



OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

80125

Opis patentowy
przedrukowano ze względu
na zauważone błędy

MKP C08g 30/04

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.06.1969 (P. 134485)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.04.1974

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1977

Int. Cl.²
C08G 59/04

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polski

Twórcy wynalazku: Zbigniew Brojer, Jerzy Sas, Andrzej Lisiecki,
Joanna Firkowska, Alfreda Rurańska

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

Sposób wytwarzania małowcząsteczkowych żywic epoksydowych

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania małowcząsteczkowych żywic epoksydowych z p,p'-dwyhydroksydwuftenylopropanu (dianu) i epichlorohydryny lub dwuchlorohydryny glicerynowej, które w temperaturze pokojowej stanowią 5 ciecz o dużej lepkości lub ciała stałe miękniejące w temperaturze poniżej 60°C.

Zyvice tego typu otrzymuje się w znany sposób przez kondensację dianu z epichlorohydryną w obecności wodnych roztworów alkaliów, a zwłaszcza 10 roztworów wodorotlenku sodowego, przy czym w celu otrzymania żywic stałych o temperaturze mięknięcia do 60°C wprowadza się do kondensacji 1,5—2,0 moli epichlorohydryny na 1 mol dianu, natomiast dla otrzymania żywic pół- 15 ciekłych i ciekłych w temperaturze pokojowej wprowadza się epichlorohydrynę w nadmiarze w ilości powyżej 2 moli na 1 mol dianu. Nieprereagowany nadmiar epichlorohydryny regeneruje się przez oddestylowanie jej z masy poreakcyjnej.

Znany jest szereg metod technologicznych kondensacji według których otrzymać można ciekłe, małowcząsteczkowe żyvice o wysokiej liczbie epoksydowej i małej zawartości organicznie związanego chloru, przy równoczesnym ograniczeniu 20 ubocznych reakcji rozkładu epichlorohydryny pod wpływem wodnych roztworów NaOH. Tak zwany „proces dwustopniowy” według opisu patentowego amerykańskiego Nr 2 456 408 polega na do-

2 zowaniu wodnego roztworu NaOH w dwu porcjach: pierwszej — na początku kondensacji i drugiej — po odpędzeniu nadmiaru epichlorohydryny. W tak zwanym procesie „azeotropowym” według opisu patentowego amerykańskiego Nr 2 995 583 dozuje się do środowiska reakcji wodny 5 roztwór NaOH o stężeniu 30—50% przy równoczesnym odpędzaniu wody, wprowadzanej z NaOH i utworzonej w reakcji, w postaci heteroazeotropu z epichlorohydryną. Dla ograniczenia ubocznych reakcji hydrolitycznych stosuje się również według opisu patentowego belgijskiego Nr 621 766, 10 wprowadzanie do kondensacji stałego, bezwodnego NaOH w kilku porcjach lub zastąpienie części, bądź całej ilości wody alkoholem.

W produkcji przemysłowej żywic małowcząsteczkowych trudnym zagadnieniem technologicznym jest wyodrębnienie żywicy z masy poreakcyjnej w stanie czystym. Dla żywic stosowanych do celów elektroizolacyjnych, szczególnie istotne 15 znaczenie ma dokładne oczyszczenie ich od ulegających jonizacji związków nieorganicznych: NaOH i NaCl.

W znanych sposobach NaOH usuwa się z masy poreakcyjnej przez neutralizację kwasami mineralnymi lub organicznymi, bądź przez 25 mywanie tych nieorganicznych związków z masy żywicznej gorącą wodą. Bardziej uciążliwe jest usuwanie NaCl.

30 Znane są dwa podstawowe sposoby oczyszczania

nia surowych żywic małowcząsteczkowych od NaCl.

Pierwszy z nich według opisu patentowego PRL Nr 33 260 polega na odmywaniu masy żywicznej gorącą wodą, bezpośrednio po kondensacji, lub po uprzednim zobojętnieniu NaOH, przy czym przemysłowe prowadzi się do zaniku reakcji na jon Cl. Sposób ten jest jednak bardzo uciążliwy ze względu na dużą lepkość masy żywicznej w warunkach przemysłowych, tworzenie się emulsji z wodą wymywającą oraz konieczność wielokrotnego powtarzania operacji dla dokładnego wypłukania NaCl, co powoduje duże straty żywicy. Dogodniejszy pod tym względem jest drugi znany sposób, polegający na usuwaniu NaCl z roztworu żywicy w rozpuszczalnikach organicznych. Do rozpuszczania surowej żywicy stosuje się z reguły rozpuszczalniki nie mieszające się z wodą i tworzące z wodą heteroazeotrop. Najczęściej stosowane są węglowodory aromatyczne, a zwłaszcza toluen. W skali technicznej stosowane są dwa sposoby oczyszczania rozpuszczalnikowego. W pierwszym z nich surową żywicę po kondensacji i zobojętnieniu ekstrahuje się toluenem, oddziela fazy reakcyjne, a następnie roztwór żywicy kilkakrotnie przemycza gorącą wodą w mieszalniku-rozdzielaczu do zaniku reakcji na jon Cl. Po oddzieleniu wody z ostatniego przemycia roztwór poddaje się destylacji, przy czym w pierwszej fazie odpędza się wodę w postaci heteroazeotropu z toluenem, a następnie oddestylowuje się suchy toluen, stopniowo podwyższając temperaturę i obniżając ciśnienie. Niedogodnością tego sposobu są duże straty rozpuszczalnika i powstawanie dużych ilości nasyconych rozpuszczalnikiem wód odpadkowych, co komplikuje gospodarkę ściekami.

