

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

# PATENTSCHRIFT



## Ausschliessungspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes  
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

201 602

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) C 08 G 59/68

C 08 G 59/06

## AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) AP C 08 G/ 2327 796  
(31) 80/18563

(22) 25.08.81  
(32) 27.08.80

(44) 27.07.83  
(33) FR

(71) siehe (73)  
(72) LOCATELLI, JEAN-LOUIS; SOULA, GÉRARD; FR;  
(73) RHÔNE POULENC INDUSTRIES; PARIS, FR  
(74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

## (54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GLYCIDYL POLY AETHERN VON POLYPHENOLEN

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Glycidylpolyäthern von Polyphenolen, ausgehend von Alkalialsalzen von Polyphenolen und 1-Halo-2,3-epoxyalkanen. Das Verfahren ist gekennzeichnet durch die Anwesenheit eines Trägerkatalysators, der durch einen organischen, vernetzten Polymerträger und durch eine Mehrzahl von funktionellen Gruppen (aktiven Gruppen des Katalysators) gebildet wird, die auf dem genannten Träger verankert sind und die allgemeine Formel I haben. Das Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung von Epoxyharzen, ausgehend von Dinatriumsalzen des Bisphenol-A und Epichlorhydrin. Formel I

232779 6

Berlin, den 14.1.1982

AP C 08 G/232 779/6

(59 662/11)

Verfahren zur Herstellung von Glycidylpolyäthern von Polyphenolen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Glycidylpolyäthern von Polyphenolen, ausgehend von Alkalosalzen von Polyphenolen und 1-Halo-2,3-epoxy-alkanen.

Diese Äther werden üblicherweise durch den Ausdruck "Epoxyharze" gekennzeichnet. Diese Harze bilden eine Produktklasse, die durch die Anwesenheit von Oxyranringen - C - C -,



gekennzeichnet ist, die nach einer Vernetzung zu Systemen führen, deren Eigenschaften in verschiedener Hinsicht bemerkenswert sind. Dies hat in großem Umfang zu der Entwicklung dieses Harztypes auf zahlreichen Anwendungsgebieten beigebracht.

Unter diesen Harzen gilt denjenigen, die traditionell durch die Reaktion von Bisphenol-A (2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan) und Epichlorhydrin entstanden sind, ein besonderes Interesse.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Dieser Harztyp wird im allgemeinen durch Reaktion von Bisphenol-A mit Epichlorhydrin in Gegenwart von Wasser und einem alkalischen Mittel hergestellt. Zahlreiche Verfahren sind in früheren Arbeiten beschrieben. Diese Verfahren sind jedoch nur sehr schwer anwendbar: Sie benötigen relativ lange Reaktionszeiten, strenge Kontrollen der verschiedenen Reaktionsbedingungen und zahlreiche Stufen, um das gewünschte

232779 6

-2-

14.1.1982

AP C 08 G/232 779/6

(59 662/11)

Harz zu reinigen und/oder zurückzugewinnen. Andererseits sind die Verluste an Epichlorhydrin, das notwendigerweise im Überschuß verwendet wird, nicht unerheblich, selbst wenn die größte Sorgfalt bei der Anwendung dieser Verfahrenstechnik ausgeübt wird.

Kürzlich haben Autoren einen anderen Lösungsweg zur Herstellung dieses Harztypes ins Auge gefaßt. So ist vorgeschlagen worden (Makromol. Chem. 179,7, 1661-1671, 1978) die Synthese der genannten Harze, ausgehend von Alkalosalzen bestimmter Diphenole und 1-Halo-2,3-epoxyalkanen in wasserfreiem und aprotischem Medium durchzuführen.

Die Reaktion ist jedoch durch die Schwierigkeit, die Alkalosalze von Diphenolen zu lösen, begrenzt. Es ist so, daß große Mengen von Dimethylsulfoxid verwendet werden müssen, um ein homogenes Medium zu erhalten, was im großtechnischen Maßstab erhebliche Schwierigkeiten bereitet.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens, das auf einfache und wirtschaftliche Weise die Herstellung von Epoxyharzen mit hervorragenden Eigenschaften ermöglicht.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Glycidyläthern, insbesondere von Bisphenol-A durch Reaktion in einem wasserfreien und aprotischen Medium von Alkalosalzen von Polyphenolen und 1-Halo-2,3-epoxyalkanen zu schaffen, mit dem Harze herstellbar sind,

232779 6

-2a-<sup>3</sup>

14.1.1982

AP C 08 G/232 779/6

(59 662/11)

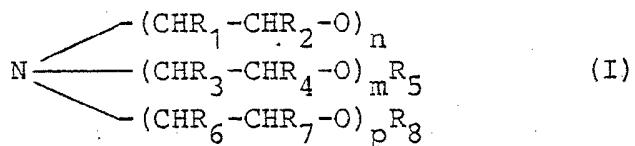
die eine bei 25 °C gemessene Viskosität, kleiner oder gleich  
150 Poise (15 Pa . s) besitzen.

Es wurde nun herausgefunden, daß man die Glycidyläther von  
Polyphenolen, ausgehend von Alkalosalzen von Polyphenolen und

1-Halo-2,3-epoxyalkanen in einem im wesentlichen wasserfreien und aprotischen Medium herstellen kann, ohne gezwungenermaßen in einem homogenen Medium arbeiten zu müssen, vorausgesetzt, daß man in Gegenwart von den nachstehend definierten Katalysatoren arbeitet.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht mittels einer relativ einfachen und schnellen Arbeitsweise Epoxyharze mit hervorragenden Eigenschaften zu erhalten.

Erfindungsgemäß lässt man mindestens ein Alkalosalz eines Polyphenols auf mindestens ein 1-Halo-2,3-epoxyalkan in Gegenwart eines Trägerkatalysators einwirken, der aus einem organischen, vernetzten Polymerträger und einer Vielzahl von funktionellen Gruppen (aktiven Gruppen des Katalysators) besteht, die auf dem Träger verankert sind und die allgemeine Formel:



haben, in der  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_6$  und  $\text{R}_7$  gleich oder unterschiedlich je ein Wasserstoffatom oder ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind,  $\text{R}_5$  und  $\text{R}_8$  gleich oder unterschiedlich ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest oder Cycloalkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen Phenylrest ( $\text{C}_6\text{H}_5-$ ), einen  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_q\text{H}_{2q}-$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_q\text{H}_{2q+1}-$ Rest bedeuten, wobei  $q$  zwischen 1 und ungefähr 12 ( $1 \leq q \leq 12$ ) liegt und in der  $n$ ,  $m$  und  $p$  gleich oder unterschiedlich größer oder gleich 1 und kleiner oder gleich 10 sind.

