



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

201 829

(11) (B1)

(51) Int. Cl. C 08 G 59/04

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 14 10 78
(21) PV 6689-78

(40) Zveřejněno 31 03 80
(45) Vydáno 30 04 83

(75) DOBÁŠ IVAN ing. CSc., PARDUBICE
Autor vynálezu ROTREKL BEDŘICH ing., PARDUBICE
ŠEDIVÝ JAROSLAV ing., LITOMĚŘICE
MACKŮ VLADISLAV ing., ÚSTÍ NAD LABEM
STARÝ STANISLAV, PARDUBICE

MAKOVSKÝ LEOPOLD ing., PARDUBICE
LIDAŘÍK MILOSLAV ing. CSc., PARDUBICE
RUBEŠ MIROSLAV ing., CSc., PARDUBICE
HIREŠ JAROSLAV RNDr. CSc., PŘELOUČ
DVOŘÁK ADOLF ing., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic

1

Vynález se týká ekonomicky výhodného způsobu přípravy nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic s vysokým výtěžkem na epichlorhydrin za použití pevného hydroxidu sodného.

Nízkomolekulární epoxidové pryskyřice vznikají kondenzací epichlorhydrinu především s dvojnásobnými fenoly, nejčastěji s 4,4- dihydroxydifenylpropanem (dianem), v přítomnosti alkalických hydroxidů. Požadovaná kvalita nízkomolekulární pryskyřice se dosáhne v prostředí 3 až 6 násobného přebytku epichlorhydrinu. Přitom vedle hlavní reakce probíhá ještě řada reakcí vedlejších, které jednak snižují kvalitu výsledné epoxidové pryskyřice, jednak zvyšují spotřebu výchozích surovin, zvláště epichlorhydrinu. Tento se v alkalickém prostředí za přítomnosti vody v přímé závislosti na teplotě a reakční době hydrolyzuje a konečným produktem této hydrolyzy je glycerin a polyglyceriny. Vedlejší produkty, zvláště polymerní složky, se potom z pryskyřice obtížně odstraňují a jejich zbytky znehodnocují její kvalitu. Z těchto důvodů jsou neustále hledány optimální reakční podmínky, při nichž by byl průběh nežádoucích vedlejších reakcí potlačen na nejmenší možnou míru a tím dosaženo co nejvyššího využití epichlorhydrinu.

Při reakcích epichlorhydrinu s fenolickými hydroxylovými skupinami za přítomnosti alkalických hydroxidů dochází ke ztrátám epichlorhydrinu vedlejšími reakcemi až o více než 30 % teorie (Rogovina S. Z. aj.: Dan SSSR 217 (1974), č. 4, 892-995). Proto byly neustále zkoumány příčiny těchto ztrát z různých hledisek a za odlišných reakčních podmí-

nek. Výsledkem těchto výzkumů bylo zjištění, že ztráty epichlorhydrinu lze snížit na nejnížší míru, bude-li v reakční směsi co nejnižší obsah vody a co nejvyšší obsah hydroxidu sodného a bude-li doba styku epichlorhydrinu s vodnou alkálií co nejkratší. Splnění těchto požadavků při dodržení kvality nízkomolekulární pryskyřice je však obtížné. Vyžaduje často složité a důkladné technologické zařízení a technologie je náročná na dodržování technologických podmínek. Zčásti tyto požadavky splňují technologické postupy, kdy se do reakční směsi nepřidává nadbytečná voda, ale používá se pevný hydroxid sodný ve formě pelet, šupin, prášku, drceného nebo ve formě disperze v epichlorhydrinu nebo v inertním organickém rozpouštědle, zpravidla uhlovodíkovém podle čs. autorského osvědčení č. 179684 a 182563. Patří k nim rovněž postup, jehož podstata spočívá v tom, že spolu reagují při teplotě 50 až 80 °C po dobu 30 až 180 minut dvojmocný fenol s epichlorhydrinem za přítomnosti nepatrného množství vody a malého přídatku pelet hydroxidu sodného. Dále se teplota zvýší na 70 až 90 °C, přidají se postupně další dvě dávky pelet hydroxidu sodného v průběhu 90 až 180 minut. Vzniklý chlorid sodný se odstraní z reakční směsi rozpouštěním nebo odstředěním, z organické fáze se po promytí vodou odstraní nadbytečný epichlorhydrin oddestilováním a získaná epoxidová pryskyřice se přefiltruje. Výhodou tohoto postupu je jednoduchá technologie, kterou však není možné dosáhnout vysokých výtěžků na epichlorhydrin v důsledku ztrát způsobených alkalickou hydrolyzou epichlorhydrinu, zejména v konečném stadiu reakce, a v důsledku ztrát při promývání epichlorhydrinového roztoku pryskyřice vodou.