W drugim, uproszczonym sposobie, według opisu patentowego czeskiego Nr 111 575, eliminuje się odmywanie roztworu żywicy wodą, a NaCl wytrąca się z bezwodnego roztworu otrzymanego przez azeotropowe odwodnienie, odfiltruje, po czym odpędza się rozpuszczalnik z filtratu, jak w sposobie pierwszym. Oczyszczanie rozpuszczalnikowe w obu sposobach ma szereg poważnych niedogodności. Operowanie dużymi objętościami rozpuszczalnika czyni koniecznym: zwiększanie pojemności reaktorów, instalowanie dodatkowych aparatów do obiegu rozpuszczalnika, zwiększa zużycie energii w procesach destylacji i stwarza dodatkowe zagrożenie pożarowe, co w efekcie znacznie podwyższa koszty inwestycyjne i eksploatacyjne produkcji. Ponadto, trudne do usunięcia resztki rozpuszczalnika znajdujące się zwykle w produktach handlowych otrzymywanych tym sposobem znacznie pogarszają ich jakość, powodując pienienie się żywicy w operacjach przetwórczych, prowadzonych w wyższych temperaturach lub pod zmniejszonym ciśnieniem.

Okazało się, że małowcząsteczkowe żywice epoksydowe wytwarzać można z dianu i epichlorohydryny lub dwuchlorohydryny glicerynowej w postaci produktu o wysokim stopniu czystości, sposobem według wynalazku, przez filtrowanie surowej żywicy w podwyższonej temperaturze bez użycia rozpuszczalników, w typowych aparatach filtracyjnych — po uprzednim dokładnym zobojętnieniu i odwodnieniu surowej żywicy, przy

czym wszystkie te operacje łącznie stanowią istotę wynalazku. Sposobem według wynalazku wytwarzać można żywice epoksydowe ciekłe lub stałe o temperaturze mięknięcia do 60°C. Użyte żywice są prawie bezbarwne, wolne od zanieczyszczeń mechanicznych i związków nierozpuszczalnych w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych. Zawartość chlorku sodowego jest w nich mniejsza niż uzyskiwana znanymi sposobami.

Sposób według wynalazku pozbawiony jest niedogodności technologicznych, typowych dla rozpuszczalnikowego sposobu wyodrębniania małowcząsteczkowych żywic epoksydowych, powszechnie stosowanego w produkcji i jest od niego tańszy. Otrzymane żywice nie zawierają nawet śladów rozpuszczalnika, a przez to podnosi się ich jakość.

W sposobie według wynalazku kondensację prowadzi się przy jednostopniowym lub dwustopniowym dodawaniu NaOH, przy wprowadzaniu ługu (wodorotlenku) w stanie stałym lub w roztworach, bądź też z zastosowaniem azeotropowego odpędzania wody w czasie kondensacji. Po zakończeniu procesu kondensacji i uprzednim odpędzeniu nadmiaru epichlorohydryny mieszanie zobojętnia się dokładnie za pomocą kwasu organicznego lub mieszaniny jego z mocnym kwasem mineralnym, a zwłaszcza rozcieńczonego kwasu solnego, z kwasem organicznym, a zwłaszcza kwasem octowym. Operację zobojętniania wykonać można bezpośrednio po zakończeniu kondensacji lub po oddzieleniu ługów reakcyjnych.