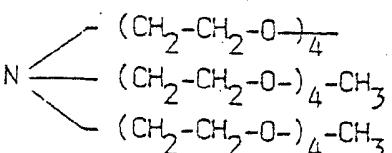
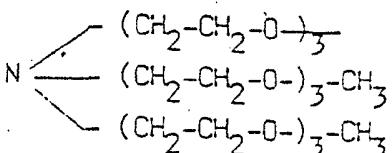
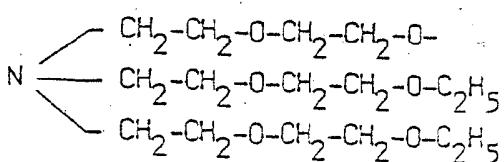
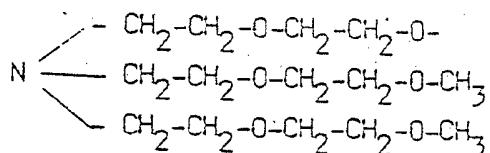
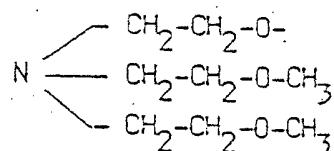
Nach einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfahrung sind die funktionellen Gruppen des Katalysators aus den Gruppen der

232779 6 -<sup>5</sup><sub>4</sub>-

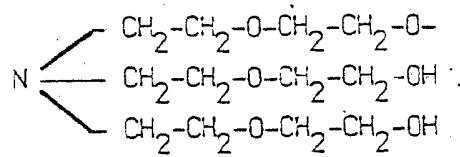
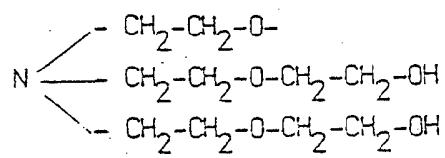
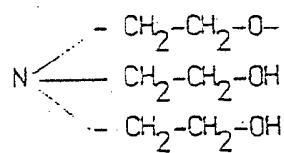
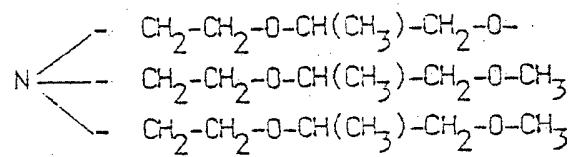
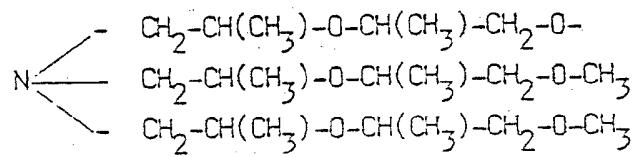
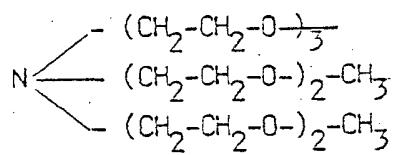
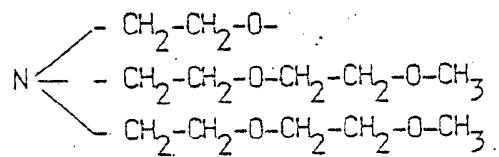
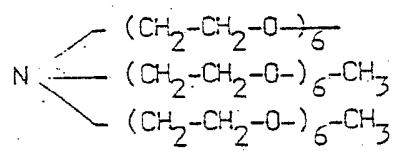
vorgenannten Formel (I) ausgewählt, in der R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> gleich oder unterschiedlich ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest und R<sub>5</sub> und R<sub>8</sub> gleich oder unterschiedlich ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfahrung sind n, m und p gleich oder unterschiedlich größer oder gleich 1 und kleiner oder gleich 6.

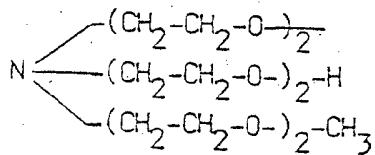
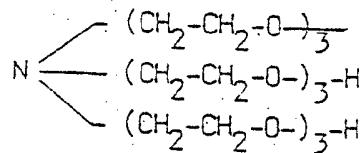
Als Beispiele der für das vorliegende Verfahren verwendbaren funktionellen Gruppen werden die Gruppen mit den nachstehenden Formeln genannt:



232779 b -5-



232779 6 -<sup>7</sup>-<sub>8</sub>-



Wie vorstehend beschrieben, sind die Aktivgruppen des Katalysators auf einem Träger befestigt, der ein organisches vernetztes Polymer ist. Dieser Träger kann von jedem organischen vernetzten Polymeren stammen, das aus Gruppen besteht, die durch die funktionellen Gruppen der Formel (I) substituierbar sind.

Die Polymeren, die zur Herstellung der in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren geeignet sind, sind z.B. diejenigen, die von vinylaromatischen Verbindungen, wie Styrol, Methylstyrol, stammen und diejenigen Copolymeren von vinylaromatischen Verbindungen und konjugierten Dienen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie die Copolymeren des Styrols und Butadiens oder Isoprens.

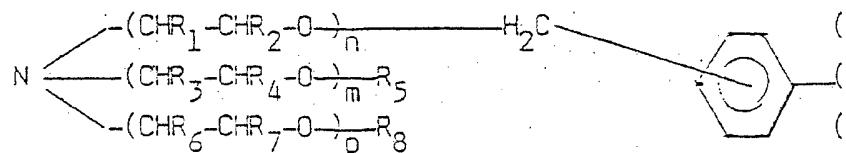
Polystyrol eignet sich besonders gut als organisches Polymer, das Vernetzungsmittel ist dann vorteilhafterweise Divinylbenzol. Der Vernetzungsgrad ist ein wichtiger Faktor. Es ist nämlich notwendig, daß die durch die Formel (I) beschriebenen und auf dem Polymeren aufgepropften Aktivgruppen des Katalysators erreichbar sind. Anders ausgedrückt, der Vernetzungsgrad muß ausreichend schwach sein, um nicht das Eindringen der Moleküle des Reaktanten und gegebenenfalls einer Dritt-

232779 6 -<sup>8</sup>-

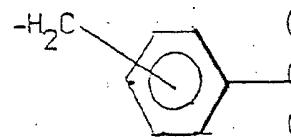
komponente oder eines Lösungsmittels in das Innere des Polymers zu unterbinden. Zu diesem Zweck schlägt die Anmelderin die Verwendung eines Polystyrols vor, dessen Vernetzungsgrad kleiner etwa 10 %, und vorzugsweise kleiner 5 %, ist.

Zu den geeigneten substituierbaren Gruppen gehören Chlor oder Brom des Chlor- oder Brommethylrestes (-CH<sub>2</sub>Cl oder -CH<sub>2</sub>I) die am Benzolring des Polystyrols sitzen.

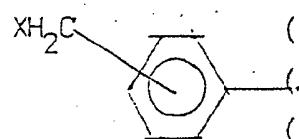
Der Prozentsatz der Benzolkerne des Polystyrols, die eine funktionelle Gruppe tragen, liegt vorzugsweise über 5 %, ein Prozentsatz über 10 % ist besonders vorteilhaft. Man kann die bevorzugten Trägerkatalysatoren durch die folgende Formel darstellen:



in der R<sub>1</sub> bis R<sub>8</sub>, n, m und p die vorstehende Bedeutung haben und



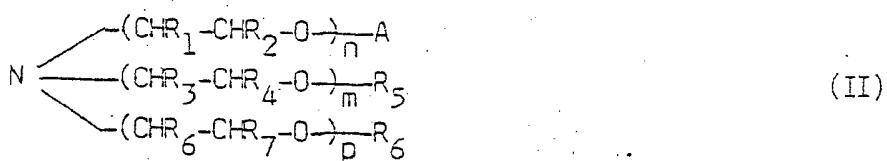
von einem chlor- oder brommethylierten Polystyrol der Formel



232779 6 -<sup>g</sup><sub>8</sub>-

abstammt, wobei X ein Chlor- oder Bromatom darstellt.

Um die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren herzustellen, lässt man eine Verbindung der Formel:



in der A ein Alkalimetall darstellt und R<sub>1</sub> bis R<sub>8</sub>, n, m und p die vorstehende Bedeutung haben, auf ein organisches, vernetztes Polymer, das substituierbare Gruppen, wie sie vorstehend definiert sind, enthält, bei einer Temperatur von etwa 20 bis 150°C in einem aprotischen Lösungsmittel einwirken.