Nízkých ztrát epichlorhydrinu, a to asi 2 až 3 % z teoretické spotřeby, se v současné době dosahuje pouze postupy, při kterých se k reakční směsi přidává vodný roztok hydroxidu sodného v množství menším než 1 mol na každý ekvivalent fenolické hydroxylové skupiny a dehydrochlorace se dokončí v inertním rozpouštědle po odstranění epichlorhydrinu z reakční směsi (franc. pat. č. 2 050 099, pat. USA č. 3 331 730, pat. NSR č. 2 523 696, špan. pat. č. 413 086). S vodným, zpravidla 40 až 50% roztokem NaOH se však do reakční směsi dostává velké množství vody, kterou je nutno v průběhu syntézy odstraňovat azeotropickou destilací. Z důvodu dodržení optimální reakční teploty se tato destilace někdy provádí za sníženého tlaku. Nevýhodou uvedeného je značná náročnost na regulaci teploty reakční směsi i na aparaturní vybavení. Podobný technologický postup chrání také čs. patent č. 105 716, kde se pro kondenzaci dianu s epichlorhydrinem používá i vyšší množství hydroxidu než odpovídá ekvivalentnímu poměru k obsahu hydroxylových skupin dianu. Kromě toho je třeba udržovat při kondenzaci pH reakčního prostředí v rozmezí 7,5 až 8. Tento postup je nevýhodný nejen z hlediska nároků na výrobní aparaturu, ale i z hlediska energetického a z hlediska dodržování reakčních podmínek, jmenovitě pH.

Značnou část uvedených nedostatků odstraňuje předložený vynález, který se týká způsobu přípravy nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic reakcí vícemocných fenolů, zejména bisfenolů a fenolických novolaků, popřípadě halogenovaných, s epichlorhydrinem, dehydrochlorací vzniklých chlorhydrinéterů nejdříve přidavkem 0,65 až 1,0 molu alkalického hydroxidu na každý ekvivalent hydroxylové skupiny a po oddestilování těkavých podílů a nezreagovaného epichlorhydrinu ještě přidavkem 0,04 až 0,5 molu alkalického hydroxidu na

každý ekvivalent hydroxylové skupiny v prostředí organických, s výhodou aromatických rozpouštědel, dále odstraněním alkalického chloridu, promytím produktu vodou a oddestilováním zbytků rozpouštědel. Podstata vynálezu spočívá v tom, že v první fázi dehydrochlorace s použije pevný alkalický hydroxid v podobě pelet, čítek, šupin, drti, prášku nebo disperze v kapalných uhlovodících, éterech, ketonech a/nebo v epichlorhydrinu a druhá, konečná fáze dehydrochlorace se provede v prostředí obsahujícím na každý ekvivalent fenolické hydroxylové skupiny 0,25 až 2 moly vody.