W celu całkowitego związania NaOH w całej masie reakcyjnej, pod koniec zobojętniania, przy intensywnym mieszaniu, podnosi się temperaturę masy do 75-105°C, a najkorzystniej do 90-100°C. Ze zobojętnionej masy usuwa się całkowicie wodę i inne lotne zanieczyszczenia, a zwłaszcza ewentualnie, resztki epichlorohydryny, przez oddestylowanie ich pod zmniejszonym ciśnieniem. Wstępne usunięcie fazy wodnej przeprowadzić można w sposób mechaniczny za pomocą wirówki separacyjnej. Wytrącony chlorek sodowy, po całkowitym usunięciu wody z żywicy w procesie destylacji, oddziela się wraz z innymi nierozpuszczalnymi zanieczyszczeniami przez filtrację w podwyższonej temperaturze, w której żywice mają dostatecznie małą lepkość i dają się względnie łatwo filtrować. Żywice ciekłe w temperaturze pokojowej filtrować można łatwo za pomocą wirówek filtracyjnych lub sedymentacyjnych, które mają dużą wydajność pracy lub przy użyciu nuczy próżniowych bądź też pras filtracyjnych w temperaturach 80-100°C. Nie jest konieczne stosowanie specjalnych aparatów filtracyjnych z obudową grzejną. Wystarczy nałożenie izolacji cieplnej. Żywice stałe o temperaturze mięknięcia do 60°C najkorzystniej jest filtrować na nuczach próżniowych lub w filtrach ciśnieniowych przy ciśnieniach 1-2 atm i temperaturach 90-120°C. Do filtracji można stosować zwykłe tkaniny filtracyjne lub z dodatkową warstwą filtrującą utworzoną z nierozpuszczalnego materiału sypkiego, a zwłaszcza przesianego piasku lub materiału włóknistego, a zwłaszcza włókien azbesto-

5

wych. Warstwę tę usuwać można wraz z osadem NaCl w sposób periodyczny lub ciągle. Na warstwie drobnego osadu NaCl odfiltrują się z żywicy wszystkie nierozpuszczalne substancje pochodzące z zanieczyszczeń surowców i aparatury. Przefiltrowana żywica jest już produktem gotowym i nie wymaga dodatkowego oczyszczania.

Przykład 1. W 15 litrowym reaktorze szklanym ogrzewanym elektrycznie i wyposażonym w mieszadło z napędem mechanicznym, termometr, zbiornik dozujący oraz nasadkę do azeotropowej destylacji, umieszcza się 2280 g dianu (10 moli) oraz 7400 g (80 moli) epichlorohydryny. Reagenty podgrzewa się przy mieszaniu do temperatury 114°C, a następnie w ciągu około 6 godz. wprowadza się z dozownika 1680 g (21 moli) — 50% roztworu wodnego NaOH równocześnie oddestylowując w postaci heteroazeotropu z epichlorohydryną wodną wprowadzoną z ługiem i utworzoną w reakcji. Wodę oddziela się w zbiorniku pod nasadką azeotropową jako warstwę górną, a oddzielną fazę epichlorohydryny zawraca się przelewem do reaktora. Po wprowadzeniu całości ługu mieszaninę poreakcyjną schładza się do 70°C i zobojętnia za pomocą 140 g — 5% HCl i 15 g — 20% kwasu octowego do pH = 7. Następnie nasadkę azeotropową zamienia się na chłodnicę i oddestylowuje się całkowicie nadmiar epichlorohydryny pod zmniejszonym ciśnieniem doprowadzając pod koniec destylacji temperaturę w reaktorze do temperatury 130°C przy ciśnieniu 100 mm słupa Hg. Surową żywicę filtruje się w temperaturze 90°C w wirówce koszonej przez 2 warstwy gęstej tkaniny bawełnianej. Otrzymuje się 3100 g ciekłej klarownej żywicy o liczbie epoksydowej 0,52 g równoważnika (100 g, lepkości 22000 cP w 25°C i zawartości jonowego chloru 0,001%.

Przykład 2. W reaktorze o pojemności 150 l umieszcza się 22,8 kG dianu i 74,0 kG epichlorohydryny. Mieszaninę ogrzewa się do 70°C i w tej temperaturze, przy ciągłym mieszaniu, wprowadza się z dozownika w ciągu 2 godz. 16,0 kG 30%-owego wodnego roztworu wodorotlenku sodowego. Następnie pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowuje się nadmiar epichlorohydryny po czym masę reakcyjną ogrzewa się do 75°C, wprowadza z dozownika drugą porcję 16,0 kG 30%-owego NaOH oraz 15 kG wody i kontynuuje się kondensację przez 2 godz. w temperaturze 75°C przy stałym mieszaniu; zatrzymuje się mieszadło i pozostawia mieszaninę poreakcyjną do odstania się. Dolną warstwę ługów poreakcyjnych usuwa się, a warstwę żywiczną wypuszcza się do aparatu z szybkoobrotowym mieszadłem propelowym, w którym zobojętnia się ją 0,5%-owym kwasem octowym. Zobojętnioną emulsję rozdziela się w wirówce separacyjnej o działaniu ciągłym w temperaturze 50—60°C. Oddzielną fazę żywiczną zawierającą 2% wody przenosi się do wyparkli i oddestylowuje się resztki wody doprowadzając pod koniec destylacji temperaturę do 140°C przy ciśnieniu 100 mm słupa Hg. Odwodnioną surową żywicę wypuszcza się w temperaturze 90—100°C na bębnową wirówkę filtracyjną wyposażoną bawełnianą tkaniną filtracyjną, na której

6

oddzielona zostaje z żywicy sól oraz inne zanieczyszczenia stałe. Otrzymuje się 31,8 kg żywicy o liczbie epoksydowej 0,515 g równoważników (100 g lepkości 23000 cP w 25°C i zawartości jonowego chloru 0,002%.