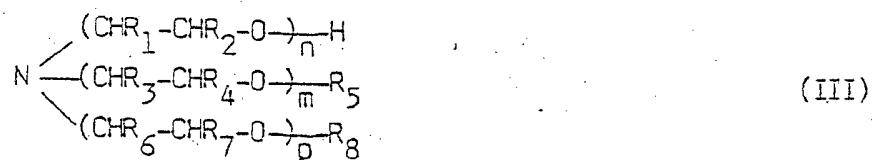
Ein geeignetes Verfahren zur Herstellung umfasst die Verwendung einer Verbindung der Formel (II), in der A Natrium oder Kalium darstellt.

Eine andere Methode, die für die genannte Herstellung besonders geeignet ist, umfasst die Verwendung eines Lösungsmittels, das aus der Benzol, Toluol, n-Methylpyrrolidon, Hexamethylphosphortriamid, Dioxan, Tetrahydrofuran, Dimethoxyäthan und Sulfolan enthaltenden Gruppe ausgewählt ist.

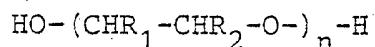
Nach einer bevorzugten Variante der Erfindung lässt man auf eine Verbindung der Formel (II) ein chlor- oder brommethyliertes Polystyrol einwirken, das einen Vernetzungsgrad durch Divinylbenzol kleiner 10 % aufweist und einen Gehalt an Chlor oder Brom zwischen etwa 0,5 und etwa 7 Milliäquivalent Brom oder Chlor pro Gramm hat.

232779 6 -<sup>10</sup>-

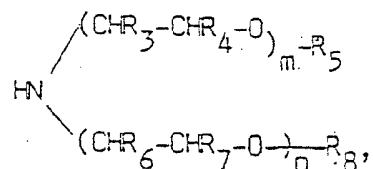
Die vorgenannten Verbindungen der Formel (II) können erhalten werden beispielsweise durch Reaktion des Alkalimetalls (z.B. metallisches Natrium) in einem organischen Lösungsmittel, wie Toluol, Tetrahydrofuran, Dioxan usw. bei einer Temperatur zwischen etwa 60 und 90°C über eine Zeitdauer von 4 bis 6 h mit einem Aminoalkohol der Formel:



der selbst durch Reaktion eines Polyalkylenglykols der Formel



erhalten worden ist, in der R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und n die vorstehende Bedeutung haben, mit einem Bis-(polyoxaalkylamin) der Formel:



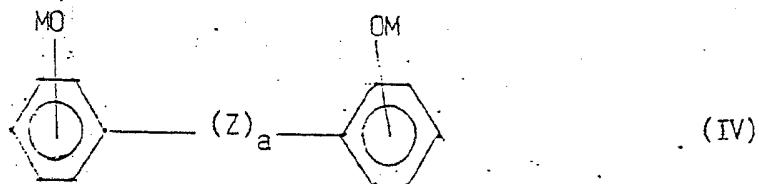
in der R<sub>3</sub> bis R<sub>8</sub>, m und p die vorstehende Bedeutung haben, das Molverhältnis des Polyalkylenglykols zu dem Bis(polyoxaalkylamin) mindestens gleich 1,5 ist, in Gegenwart eines Hydrierungs-Dehydrierungs-Katalysators bei einer Temperatur zwischen 120 und 220°C und vorzugsweise zwischen 150 und 200°C. Als Katalysator kann man Katalysatoren mit Nickel des Typs Raney-Nickel oder Harshaw verwenden, wobei die Menge des Katalysators im allgemeinen 1 bis 15 Gew.% und vorzugsweise 2 bis 6 Gew.% beträgt. Das Molverhältnis

232779 6 - 11 - 10 -

des Polyalkylenglykols zu dem Bis(polyoxaalkylamin) liegt vorzugsweise zwischen 1,5 und 10, wobei ein Verhältnis zwischen 2 und 6 noch vorteilhafter ist. Die Anwesenheit von Wasserstoff unter autogenem Druck (pression autogène) in einer Menge von 1 bis 10 Gew.% Wasserstoff, bezogen auf den eingesetzten Polyalkylenglykol, hat sich gleichfalls als vorteilhaft herausgestellt.

Die Trägerkatalysatoren, die durch einen organischen, vernetzten Polymerträger und durch eine Vielzahl von funktionellen Gruppen (Aktivgruppen), die auf dem genannten Träger befestigt sind und der Formel (I), wie sie vorstehend definiert ist, entsprechen, gebildet werden, haben sich als besonders wirksam bei der Synthese von Glycidylpolyäthern von Phenolen erwiesen, ausgehend von Alkalosalzen von Polyphenolen und 1-Halo-2,3-epoxyalkanen.

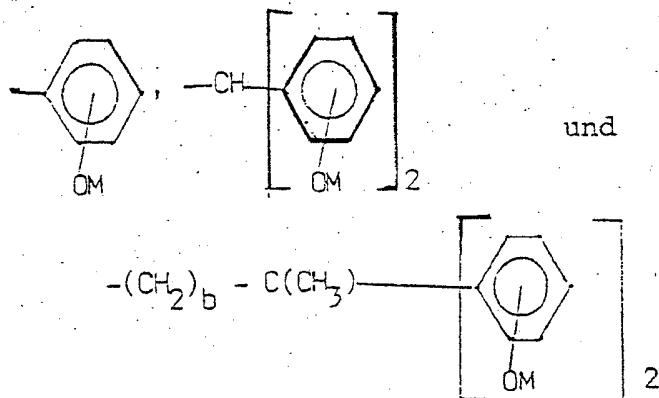
Das erfindungsgemäße Verfahren benötigt den Einsatz mindestens eines Alkalosalzes von Polyphenol. Als Alkalosalze von Polyphenolen werden Verbindungen der Formel:



vorgeschlagen, in der a gleich 0 oder 1 ist, M ein Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Cäsiumatom darstellt, M vorzugsweise ein Natrium oder Kaliumatom ist und Z einen zweiwertigen Rest bedeutet, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die die Reste  $-SO_2^-$ ,  $-C=O$ ,  $-C=CCl_2$  und die Reste der Formel (V):



umfasst, in der R<sub>9</sub> ein Wasserstoffatom oder ein Methylrest ist, R<sub>10</sub> Wasserstoff oder einen einwertigen Rest darstellt, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die die Reste -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, -CCl<sub>3</sub>,



umfasst, wobei b gleich 0, 1 oder 2 ist und M die vorstehende Bedeutung hat.

