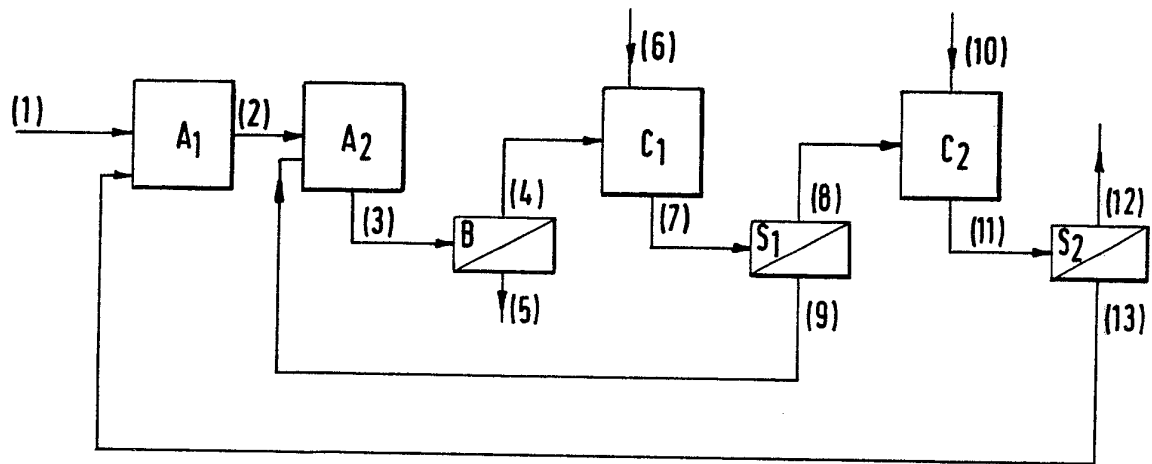


FIG. 1

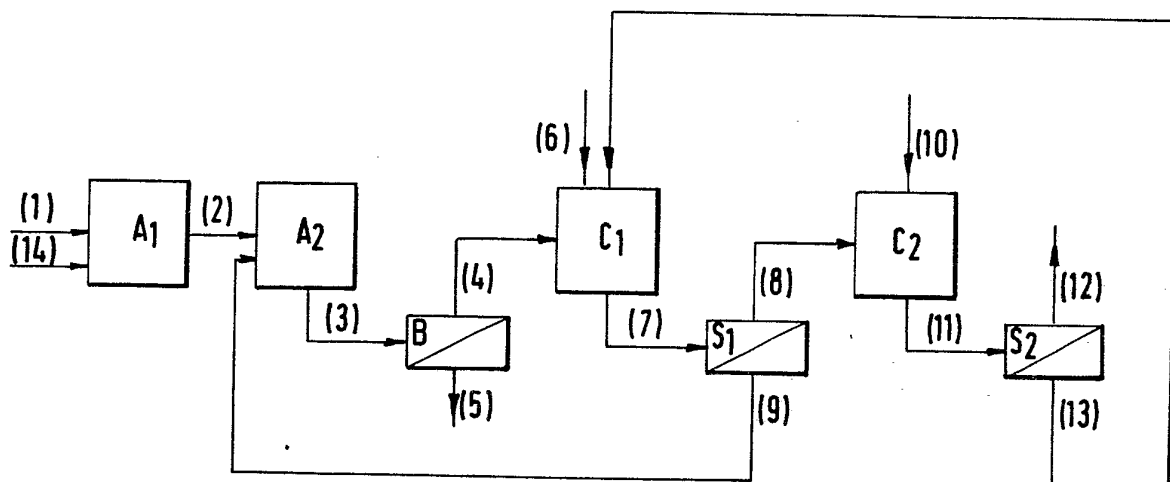


FIG. 2

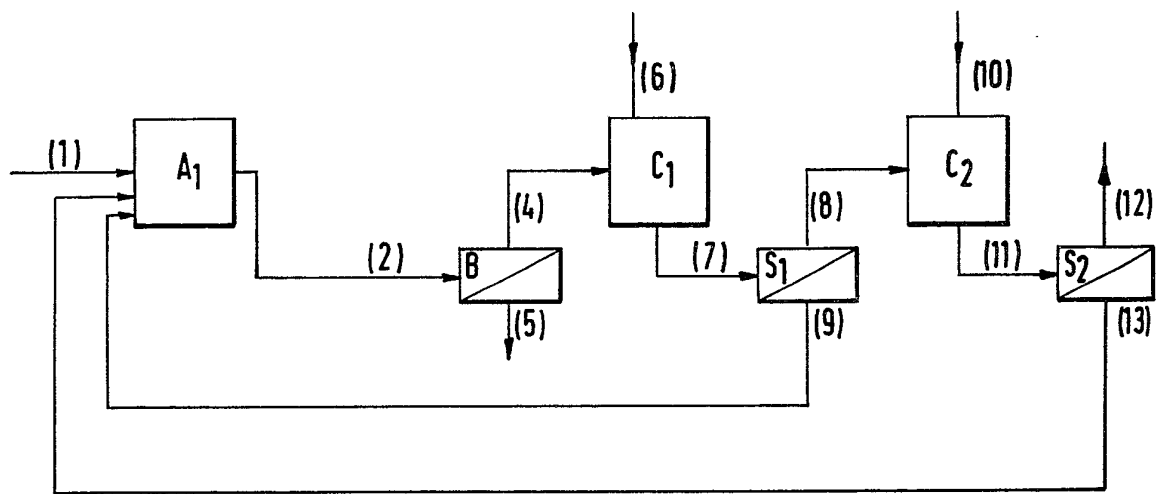


FIG. 3

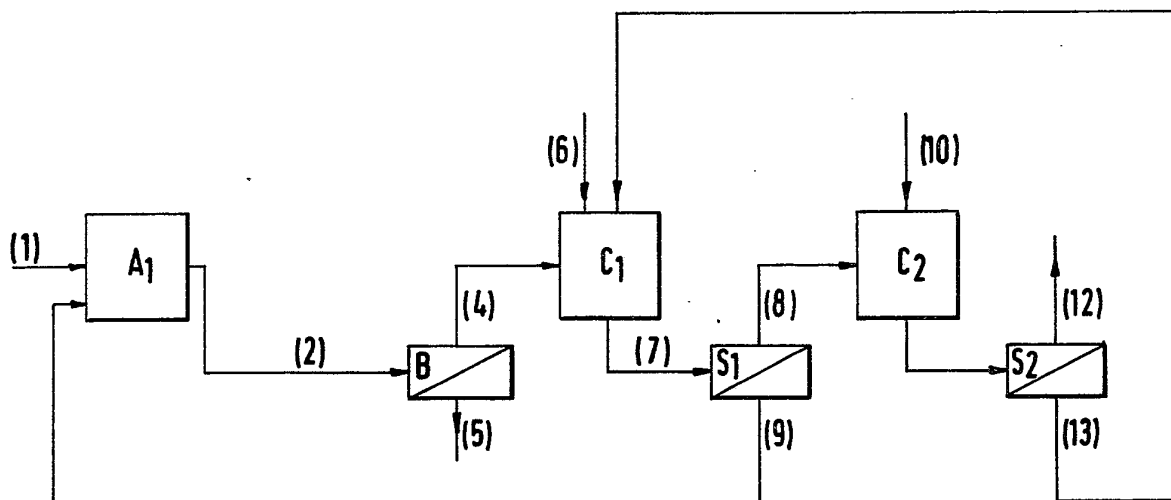


FIG. 4