Przykład 3. Do kolby szklanej pojemności 1,5 l z mieszadłem i termometrem, wkraplaczem i chłodnicą zwrotną wlewa się 250 g (2,7 moli) epichlorohydryny i wsypuje 228 g (1 mol/dianu. Reagenty podgrzewa się na łaźni do 80°C w ciągu 2 godz. wkrapla się przy mieszaniu 220 g (1,8 mola) — 30% NaOH. Następnie oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem nadmiar epichlorohydryny i wprowadza się drugą porcję 90 g — 30% NaOH oraz 200 g wody i prowadzi kondensację przez dalsze 1,5 godz. w temperaturze 70°C. Mieszaninę poreakcyjną zobojętnia się mieszaniną 20% kw. octowego i 10% HCl do pH = 7. Ze zobojętnionej masy poreakcyjnej oddestylowuje się całkowicie wodę pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie odwodnioną żywicę filtruje się w laboratoryjnej wirówce koszonej przez warstwę flaneli w temperaturze 100—110°C. Otrzymuje się 270 g klarownej lepkiej żywicy o liczbie epoksydowej 0,44 g równoważników (100 g) i zawartości jonowego chloru 0,0009%.

Przykład 4. W 15-litrowym reaktorze szklanym jak w przykładzie 1 (zamiast nasadki azeotropowej — chłodnica zwrotna) umieszcza się 2280 g dianu i 1460 g epichlorohydryny, mieszaninę podgrzewa się do temperatury 80°C i przy stałym mieszaniu wprowadza się w ciągu 2 godz. 6800 g — 10% NaOH. Po wprowadzeniu ługu kondensację kontynuuje się przez dalsze 60 min. w temperaturze 95°C, a następnie masę zobojętnia się 10% HCl do pH = 7. Zobojętnioną mieszaninę podgrzewa się do 98°C i po odstaniu oddziela się ługi poreakcyjne. Następnie z żywicy oddestylowuje się całkowicie wodę w temperaturze 130°C pod ciśnieniem 70 mm słupa Hg. Surową żywicę oczyszcza się w filtrze ciśnieniowym z płaszczem grzejnym przy temperaturze filtracji 130°C i ciśnieniu azotu 0,5 atm. Żywicę filtruje się przez dwie warstwy gęstej tkaniny szklanej. Po ochłodzeniu na tacy do temperatury pokojowej otrzymuje się 2820 g stałej klarownej żywicy o liczbie epoksydowej 0,250 g równoważnika (100 g zawartości jonowego chloru 0,002% i zawartości organicznie związanego chloru 0,1%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania małowiskotowych żywic epoksydowych, które w temperaturze pokojowej są lepкими cieczami lub ciałami stałymi o temperaturze mięknienia poniżej 60°C, przez polikondensację p,p'-dwydroksydwufenylopropanu (dianu) z dwuchlorohydryną glicerynową lub epichlorohydryną w obecności alkaliów, a zwłaszcza wodorotlenku sodowego wprowadzanego do reakcji w stanie stałym lub w roztworze, **znamienny tym**, że surową żywicę otrzymaną w postaci niejednorodnej masy poreakcyjnej dokładnie zobojętnia się kwasem organicznym, najlepiej roz-

7

cieńczonym kwasem octowym, lub jego mieszaniną z mocnym kwasem mineralnym, a zwłaszcza rozcieńczonego kwasu solnego z kwasem octowym, doprowadzając pod koniec zubożenia temperaturę masy do 75—105°C, a najkorzystniej do 90—100°C przy intensywnym mieszaniu pozabawia się wody i innych lotnych zanieczyszczeń przez oddestylowanie ich w podwyższonej temperaturze i pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie oczyszcza od chlorku sodowego i innych stałych nierozpuszczalnych zanieczyszczeń przez filtrowa-

8

nie żywicy w podwyższonej temperaturze, bez użycia rozpuszczalników.

2. Sposób według zastrzeżenia 1, znamienny tym, że oddzielanie wytrąconego NaCl i innych stałych zanieczyszczeń, po całkowitym odwodnieniu żywicy na drodze destylacji, przeprowadza się, w zależności od konsystencji żywicy, przez filtrowanie pod zwiększonym ciśnieniem lub zmniejszonym ciśnieniem, bądź też przez odwirowanie za pomocą wirówki filtracyjnej lub sedymentacyjnej, w temperaturze 80—150°C, a najkorzystniej w temperaturach 95—135°.