Als Beispiele für die verwendbaren Polyphenole in Form ihrer Alkalosalze kann man im Rahmen der vorliegenden Erfindung folgende nennen:

- 4,4'-Dihydroxy-diphenyl
- 4,4'-Dihydroxy-diphenylsulfon
- 2,4'-Dihydroxy-diphenyl-dimethylmethan
- 4,4'-Dihydroxy-diphenyl-methan (Bisphenol-F)
- 1,1 Bis-(4 Hydroxy-phenyl)-äthan
- 1,1 Bis-(4 Hydroxy-phenyl)-isobutan
- 2,2-Bis-(4 Hydroxy-phenyl)propan (Bisphenol-A)
- 2,2-Bis-(4 Hydroxy-phenyl)butan
- 2,2-Bis-(2-Hydroxy-phenyl)-propan
- 2,2-Bis-(4-Hydroxy-phenyl)-1,1,1-trichloräthan
- 2,2-Bis-(4-Hydroxy-phenyl)-1,1-dichloräthylen
- tris(4-Hydroxy-phenyl)methan
- 1,1,2,2-Tetrakis(4-Hydroxy-phenyl)-äthan
- 2,2,3,4-Tetrakis(4'-Hydroxy-phenyl)-butan
- 2,2,4,4-Tetrakis(4'-Hydroxy-phenyl)-pentan
- 2,2,5,5-Tetrakis(4'-Hydroxy-phenyl)-hexan

Das Verfahren nach der Erfindung berücksichtigt ebenfalls die Verwendung von Alkalosalzen von polycyclischen Phenolen, in denen die Wasserstoffatome des Kerns teilweise durch Halogenatome oder Alkylreste ersetzt sind. Das ist beispielsweise der Fall bei

- 2,2-Bis(3,5-Dibrom-4 Hydroxy-phenyl)-propan
- 2,2-Bis(3,5-Dichlor-4 Hydroxy-phenyl)-propan
- 2,2-Bis(4-Hydroxy-2 Methyl-phenyl)-propan
- 2,2-Bis(2-Hydroxy-4 tert.-butyl-phenyl)propan und
- 2,2-Bis(2-Chlor, 4-Hydroxy-phenyl)-propan.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst außerdem die Verwendung von Alkalosalzen von komplexeren polycyclischen Phenolen, wie die Novolack-Harze. Diese Harze werden durch Kondensation von Phenol oder Kresol mit Aldehyden, z.B. Formaldehyd, Acetaldehyd, Crotonaldehyd usw. in Gegenwart von sauren Katalysatoren erhalten.

Erfindungsgemäß können Mischungen von zwei oder mehreren Alkalosalzen von Polyphenolen verwendet werden, d.h. eine Mischung von 2 oder mehreren Verbindungen, die hinsichtlich der Natur des alkalischen Kations unterschiedlich sind und/oder von 2 oder mehreren unterschiedlichen Polyphenolen abstammen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet man ein Alkalosalz von Diphenol oder eine Mischung von 2 oder mehreren Alkalosalzen von Diphenolen, die sich hinsichtlich der Natur des Alkalikations unterscheiden und/oder von 2 oder mehreren unterschiedlichen

Diphenolen abstammen können. Man verwendet vorzugsweise Natrium- oder Kaliumsalze von einem oder mehreren Diphenolen, insbesondere die Salze von Diphenolen, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die durch Bisphenol-A, Bisphenol-F, 2,2-Bis(4-hydroxy-phenyl)-1,1-dichloräthylen und 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan gebildet wird.

Nach einer bevorzugten Variante der Erfindung verwendet man Alkalosalze des Bisphenol-A und/oder des Bisphenol-F und insbesondere die Natrium- oder Kaliumsalze.

Die Natriumsalze des Bisphenol-A und/oder des Bisphenol-F eignen sich ganz besonders für die Verwendung bei der vorliegenden Erfindung. Man bevorzugt von diesen wiederum das Natriumsalz des Bisphenol-A.

Die Menge des eingesetzten Katalysators ist nicht kritisch.

Man erhält gute Ergebnisse, wenn man mindestens 0,05 Äquivalent der Aktivgruppen der Formel (I) je 100 Äquivalente der Gruppe OM aus Alkalosalzen von Polyphenolen einsetzt. Es wird kein besonderer Vorteil erzielt, wenn man mehr als 5 Äquivalente je 100 Äquivalente der Gruppen (OM) verwendet.

Vorzugsweise verwendet man 0,25 bis 2,5 Äquivalente der Formel (I) je 100 Äquivalente der Gruppen OM.

Nach einer bevorzugten Weiterentwicklung der vorliegenden Erfindung verwendet man, wenn man Kaliumsalze von Polyphenolen einsetzt, gleichzeitig Katalysatoren, deren funktionelle Gruppen durch die Formel (I) dargestellt sind, in der R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> ein Wasserstoffatom darstellen, R<sub>5</sub> und R<sub>8</sub> in gleicher Weise ein Wasserstoffatom

oder vorzugsweise einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatom bedeuten und m, n und p größer oder gleich 2 sind.

Es ist noch vorteilhafter, wenn man Natriumsalze von Polyphenolen und Katalysatoren einsetzt, deren funktionelle Gruppen durch die Formel (I) dargestellt sind, in der R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> ein Wasserstoffatom darstellen, R<sub>5</sub> und R<sub>8</sub> in gleicher Weise ein Wasserstoffatom oder vorzugsweise einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten und m, n und p größer oder gleich 1 sind.

Zahlreiche 1-Halo-2,3-epoxyalkane sind für die vorliegende Erfindung geeignet. Man kann beispielhaft 1-Chlor-2,3-epoxypropan (häufiger Epichlorhydrin genannt), 1-Brom-2,3-epoxypropan, 1-Chlor-2,3-epoxybutan, 1-Chlor-2-methyl-2,3-epoxypropan ebenso wie ihre Mischungen nennen.

Es ist besonders vorteilhaft Epichlorhydrin zu verwenden.

Unter einem im wesentlichen aprotischen Medium versteht man ein praktisch keine Protonen aufweisendes Medium mit Ausnahme von denen, die von bestimmten Katalysatoren abstammen können.

Nach einer bevorzugten ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung lässt man mindestens 1 Mol 1-Halo-2,3-epoxyalkan je Grammäquivalent der Gruppen OM aus mindestens einem Alkalisalz von Polyphenol, das anfänglich beladen wurde, in einem im wesentlichen aprotischen Milieu reagieren.

Man beobachtet keinen merklichen Vorteil, wenn man mit mehr als 13 Molen 1-Halo-2,3-epoxyalkan je Grammäquivalent der OM-Gruppen arbeitet. Vorzugsweise arbeitet man mit 1 bis 5 Molen 1-Halo-2,3-epoxyalkan je Grammäquivalent der OM-Gruppen.

Da die Alkalosalze der Polyphenole in den 1-Halo-2,3-epoxyalkanen unlöslich sind, es ist notwendig, unter ausreichendem Rühren zu arbeiten.

Nach einer zweiten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man das (oder die) Alkalosalz(e) nach und nach zugeben, beispielsweise in einer veränderlichen Zahl von gleichen oder unterschiedlichen Teilmengen in mehr oder weniger regelmäßigen Abständen oder kontinuierlich.

Die Reaktionstemperatur ist nicht kritisch und sie liegt im allgemeinen zwischen 50 und 150°C. Unterhalb von 50°C ist die Reaktion relativ langsam und oberhalb von 150°C besteht die Gefahr, daß die Qualität des erhaltenen Harzes mehr oder weniger sinkt.

Man arbeitet vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen etwa 70 und 120°C.

Die Zugabe mindestens einer organischen aprotischen und vorzugsweise polaren Verbindung zu dem Reaktionsgemisch wirkt sich günstig aus, selbst dann, wenn Mengen in der Größenordnung von einigen Gewichtsprozent im Reaktionsgemisch vorliegen. Als Beispiele für die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendbaren organischen Verbindungen können N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Dipropylsulfoxid, Tetra-

methylensulfon, Acetonitril, Propionitril, Benzonitril und Äthylensulfit genannt werden. Überraschenderweise führen einige dieser Verbindungen zu einem homogenen Medium, was aber nicht unbedingt notwendig ist.