Reakci epichlorhydrinu s fenolickými hydroxylovými skupinami v přítomnosti alkalických hydroxidů a vody je možno rozdělit na tři fáze. V první fázi probíhá převážně adice, která není provázena spotřebou alkalického hydroxidu, zatímco dehydrochlorační reakce probíhá jen v nepatrné míře. Po nahromadění chlorhydrinéteru začne ve druhé fázi vedle adiční reakce probíhat také dehydrochlorace chlorhydrinéterů. Třetí fáze je charakterizována dobíháním reakce dehydrochlorační, zatímco adice je prakticky skončena. Ve druhé a třetí fázi stoupá spotřeba alkalického hydroxidu, tvoří se voda a alkalický chlorid. Souběh adice a dehydrochlorace, který je z hlediska kvality a nízké molekulové hmotnosti epoxidové pryskyřice nežádoucí, je větší ve druhé fázi. V této fázi nelze ještě odstranit nadbytečný epichlorhydrin, takže při použití vodných roztoků alkalického hydroxidu dochází k nadměrnému zvýšení obsahu vody v reakční směsi a tím i k zvýšení ztrát epichlorhydrinu v důsledku hydrolytických reakcí. Azeotropní oddestilování vody, které je nutné v daném případě provádět, komplikuje výrobu. Za atmosférického tlaku je nutno tuto destilaci provádět při teplotách okolo 100 °C, což má za následek zvýšenou tvorbu vyšších gelovitých polymerů. Udržování nižších teplot vyžaduje práci za sníženého tlaku.

Podle tohoto vynálezu se pracuje v první a druhé fázi s pevným alkalickým hydroxidem nebo s kapalnou disperzí pevného alkalického hydroxidu v organickém rozpouštědle nebo epichlorhydrinu. Tím je zajištěn minimální obsah vody v systému, dosaženo vysokého stupně adice, aniž by ve větší míře docházelo k hydrolyze epichlorhydrinu. Ukončení dehydrochlorační reakce se potom dosáhne ve třetí fázi syntézy tím způsobem, že se volný epichlorhydrin vydestiluje, pryskyřice se naředí organickým rozpouštědlem a dehydrochloruje se alkalickým hydroxidem za přítomnosti vody. Takto provedená závěrečná fáze syntézy zaručuje dokonalejší odstranění organicky vázaného chlóru z epoxidové pryskyřice při minimálních ztrátách epichlorhydrinu. Celkovým efektem postupu je především nízká spotřeba epichlorhydrinu a vysoká kvalita a čistota produktu.

Podle uvedeného postupu přípravy nízkomolekulární epoxidové pryskyřice se za stálého míchání podrobí reakci při teplotě 50 až 70 °C směs obsahující na každý ekvivalent vícemocného fenolu 5 až 12 molů epichlorhydrinu, 0,3 až 0,8 molů vody a 0,1 až 0,5 molu pevného hydroxidu sodného po dobu 30 až 120 minut. Potom se přidá 0,3 až 0,7 molů pevného hydroxidu sodného a směs se při téže teplotě míchá 10 až 50 minut. V této fázi již probíhá do značné míry i dehydrochlorace, při níž vzniká vedle chloridu sodného i reakční voda. Nakonec se přidá zbytek pelet hydroxidu sodného i reakční voda. Nakonec se přidá zbytek pelet hydroxidu sodného, doplňující jeho celkové množství na 0,65 až 1,0 molu na každý ekvivalent fenolické hydroxylové skupiny.

Použije-li se k reakci disperze NaOH v epichlorhydrinu nebo v organickém rozpouštědle, pracuje se tím způsobem, že se k reakční směsi obsahující na každý ekvivalent vícemocného fenolu 3 až 6 molů epichlorhydrinu a 0,3 až 0,8 molů vody přidá při teplotě 50 až 70 °C za stálého míchání v jedné dávce nebo postupně během 120 minut disperze obsahující 0,1 až 0,3 molu NaOH. Potom se během 90 až 120 minut postupně přidá tolik disperze, aby celkové množství NaOH činilo 0,65 až 1,0 molu na jeden ekvivalent fenolické hydroxylové skupiny.

