



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 223 456 A1

4(51) C 08 G 59/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 G / 259 459 6

(22) 18.01.84

(44) 12.06.85

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 3, DD

(72) Born, Erwin, Dr. Dipl.-Chem.; Schillgalies, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.; Bürger, Wolfgang, Dipl.-Ing.; Wolff, Manfred, Dipl.-Ing.; Raddatz, Joachim, Dipl.-Chem.; Rädler, Klaus-Peter, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Epoxidharzen mit niedrigem Chlorgehalt

(57) Verfahren zur Herstellung von Epoxidharzen mit niedrigem Chlorgehalt. Diese dienen zur Herstellung von Harzsystemen definierter Reaktivität, die Endprodukte hoher Vernetzungsdichte ergeben. Zur Herstellung dieser Harze wird nach der Kondensation das Abdestillieren des Epichlorhydrins in Gegenwart von Alkalikarbonaten bzw. -hydrogenkarbonaten bei Temperaturen bis zu 453 K und Vakua von 5 bis 100 Torr vorgenommen.

VEB Leuna-Werke
Walter Ulbricht

Leuna, den

LP 83165

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Epoxidharzen mit niedrigem Chlorgehalt

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Epoxidharzen mit niedrigem Chlorgehalt, die zur Herstellung von Harzsystemen definierter Reaktivität verwendet werden können, und dabei Endprodukte hoher Vernetzungsdichte ergeben.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Herstellung von Epoxidharzen mit niedrigem Chlorgehalt sind zahlreiche Verfahren bekannt.

So wird beispielsweise die Umsetzung mehrwertiger Phenole mit Epichlorhydrin in zwei Stufen durchgeführt, wobei in der zweiten Stufe in Abwesenheit von Epichlorhydrin unter Verwendung von zumeist wäßrigen Lösungen von Alkalihydroxiden bei aceotropem Entfernen des Wassers die Dehydrohalogenierung erfolgt (CS-PS 105 716 und 105 800, US-PS 33 09 384). Eine analoge Verfahrensweise wird auch in den JP-PS 57-133 116 und 58-24 578

beschrieben.

Die Umsetzung mit wäßrigen Alkalien niederer Konzentration, beispielsweise mit 10 bis 23 Masse-%iger wäßriger Natriumhydroxidlösung, wird in den DE-OS 24 07 092 und HU-PS 1 54 181 vorgeschlagen.

Nachteilig hierbei ist das Entstehen höhermolekularer und Verseifungsprodukte, die sich beispielsweise nachteilig auf die Vernetzungsdichte des gehärteten Harzes auswirken und damit dessen Anwendbarkeit einschränken.

Ein weiterer Nachteil der bekannten Verfahren ist die Neigung zum Bilden relativ stabiler Emulsionen beispielsweise beim Aufnehmen der Reaktionsprodukte in inerten organischen Lösungsmitteln wie Toluol, Xylen oder Methylethylketon.

Bei einem weiteren Verfahren unter Verwendung einer 0,2 bis 2,0 Masse-%igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung in Abwesenheit organischer Lösungsmittel werden Nebenreaktionen zwar weitestgehend vermieden, die Neigung zur Emulsionsbildung bei Aufarbeiten des Reaktionsgemisches unter Verwendung inerter Lösungsmittel besteht jedoch nach wie vor. Außerdem sind die erforderlichen relativ langen Reaktionszeiten als nachteilig anzusehen.

Zur Vermeidung von langen Reaktionszeiten, die insbesondere in organischen Lösungsmitteln wie Toluol auftreten, wurde die Verwendung von Onium-Tensiden als Katalysator vorgeschlagen (DE-OS 29 47 469). Auch hier wird die für die Durchführung des Verfahrens nachteilige Emulsionsbildung nicht ausgeschlossen. Da außerdem mit dem Einbau der Oniumverbindungen in das Reaktionsprodukt zu rechnen ist, sind bei der Anwendung der auf diesem Wege erhaltenen Produkte Reaktivitäts- und damit Verarbeitungsprobleme zu erwarten.

Weiterhin ist bekannt, zur Vermeidung dieser Nachteile die

Oniumverbindungen in Kombination mit einem aus einem Alkalisalz einer schwachen Säure und wäßriger Alkalihydroxidlösung bestehenden Puffersystem zu verwenden. Auch hier ist jedoch mit der Bildung von Emulsionen zu rechnen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Epoxidharzen mit niedrigem Chlorgehalt, bei dem das Auftreten von oft zu hohen Harzverlusten führenden Emulsionen ohne das Einführen zusätzlicher Verfahrensstufen vermieden wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Epoxidharzen mit niedrigem Chlorgehalt zur Herstellung von Harzsystemen definierter Reaktivität, die Endprodukte mit hoher Vernetzungsdichte ergeben, zu entwickeln.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren gelöst, bei dem die Herstellung durch Kondensation von Epihalohydrin mit Bisphenolen und/oder Novolaken im alkalischen Medium bei erhöhten Temperaturen unter gleichzeitigem Abtrennen des Reaktionswassers durch Aceotropdestillation mit Epihalohydrin, anschließendes Abtreiben des überschüssigen Epihalohydrins, Aufnehmen des Reaktionsgemisches in einem Lösungsmittel und dessen Aufarbeitung in bekannter Weise erfolgt, wobei erfindungsgemäß nach der Kondensation das Abtreiben des Epihalohydrins, vorzugsweise Epichlorhydrin, in Gegenwart von 2,0 bis 20,0 Masseteilen, vorzugsweise 8,0 bis 16,0 Masseteilen, bezogen auf 100 Masseteile Harz, eines Alkalikarbonates bzw. -hydrogenkarbonates, vorzugsweise Natriumkarbonat, die einzeln oder im Gemisch zugesetzt werden können, bei Temperaturen bis zu 453 K, vorzugsweise von 413 bis 438 K, und einem Vakuum von 5 bis 100 Torr, vorzugsweise 10 bis 50 Torr, erfolgt.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

114 Masseteile Bisphenol A werden in 465 Masseteilen Epichlorhydrin gelöst und in bekannter Weise mit 45 Masseteilen Natriumhydroxid in Form einer 48 Masse-%igen wäßrigen Lösung umgesetzt, wobei das Wasser azeotrop entfernt wird.

Nach beendeter Kondensation wird das Epichlorhydrin in Gegenwart von 16,8 Masseteilen Natriumhydrogenkarbonat bis zu einer Temperatur von 438 K und einem Vakuum von 10 Torr abdestilliert. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird danach in bekannter Weise aufgearbeitet.

Das so hergestellte Epoxidharz weist einen Chlorgehalt von 0,14 Masse-% auf.

Beispiel 2

Wie Beispiel 1 mit der Ausnahme, daß 21,2 Masseteile Natriumkarbonat verwendet werden.

Das Epoxidharz besitzt einen Chlorgehalt von 0,13 Masse-%.

Beispiel 3

Wie Beispiel 1 mit der Ausnahme, daß bis zu einer Temperatur von 430 K bei einem Vakuum von 15 Torr destilliert wird.

Der Chlorgehalt des Epoxidharzes beträgt 0,26 Masse-%.

Beispiel 4

102 Masseteile Phenolnovolak mit einer Molmasse von 350 werden in 465 Masseteilen Epichlorhydrin gelöst und in bekannter Weise mit 42,5 Masseteilen Natriumhydroxid in Form einer 48 Masse-%igen wäßrigen Lösung umgesetzt, wobei das Wasser azeotrop entfernt wird.

Nach beendeter Kondensation wird das Epichlorhydrin in Gegenwart von 8,9 Masseteilen Natriumhydrogenkarbonat bis zu einer Temperatur von 433 K und einem Vakuum von 30 Torr abdestilliert. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird danach in bekannter Weise aufgearbeitet.

Das erhaltene Epoxidharz weist einen Chlorgehalt von 0,12 Masse-% auf.

Beispiel 5

Wie Beispiel 4 mit der Ausnahme, daß 11,3 Masseteile Natriumkarbonat verwendet werden.

Das Epoxidharz besitzt einen Chlorgehalt von 0,14 Masse-%.

Vergleichsbeispiel

Wie Beispiel 4 mit der Ausnahme, daß ohne Natriumhydrogenkarbonat gearbeitet wird.

Der Chlorgehalt des Harzes beträgt 0,45 Masse-%.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Epoxidharzen mit niedrigem Chlorgehalt, die zur Herstellung von Harzsystemen mit definierter Reaktivität verwendet werden können und dabei Endprodukte hoher Vernetzungsdichte ergeben, durch Kondensation von Epihalohydrin mit Bisphenolen und/oder Novolaken im alkalischen Medium bei erhöhten Temperaturen unter gleichzeitigem Abtrennen des Reaktionswassers durch Aceotropdestillation mit Epihalohydrin, anschließendes Abtreiben des überschüssigen Epihalohydrins, Aufnehmen des Reaktionsgemisches in einem Lösungsmittel und dessen Aufarbeitung in bekannter Weise,

dadurch gekennzeichnet,

daß nach der Kondensation das Abtreiben des Epihalohydrins, vorzugsweise Epichlorhydrin, in Gegenwart von 2,0 bis 20,0 Masseteilen, bezogen auf 100 Masseteile Harz, eines Alkalikarbonates bzw. -hydrogenkarbonates, die einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden können, bei Temperaturen bis zu 453 K und einem Vakuum von 5 bis 100 Torr erfolgt.

2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Kondensation das Abtreiben des Epihalohydrins, vorzugsweise Epichlorhydrins, in Gegenwart von 8 bis 16 Masseteilen Natriumkarbonat oder Natriumhydrogenkarbonat bei Temperaturen von 413 bis 438 K und einem Vakuum von 10 bis 50 Torr erfolgt.