Wenn man in Gegenwart einer derartigen organischen Verbindung arbeitet, erhält man selbst dann gute Ergebnisse, wenn die Menge des 1-Halo-2,3-epoxyalkans kleiner oder gleich 3 Mol je Grammäquivalent der OM-Gruppen beträgt, was eine besonders vorteilhafte Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens ist.

Im allgemeinen wird die organische, wasserfreie, aprotische und polare Verbindung in einer Größenordnung von 10 Gew.% zu dem Reaktionsgemisch zugegeben, wobei eine Menge von mindestens 20 Gew.% des Reaktionsmilieus bevorzugt wird. Man kann noch größere Mengen verwenden, aber oberhalb von 80 Gew.% ist kein besonderer Vorteil zu beobachten.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung arbeitet man mit 10 bis 80 Gew.% Acetonitril und vorzugsweise mit mindestens 30 Gew.% Acetonitril.

Man kann sowohl unter Eigendruck (pression autogène) als auch unter einem Stickstoffdruck von bis zu 20 bar arbeiten.

Ein Vorteil, der durch den erfindungsgemäßen Einsatz eines Trägerkatalysators erzielt wird, der durch einen organischen, vernetzten Polymerträger und durch eine Anzahl von funktionellen Gruppen, die auf diesem Träger befestigt sind, gebildet und durch die Formel (I) dargestellt wird, beruht darauf, daß man am Ende der Reaktion den genannten Katalysator leicht vom Reaktionsgemisch trennen kann.

Diese Trennung kann durch ein einfaches Absetzenlassen und Filtrieren erfolgen. Darüber hinaus ist es möglich, diesen Katalysator ein oder mehrere Male zurückzuführen, ohne daß dabei ein merklicher Verlust seiner Wirksamkeit beobachtet wird; am Ende der Reaktion gewinnt man den Katalysator durch jedes geeignete Mittel zurück und man scheidet beispielsweise durch eine Wäsche mit Wasser das gleichzeitig entstandene Alkalihalogen aus. Es ist nicht notwendig, diesen Katalysator, der Spuren des Produktes, wie nicht umgewandelte Reagenzien, und gegebenenfalls Lösungsmittel enthalten kann, zu reinigen und/oder zu trocknen.

Andererseits hat die Anmelderin festgestellt, daß die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Harze nur wenig gefärbt sind und daß ihre Eigenschaften sich nicht wesentlich im Verlauf der Zeit ändern. Anders ausgedrückt, die Qualität der Harze ist verbessert worden und diese Harze verändern sich praktisch bei einer Lagerung nicht.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere zur Herstellung von flüssigen Epoxidharzen geeignet, ausgehend von Epichlorhydrin und Alkalosalzen des Bisphenol-A und/oder Bisphenol-F und insbesondere ausgehend von dem Di-Natriumsalz des Bisphenol-A, in Gegenwart eines Trägerkatalysators, der durch ein chlormethyliertes Copolymer des Styrols und des Divinylbenzols, dessen Vernetzungsgrad kleiner 10 % ist und dessen Chlorgehalt in der Größenordnung von 0,5 bis 7 Milliäquivalent je Gramm liegt und durch eine Anzahl von funktionellen Gruppen, die auf dem genannten Träger befestigt sind, gebildet wird, und die Formel:

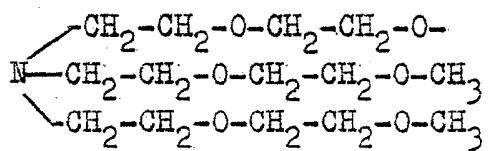
232779 6

-18-

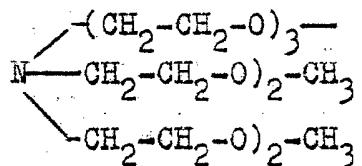
14.1.1982

AP C 08 G/232 779/6

(59 662/11)



oder



aufweist. Dieser Harztyp hat im allgemeinen eine bei 25° gemessene Viskosität von kleiner oder gleich 150 Poise (15 Pa · s) und einen Epoxidgehalt je 100 g in der Größenordnung von 0,5.

#### Ausführungsbeispiel

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher beschreiben ohne den Erfindungsgedanken zu begrenzen.

#### Beispiele

##### Herstellung des Di-Natriumsalzes des Bisphenol-A (in den nachfolgenden Beispielen "Natriumbisphenat" genannt)

Einer Lösung von 310 g (7,74 Mol) Soda und 2407 cm<sup>3</sup> Methanol gibt man 883,5 g (3,87 Mol) Bisphenol-A zu. Man erwärmt die Mischung unter Rückfluß 30 min lang, anschließend destilliert man etwa 70 % des Methanols. Der restlichen Paste gibt man 3000 cm<sup>3</sup> Aceton zu und filtriert die Di-Natriumsalz-suspension des Bisphenol-A. Nach dem Waschen wird das Salz im Trockenofen unter einer 5 mm Quecksilbersäule (= 666,6 Pa) 24 h lang bei 50 °C (erster Teil) oder bei 25 °C (zweiter Teil) getrocknet.

232779 6

<sup>20</sup>  
~~-182-~~

14.1.1982

AP C 08 G/232 779/6

(59 662/11)

Herstellung der Katalysatoren:

a) Herstellung von Tris(3,6-dioxa-octyl)amin:

(Verwendeter Katalysator in dem nachfolgenden Kontrollversuch "b"). Dieser Katalysator wird ausgehend von

232779 6-<sup>24</sup><sub>19</sub>-

Tris(2-chlor-äthyl)amin Chlorhydrat und 2-Äthoxy-natrium-äthanolat wie folgt hergestellt:

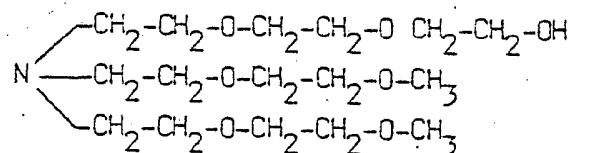
In einen Dreihals-Literkolben, der mit einem Rührwerk, einem Thermometer und einem Kühler ausgerüstet ist, gibt man 450 g 2-Äthoxy-äthanol (5 Mol). Man fügt 23 g Natrium (1 Mol) zu, wobei die Temperatur der Mischung 3 h lang auf 40°C gehalten wird.

Zu der so erhaltenen Mischung gibt man 51,6 g Chlorhydrat von Tris(2-chlor-äthyl)amin (entsprechend 0,215 Mol) zu. Man erwärmt anschließend die Mischung bei einem Rückfluss von 2-Äthoxy-äthanol 12 h lang, dann destilliert man das Lösungsmittel unter verminderterem Druck ab. Das überschüssige Natrium-2-äthoxy-äthanolat wird durch Zugabe von 12 cm<sup>3</sup> wässriger Salzsäure (HCl) (10 N) neutralisiert.

Das gebildete Natriumchlorid wird filtriert und die Lösung destilliert. Das Tris(3,6-dioxa-octyl)amin destilliert zwischen 200 und 210°C unter 1 mm Quecksilbersäule (= 133,3 Pa).

b) Herstellung von N-(8'-hydroxy-3',6'-dioxa-octyl)-8-aza, 2,5,11,14-Tetraoxapentadecan:

(Der verwendete Aminoalkohol zur Herstellung des nachfolgenden Katalysators Nr. 2) der Formel:



In einen Vierhals-Kolben von 2 l Inhalt, der mit einem Rührwerk, einem Wasserstoffanschluss, einer Kolonne und einem Kondensator zum Auffangen des Wassers ausgerüstet ist, gibt man

- 890 g (6 Mol) Triäthylenglykol,
- 160 g trockenes Raney-Nickel
- 442 g (2 Mol) 8-Aza-2,5,11,14-tetraoxapentadecan.