Po skončení reakce se teplota zvyšuje za současného oddestilování směsi vody a epichlorhydrinu až na 120 °C. Oddestilování těkavých podílů se dokončí při tlaku 1,3 až 2 kPa při teplotě 160 °C. Nejvýhodnější je provádět toto oddestilování na vakuové filmové odparce. Ke směsi epoxidové pryskyřice a chloridu sodného se potom přidá přibližně stejné hmotové množství toluenu nebo xyleny a 0,25 až 2 moly vody na 1 mol epoxidové pryskyřice. Při teplotě 50 až 70 °C se potom během 10 až 40 minut přidá zbytek hydroxidu sodného, doplňujícího jeho celkové množství na 1 až 1,5 molu na 1 ekvivalent fenolické hydroxylové skupiny. Potom se za míchání při teplotě 60 až 90 °C dehydrochlorace dokončí během 30 až 90 minut. Chlorid sodný se potom odstraní z reakční směsi odstředěním a epoxidová pryskyřice se promývá a izoluje známým způsobem.

Uvedený postup přípravy nízkomolekulární epoxidové pryskyřice snižuje ztráty epichlorhydrinu na nejnižší míru, a to jednak proto, že v první fázi přípravy se pro kondenzaci s dianem použije nižší, nejvýše ekvivalentní množství epichlorhydrinu, čímž se maximálně omezí průběh vedlejších reakcí vedoucích k tvorbě vyšemolekulárních produktů, a jednak proto, že v důsledku použití hydroxidu bezvodého dochází k alkalické hydrolyze a tedy ztrátám epichlorhydrinu pouze vlivem reakční vody, tzn. v daleko menší míře, než je tomu při použití vodného roztoku hydroxidu. Přídavek vody do roztoku pryskyřice až ve druhé fázi přípravy, tj. před druhou dehydrochlorací, způsobuje rovněž potlačení vedlejších polymeračních reakcí, a proto další zvýšení výtěžků, který dosahuje až 98 %, počítáno na epichlorhydrin. Předložený postup není omezen ani z hlediska udržování určitého pH reakčního prostředí. Jeho další výhodou je menší energetická i aparaturní náročnost, vzhledem k tomu, že není třeba odstraňovat vodu azeotropickou destilací během výrobního procesu. Získané epoxidové pryskyřice jsou čiré, světle žluté barvy a vyznačují se nízkým obsahem organicky vázaného chloru (0,05 až 0,2 hmot %), vysokým obsahem epoxidových skupin (až 0,55 epoxyequivalentů na 100 g pryskyřice) a dobrou život-

ností při vytvrzování ftalanhydridem.

Předmět vynálezu je dále doložen příklady provedení, které však jeho rozsah nijak neomezuji.

Příklad 1

Do reaktoru opatřeného míchadlem a zpětným chladičem se vnese za míchání 60 molů epichlorhydrinu o koncentraci 98,7 % hmot., 10 molů dianu a obsah se vyhřívá na teplotu 60 °C. Poté se přidá 3,115 molu hydroxidu sodného ve formě pelet nebo šupin o průměru 5 až 8 mm. Po 90 minutách míchání se přidá 7 molů téhož hydroxidu sodného a teplota se zvýší na 65 °C. Po 30 minutách se přidá dalších 9,4 molu hydroxidu sodného a teplota se udržuje za stálého míchání při 65 °C ještě 60 minut. Potom se teplota postupně zvyšuje a započne se s oddestilováním nadbytku epichlorhydrinu do 120 °C za normálního tlaku a dále do 160 °C za vakua při tlaku 1,3 až 2 kPa.

Po oddestilování epichlorhydrinu se přidá 36,6 molu toluenu, 2,7 molu hydroxidu sodného, 8 molů vody a při teplotě 70 °C se směs míchá po dobu 30 minut. Potom se odfiltruje chlorid sodný a promyje se 16,3 molu toluenu, který se přidá k hlavnímu podílu filtrátu. Toluenný roztok pryskyřice se dvakrát promyje 102 moly vody při teplotě 70 °C po dobu 10 minut. Zbytků vody a toluenu se epoxidová pryskyřice zbaví destilací zpočátku za normálního tlaku a nakonec za tlaku 1,3 až 2 kPa do teploty 160 °C.