Man röhrt die Mischung unter laufender Wasserstoffzugabe (1 l/min) und erwärmt sie 3 h bei 180°C. Nach dem Abfiltrieren des Nickels und Destillation um den Triäthylenglykol zu trennen erhält man 508 g des gewünschten Aminoalkohols, dessen Siedepunkt unter 0,3 mm Quecksilbersäule (40 Pa) 193°C beträgt.

Das N(5'-Hydroxy,-3'-oxapentyl)8-aza-2,5,11,14-tetraoxapentadecan, also der zur Herstellung des nachfolgenden Katalysators Nr. 1 verwendete Aminoalkohol wird auf gleiche Weise hergestellt.

### c) Herstellung des Katalysators Nr. 1

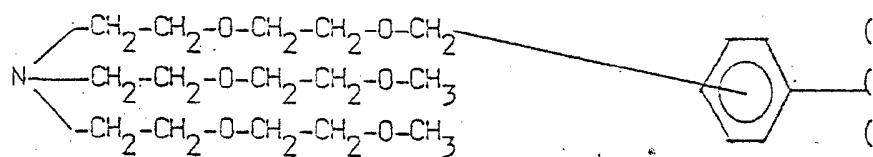
(verwendeter Katalysator im nachfolgenden Beispiel 1).

Man gibt in einen Dreihals-Kolben von 250 ml Inhalt, der mit einem Magnetrührer, einem starken Kühler und einem Stickstoffanschluss ausgerüstet ist, nacheinander 300 cm<sup>3</sup> wasserfreies Toluol, 36,05 g N(5'-hydroxy,-3'-oxapentyl)8-aza-, 2,5,11,14-Tetraoxapentadecan und 2,41 g Natrium. Nach einer 20 Stunden langen Erwärmung auf 60°C und einer 4 Stunden langen Erwärmung auf 90°C hat das Natrium vollständig reagiert. Man kühlt auf 60°C ab und gibt 52 g Polystyrol zu, das durch 2 % Divinylbenzol vernetzt ist und 1,3 Milliäquivalent Chlor je Gramm enthält.

Nach 40 Stunden bei 60°C unter Stickstoffatmosphäre wird das Polymere gekühlt. Es wird dann filtriert und mit Wasser

und Methanol gewaschen (um die eingeschlossenen Salze zu trennen). Man trocknet das erhaltene Produkt unter Vakuum bei 50°C.

Man erhält so 66 g eines gepfropften Aminoäthers auf dem Polystyrol mit folgender allgemeiner Formel:



Der Ppropfgrad beträgt 75 %. Nach dem Stickstoffgehalt enthält die Verbindung 0,929 Milliäquivalent (meq) der funktionellen Gruppen je Gramm.

d) Herstellung des Katalysators Nr. 2:

(verwendeter Katalysator im nachfolgenden Beispiel 2).

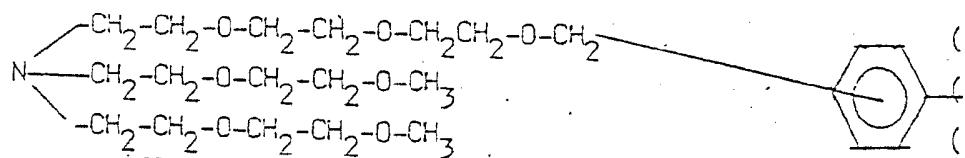
Man gibt in einen Dreihsals-Kolben von 250 ml Inhalt, der mit einem Magnet-Rührer, einem starken Kühler und einem Stickstoffanschluss ausgerüstet ist, nacheinander 100 cm<sup>3</sup> wasserfreies Toluol, 9,1 g N(8'-hydroxy,-3',6'-dioxaoctyl)-8-aza-,2,5,11,14-tetraoxapentadecan und 0,5 g Natriummetall. Nach einem Zeitraum von 7 h bei 60°C unter ständigem Rühren ist das Natrium vollständig verschwunden. Man gibt dann 5 g Polystyrol zu, das durch 2 % Divinylbenzol vernetzt ist und 4 · 10<sup>-3</sup> Chlormethylgruppen je Gramm des Polymeren (4 Milliäquivalent Chlor/g) enthält.

Die Mischung wird 24 h lang auf 60°C unter Stickstoffatmosphäre erwärmt. Nach einer Abkühlung wird das Polymere filtriert und mit Wasser und anschließend mit Methanol

gewaschen (um die eingeschlossenen Salze zu trennen).

Das Produkt wird anschließend unter Vakuum bei 50°C getrocknet.

Man erhält so 8,8 g eines gepropften Aminoäthers auf dem Polystyrol mit der allgemeinen folgenden Formel:



Der Ppropfgrad beträgt 64 %.

In den Kontrollversuchen und im nachfolgenden Beispiel 1 hat man Natriumbisphenat aus der wichtigsten Gruppe verwendet.

#### Kontrollversuch (a):

Dieser Versuch beschreibt die Herstellung eines Epoxyharzes, ausgehend von Natriumbisphenat und Epichlorhydrin ohne einen Katalysator.

Man gibt in einen Glaskolben, der mit einem Magnet-Rührer, einem Kugelkühler und einem Thermometer ausgerüstet ist, 92,5 g (1 Mol) Epichlorhydrin und 56,4 cm<sup>3</sup> Acetonitril.

Man bringt die Mischung auf 60°C und gibt 54,4 g (0,2 Mol) wasserfreies Natriumbisphenat zu. Man erhält eine Suspension, die man 1 h lang auf 83°C erwärmt (unter Rückfluss von Acetonitril). Man filtriert die Suspension ab und verdampft das Filtrat unter verminderter Druck von 20 mm Quecksilbersäule (= 2666 Pa), indem man es bis auf 140°C erwärmt.

232779 6 -<sup>25</sup><sub>23</sub>-

Man erhält 27,2 g eines Harzes mit folgenden Eigenschaften:

- gemessene Viskosität bei 25°C: 240 Poise (=24 Pa · s)
- Epoxygehalt je 100 g : 0,512
- Färbung: 7 Garner

Dieses Harz verändert sich während der Lagerung nicht; nach 100 Tagen Lagerung beträgt die bei 25°C gemessene Viskosität 255 Poise (= 25,5 Pa · s).

#### Kontrollversuch (b)

Dieser Versuch beschreibt die Herstellung eines Epoxyharzes, ausgehend von Natriumbisphenat und Epichlorhydrin in Gegenwart eines Nichtträgerkatalysators.

In eine vorstehend beschriebene Vorrichtung gibt man 92,5 g (1 Mol) Epichlorhydrin, 57,7 cm<sup>3</sup> Acetonitril, 3,65 g (10 mMol) Tris(3,6-dioxaoctyl)amin. Man erwärmt die Mischung auf 60°C und gibt 54,4 g (0,2 Mol) Natriumbisphenat (wasserfrei) zu. Man erhält eine Suspension, die man 1 h lang auf 83°C erwärmt (Rückfluss von Acetonitril). Man filtriert die Suspension und verdampft das Filtrat unter reduziertem Druck von 20 mm Quecksilbersäule (= 2666 Pa) unter Erwärmung bis auf 140°C.

Man erhält 65,4 g eines Harzes mit folgenden Eigenschaften:

- gemessene Viskosität bei 25°C: 85 Poise (= 8,5 Pa · s)
- Epoxygehalt je 100 g: 0,506
- Färbung: 13 Garner
- Basizität (durch Bestimmung mit Perchlorsäure) 0,155 Milliäquivalent/g.

Dieses Harz verändert sich unter Lagerung, nach 10 Tagen beträgt die Viskosität (bei 25°C) 2480 Poise (= 248 Pa · s)

### Beispiel 1

Man wiederholt den vorstehend beschriebenen Kontrollversuch "b", verwendet jedoch 10,76 g des vorstehend beschriebenen Katalysators Nr. 1, also 10 Milliäquivalent der funktionellen Gruppen; das Volumen des Acetonitrils beträgt 61 cm<sup>3</sup>.

Man erhält 48,8 g eines flüssigen Harzes mit den folgenden Eigenschaften:

- Viskosität gemessen bei 25°C: 120 Poise (= 12 Pa · s)
- Epoxygehalt je 100 g: 0,537
- Färbung: 5 Garner
- Basizität (bestimmt durch Perchlorsäure): 0,0065 Milliäquivalent/

Dieses Harz ist lagerbeständig; nach 10 Tagen beträgt seine Viskosität (bei 25°C) 120 Poise (= 12 Pa · s).

Am Ende der Reaktion kann der Katalysator (der in der Mischung unlöslich ist) zurückgewonnen werden. Man wäscht ihn mit Methanol aus, um das Natriumbisphenat, das darin enthalten sein kann, aufzulösen und wäscht ihn mit Wasser, um das Natriumchlorid aufzulösen, das ihn verunreinigt. Der Katalysator wird anschließend unter Vakuum bei 50°C getrocknet; er kann dann erneut verwendet werden.

Das in den nachfolgenden Beispielen verwendete Natriumbisphenat stammt aus der zweiten, vorstehend beschriebenen Gruppe.

Beispiel 2

In der Vorrichtung und mit dem Verfahren, wie sie vorstehend beschrieben wurden, stellt man ein Harz her, ausgehend von 92,5 g (1 Mol) Epichlorhydrin, 66 cm<sup>3</sup> Acetonitril, 68,5 g des vorstehend genannten Katalysators Nr. 2, also 8,85 Milliäquivalent der funktionellen Gruppen und 73,9 g (0,2 Mol) des Natriumbisphenats (im wesentlichen wasserfrei).

Man erhält 40,6 g eines Harzes mit folgenden Eigenschaften:

- Viskosität gemessen bei 25°C: 96 Poise (= 9,6 Pa · s)
- Epoxygehalt je 100 g: 0,539
- Färbung: 11 Garner

Die Viskosität (bei 25°C) beträgt nach 10-tägiger Lagerung 93 Poise (9,3 Pa · s).

Beispiel 3

In einer Vorrichtung und mit einem Verfahren, wie sie vorstehend beschrieben sind, stellt man, ausgehend von 69,4 g (0,75 Mol) Epichlorhydrin, 50 cm<sup>3</sup> Acetonitril, 6,58 g des bei Beispiel 2 zurückgewonnenen Katalysators also 6,64 Milliäquivalent der funktionellen Gruppen und 55,2 g (0,15 Mol) des Natriumbisphenates (im wesentlichen wasserfrei) ein Harz her.

Man erhält 30 g eines Harzes mit folgenden Eigenschaften:

- Viskosität gemessen bei 25°C: 91 Poise (= 9,1 Pa · s)
- Epoxygehalt je 100 g : 0,548
- Färbung 6 Garner

Die Viskosität (bei 25°C) beträgt nach 10-tägiger Lagerung 96 Poise (= 9,6 Pa · s).

Beispiel 4

Man wiederholt das Beispiel 3 unter Verwendung von 9,08 g des Katalysators (also 6,64 Milläquivalent der funktionellen Gruppen), der im Beispiel 3 zurückgewonnen wurde.

Man erhält 29 g eines Harzes mit folgenden Eigenschaften:

- Viskosität gemessen bei 25°C: 90 Poise (= 9,0 Pa . s)
- Epoxygehalt je 100 g: 0,543
- Färbung: 7 Garner

Die Viskosität (bei 25°C) beträgt 98 Poise (9,8 Pa . s) nach 10-tägiger Lagerung.

Beispiel 5

In derselben Vorrichtung und mit demselben Verfahren, wie sie vorstehend beschrieben sind, stellt man ein Harz her, wobei man ausgeht von 46,3 g (0,5 Mol) Epichlorhydrin, 31 cm<sup>3</sup> Acetonitril, 8,57 g des aus Beispiel 4 zurückgewonnenen Katalysators, also 4,42 Milläquivalent der funktionellen Gruppen und 36,9 g (0,1 Mol) des Natriumbisphenats (im wesentlichen wasserfrei).

Man erhält 19 g eines Harzes mit folgenden Eigenschaften:

- Viskosität gemessen bei 25°C: 91 Poise (9,1 Pa . s)
- Epoxygehalt je 100 g: 0,538
- Färbung: 6 Garner

Die bei 25°C gemessene Viskosität beträgt nach 10-tägiger Lagerung 92 Poise (= 9,2 Pa . s).

232779 6-<sup>29</sup><sub>21</sub>-

Beispiel 6

Man wiederholt das Beispiel 5, verwendet jedoch 5,38 g des Katalysators Nr. 1 also 5 Milliäquivalent der funktionellen Gruppen.

Man erhält 25,7 g eines Harzes mit folgenden Eigenschaften:

- Viskosität gemessen bei 25°C: 110 Poise (11 Pa · s)
- Epoxygehalt je 100 g: 0,557
- Färbung: 5 Garner

Die bei 25°C gemessene Viskosität beträgt nach 10-tägiger Lagerung 110 Poise (= 11 Pa · s).

232779 6

<sup>30</sup>  
-28-

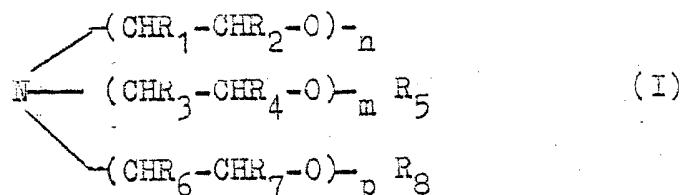
14.1.1982

AP C 08 G/232 779/6

(59 662/11)

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Glycidylpolyäthern von Polyphenolen durch Einwirkung mindestens eines Alkalisalzes eines Polyphenols auf mindestens ein 1-Halo-2,3-epoxyalkan in einem wasserfreien und deutlich aprotischen Medium, gekennzeichnet dadurch, daß man in Gegenwart eines Trägerkatalysators arbeitet, der aus einem organischen, vernetzten Polymerträger und einer Vielzahl von funktionellen Gruppen (aktiven Gruppen des Katalysators) besteht, die auf dem Träger verankert sind und die allgemeine Formel



haben, in der  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_6$  und  $\text{R}_7$  gleich oder unterschiedlich je ein Wasserstoffatom oder ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind,  $\text{R}_5$  und  $\text{R}_8$  gleich oder unterschiedlich ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest oder Cycloalkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen Phenylrest ( $\text{C}_6\text{H}_5-$ ), einen  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_q\text{H}_{2q}-$  oder  $\text{C}_q\text{H}_{2q+1}-\text{C}_6\text{H}_5$ -Rest bedeuten, wobei  $q$  zwischen 1 und ungefähr 12 ( $1 \leq q \leq 12$ ) liegt und in der  $n$ ,  $m$  und  $p$  gleich oder unterschiedlich größer oder gleich 1 und kleiner oder gleich 10 sind.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die funktionellen Gruppen des Katalysators aus den Gruppen der Formel (I) ausgewählt sind, in der  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_6$  und  $\text{R}_7$  gleich oder unterschiedlich ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest bedeuten und  $\text{R}_5$  und  $\text{R}_8$  gleich oder

232779 6 ~~31~~  
~~-29-~~

14.1.1982

AP C 08 G/232 779/6

(59 662/11)

unterschiedlich ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

3. Verfahren nach Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß die funktionellen Gruppen des Katalysators durch die Formel (I) dargestellt werden, in der n, m und p gleich oder unterschiedlich größer oder gleich 1 und kleiner oder gleich 6 sind.
4. Verfahren nach irgendeinem der vorstehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß der Träger von einem organischen, vernetzten Polymeren stammt und Gruppen enthält, die durch die funktionellen Gruppen der Formel (I) substituierbar sind.
5. Verfahren nach irgendeinem der vorstehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß der Träger von einem Polymeren stammt, dessen Vernetzungsgrad kleiner als etwa 10 % und vorzugsweise kleiner als etwa 5 % ist.
6. Verfahren nach irgendeinem der vorstehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß der Träger von einem durch Divinylbenzol vernetzten Polystyrol stammt.
7. Verfahren nach Punkt 5 oder 6, gekennzeichnet dadurch, daß der Träger von einem chlor- oder brommethylierten Polystyrol abgeleitet ist.
8. Verfahren nach Punkt 7, gekennzeichnet dadurch, daß der prozentuale Anteil der Benzolkerne des Polystyrols mit einer Chlor- oder Brommethylgruppe größer als 5 % und vorzugsweise größer als 10 % ist.

232779 6

-30-

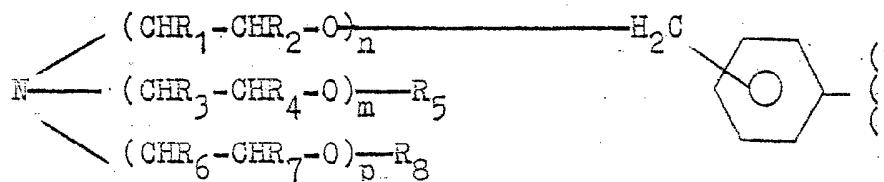
14.1.1982

AP C 08 G/232 779/6

(59 662/11)

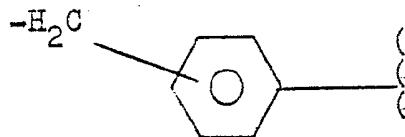
9. Verfahren nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß das Polystyrol einen Gehalt an Brom oder Chlor zwischen etwa 0,5 und etwa 7 Milliäquivalent Brom oder Chlor pro Gramm hat.

10. Verfahren nach irgendeinem der Punkte 5 bis 9, gekennzeichnet dadurch, daß der Katalysator durch die Formel:

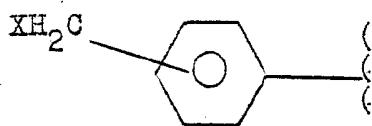


dargestellt ist,

in der  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_8$ ,  $n$ ,  $m$  und  $p$  die angegebene Bedeutung haben,



und von Chlor- oder Brommethylpolystyrol der Formel



stammt, wobei X ein Chlor- oder Bromatom darstellt.

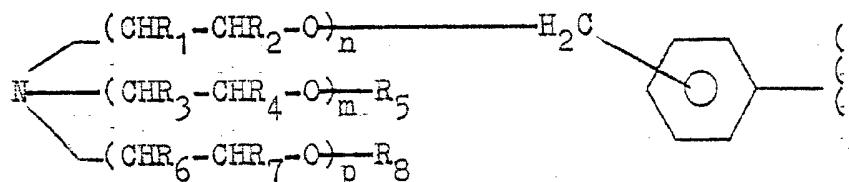
11. Verfahren zur Herstellung von Glycidylpolyäthern von Polyphenolen durch Einwirkung mindestens eines Alkalisalzes eines Polyphenols auf mindestens ein 1-Halo-2,3-epoxyalkan in wasserfreiem und deutlich aprotischen Medium, gekennzeichnet dadurch, daß man in Gegenwart eines Katalysators arbeitet, der durch die Formel

232779 6

-31-  
33

14.1.1982

AP C 08 G/232 779/6  
(59-662/11)



dargestellt ist,

in der R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub>, R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> Wasserstoff darstellen,  
R<sub>5</sub> und R<sub>8</sub> in gleicher Weise Wasserstoff oder vorzugs-  
weise einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen  
bedeuten und m, n und p größer oder gleich 1 und  
kleiner oder gleich 6 sind,



von einem chlor- oder brommethylierten Polystyrol  
abgeleitet ist, das durch Divinylbenzol vernetzt ist,  
wobei der Vernetzungsgrad unter 10 % und der Chlor-  
oder Bromgehalt zwischen etwa 0,8 und etwa 7 Milli-  
äquivalent je Gramm liegt.

12. Verfahren nach irgendeinem der vorstehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß das Polyphenol aus der durch Bisphenol-A, Bisphenol-F, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-1,1-dichloräthylen und 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)propan gebildeten Gruppe ausgewählt ist.
13. Verfahren nach irgendeinem der vorstehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß das Polyphenol aus der durch Bisphenol-A, Bisphenol-F und ihre Mischungen gebildeten Gruppe ausgewählt ist.

232779 6

34  
-32-

14.1.1982

AP C 08 G/232 779/6

(59 662/11)

14. Verfahren nach irgendeinem der vorstehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß der Polyphenol Bisphenol-A ist.
15. Verfahren nach irgendeinem der vorstehenden Punkte gekennzeichnet dadurch, daß das 1-Halo-2,3-epoxyalkan Epichlorhydrin ist.
16. Verfahren nach irgendeinem der vorstehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß man in Gegenwart von 1 bis 13 Mol und vorzugsweise von 1 bis 5 Mol 1-Halo-2,3-epoxy- alkan je Gramm-Äquivalent der vom Alkalisalz des Polyphenols stammenden Gruppen OM, arbeitet.
17. Verfahren nach irgendeinem der vorstehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß man in Gegenwart von 0,05 bis 5 Äquivalent und vorzugsweise von 0,25 bis 2,5 Äquivalent der funktionellen Gruppen der Formel (I) je 100 Äquivalent der vom Alkalisalz des Polyphenols stammenden Gruppen OM arbeitet.
18. Verfahren nach irgendeinem der vorstehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß man in Gegenwart einer organischen, polaren, aprotischen Verbindung arbeitet, die aus der Acetonitril, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Dipropylsulfoxid, Propionitril, Benzonitril, Athylensulfid, N-Methylpyrrolidon und Tetramethylensulfon umfassenden Gruppe ausgewählt ist.

232779 6 -<sup>35</sup>  
-33-

14.1.1982

AP C 08 G/232 779/6

(59 662/11)

19. Verfahren nach irgendeinem der vorstehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß man in Gegenwart von Acetonitril arbeitet.
20. Verfahren nach irgendeinem der vorstehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß die Reaktionstemperatur zwischen 50 und 150 °C und vorzugsweise zwischen 70 und 120 °C liegt.