Takto připravená epoxidová pryskyřice je světle žluté barvy, čirá, obsahuje 0,22 % hmot. organicky vázaného chloru, 0,540 epoxyequivalentu/100 g a má životnost při 140 °C s ftalanhydridem 270 minut. Výtěžek epoxidové pryskyřice, vztaženo na epichlorhydrin, je 96,5 %. Ze ztrát epichlorhydrinu v celkové výši 3,5 % hmot. výchozího množství připadá ca 1 % na odplyn do vývěvy, zbytek tvoří ztráty způsobené alkalickou hydrolyzou.

Příklad 2

Do reaktoru opatřeného míchadlem a zpětným chladičem se vnese 60 molů epichlorhydrinu o koncentraci 98,5 % hmot., 10 molů dianu a obsah se za míchání vyhřeje na teplotu 60 °C. Potom se rovnoměrně po dobu 120 minut přidává 0,4 kg 40%ní disperze hydroxidu sodného v epichlorhydrinu. Po skončení dávkování se reakční směs 15 minut míchá a potom se podrobí dehydrochloraci postupným přidáváním 1,4 kg disperze během 90 minut. Potom se na 10 minut zvýší teplota na 70 °C a dále se reakční směs vyhřívá k varu a oddestiluje se směs epichlorhydrinu a vody a později suchý epichlorhydrin do bodu varu reakční směsi 120 °C. Posledních zbytků těkavých látek se reakční směs zbaví destilací do teploty 160 °C za sníženého tlaku 1,3 až 2 kPa. K reakční směsi se přidá 37 molů toluenu, 12 molů vody a při teplotě 70 °C se během 30 minut nadávkuje 3 moly hydroxidu sodného. Potom se směs vyhřeje na 90 °C a za stálého míchání se teplota udržuje 60 minut. Poté se zbaví reakční směs chloridu sodného odstředěním a promyje se toluenem. Toluenný roztok pryskyřice se promyje dvakrát 110 moly vody. Po oddestilování toluenu se produkt zfiltruje.

Získaná epoxidová pryskyřice je světležluté barvy, čirá, obsahuje 0,20 % hmot. organicky vázaného chloru a 0,535 epoxyequivalentu/100 g. Výtěžek epoxidové pryskyřice vztaže-

ný na epichlorhydrin je 97 % teorie.

Ztráty představují 3 % hmot. násady epichlorhydrinu a jsou způsobeny jednak alkalickou hydrolýzou (ca 2 % hmot.) a jednak odplynem do vývěvy při destilaci za sníženého tlaku (ca 1 % hmot.).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic reakcí fenolů, zejména bisfenolu a fenolických novolaků, popřípadě halogenovaných s epichlorhydrinem, dehydrochlorací vzniklých chlorhydrinátů nejdříve přidavkem 0,65 až 1,0 molu alkalického hydroxidu na každý ekvivalent fenolické hydroxylové skupiny a po oddestilování těkavých podílů a nezreagovaného epichlorhydrinu ještě 0,04 až 0,5 molu alkalického hydroxidu na každý ekvivalent fenolické hydroxylové skupiny v prostředí organických rozpouštědel, dále odstraněním alkalického chloridu promytím produktu vodou a oddestilováním organických rozpouštědel a zbytků vody, vyznačený tím, že pro první fázi dehydrochlorace se použije pevný alkalický hydroxid ve formě pelet, čoček, šupin, drti, prášku nebo disperze v kapalných uhlovodících, éterech, ketonech a/nebo v epichlorhydrinu a druhá, konečná fáze dehydrochlorace se provede v prostředí obsahujícím na každý ekvivalent fenolické hydroxylové skupiny 0,25 až 2 moly vody.

O P R A V A

nopisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 201 829

Int. Cl.³ C 08 G 59/04

V popisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 201 829 strana 5,
příklad 2 , řádek 12 byla vypuštěna věta.

Správně: Chlorid sodný se promyje toluenem.

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY