



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 218 276 A1

3(51) C 08 G 59/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 G / 215 358	(22)	05.09.79	(44)	06.02.85
------	---------------------	------	----------	------	----------

(71) siehe (72)

(72) Schillgalies, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.; 4090 Halle-Neustadt, Bl. 619/2; Ehrig, Rainer, Dr. Dipl.-Chem.; Seidel, Wolfhart, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Epoxidharz

(57) Verfahren zur Herstellung von Epoxidharzen durch Umsetzung von Phenolgruppen enthaltenden Verbindungen mit Epihalogenhydrin. Ziel ist die Verminderung des Verbrauchs von Epihalogenhydrin und die Unterdrückung von Konkurrenzreaktionen. Das wird erreicht, indem man 10 bis 90 % der stöchiometrisch notwendigen Alkalihydroxydmenge während der ersten Reaktionsstufe in 2 bis 75 % der Gesamtreaktionszeit bei Temperaturen von 333 bis 423 K einträgt. Die restliche Alkalihydroxydmenge, bis maximal 110 %, wird in einer zweiten Reaktionsstufe während des Abkühlens auf 353 bis 293 K eingetragen. Das Verfahren kann diskontinuierlich und kontinuierlich durchgeführt werden.

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Merseburg, 27. 7. 1979
DC.Hi/Sch

LP 7933

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Epoxidharz

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Epoxidharz durch Umsetzen von Epichlorhydrin mit einer Phenolgruppen enthaltenden Verbindung im Äquivalenzverhältnis von mindestens 1:1 in Anwesenheit eines organischen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches in Gegenwart von Alkalihydroxid.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist allgemein bekannt, Epoxidharze durch Umsetzen von Epichlorhydrin mit mehrwertigen Phenolen in Gegenwart von Alkalihydroxid herzustellen (H. Jahn: Epoxidharze, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie).

Es ist bereits bekannt, diese Umsetzung in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln, insbesondere niederen aliphatischen Alkoholen oder Ketonen, durchzuführen (US-PS 2 848 435, US-PS 2 986 551, US-PS 2 986 552, SU-PS 128 028, CS-PS 105 757).

Gegenüber den Verfahren ohne Lösungsmittelzusatz bestehen die

Vorteile in der einfachen Prozeßführung, der höheren Reaktionsgeschwindigkeit und dem Fehlen polymerer Nebenprodukte. Ein Nachteil des Verfahrens ist der relativ hohe Chlorgehalt der Produkte, der nur durch Anwendung sehr großer Alkalihydroxidüberschüsse auf solche Werte erniedrigt werden kann, die in der Praxis gefordert werden (unter 0,5 Gew.-%). Bei Alkaliüberschuß erhöht sich jedoch der Epichlorhydrinverbrauch durch Nebenreaktionen beträchtlich.

Es wurde gefunden, daß Harze mit niedrigem Chlorgehalt erhalten werden, wenn man nach der Umsetzung von Bisphenol mit Epichlorhydrin das isolierte Harz in einem inerten Lösungsmittel mit Alkalihydroxid dehydrohalogeniert (US-PS 3 121 727). Eine solche Verfahrensweise führt zu einer unerwünschten Komplizierung der Technologie, zur Verschlechterung der Viskosität der Epoxidharze und zur Gefahr der Polymerisatbildung.

Weiterhin wurde gefunden, daß es in bezug auf die Harzqualität vorteilhaft sein soll, Ätzalkali in zwei Stufen zuzugeben, wobei die Zugabe in der ersten Stufe in Gegenwart von Wasser, in der zweiten Stufe bei höherer Temperatur unter aprotischer Wasserauskeisung durchgeführt wird. Eine solche Verfahrensweise soll auch in Gegenwart von Lösungsmitteln (mit Wasser nicht mischbaren Alkoholen, Aromaten oder Gemischen von beiden) durchführbar sein (CH-PS 508 680), bringt aber auch keine Vereinfachung der Technologie und Verbesserung des Epichlorhydrinverbrauchs gegenüber den bekannten Verfahren.

Es wurde auch gefunden, daß sich bei kontinuierlichen Verfahren in Gegenwart von Lösungsmitteln Harze mit verbesserten Chlorgehalten herstellen lassen, wenn man vor der letzten Alkalizugabe eine zusätzliche Phasentrennung zwischen organischer Harzphase und wäßriger Alkalihalogenidphase einführt (US-PS 2 986 551, US-PS 2 986 552, US-PS 3 069 434). Eine solche Methode der Alkalihydroxidzugabe läßt sich auch auf diskontinuierliche Verfahren übertragen. So wird in der DE-OS 2 522 745 beschrieben, daß die Natronlauge vorzugsweise in

zwei Portionen zu zwei Drittel und ein Drittel allmählich zugesetzt und jeweils am Ende der Zugabe nach einer Nachrührperiode die wäßrige Phase abgetrennt wird. Aber auch nach einer solchen Verfahrensweise lassen sich die Epichlorhydrinverluste nicht senken, so daß in der DE-OS 2 522 745 ein Alkalihydroxidunterschluß verbunden mit einer zusätzlichen Dehydrohalogenierungsstufe des isolierten Harzes angewandt wird. Dadurch bleiben die og. Nachteile erhalten.

Es ist weiterhin bekannt, als Lösungsmittel solche zu verwenden, die eine geringe Neigung zur Bildung von Nebenprodukten aufweisen, besonders sekundäre Alkohole (US-PS 2 848 435) oder Ketone (US-PS 2 986 552). Der Verlust an Epichlorhydrin wird jedoch auch in diesen Lösungsmitteln nur geringfügig verringert, da er im wesentlichen durch Reaktion des Epichlorhydrins mit vorhandenem bzw. sich bildendem Wasser im alkalischen Milieu hervorgerufen wird.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, den Epichlorhydrinverbrauch und Konkurrenzreaktionen zu vermindern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Ursache der Mängel der bisherigen Verfahren ist das Überwiegen der Konkurrenzreaktion der Verseifung des Epichlorhydrins in Gegenwart von Wasser und Alkalihydroxid gegenüber der vollständig ablaufenden Dehydrohalogenierung der Epoxidharzzwischenprodukte am Ende der Reaktion.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, ein einfaches und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von Epoxidharzen in Gegenwart von Lösungsmitteln bereitzustellen, mit dem es möglich ist, bei minimalem Epichlorhydrinverbrauch Harze mit geringem verseifbarem Halogengehalt zu erhalten.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von Epoxidharz durch Umsetzen von Epihalogenhydrin mit einer Phenolgruppen enthaltenden Verbindung im Äquivalenzverhältnis von

mindestens 1:1 in Anwesenheit von organischen Lösungsmitteln und Alkalihydroxid gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man in einer ersten Reaktionsstufe bei Temperaturen von 60 bis 150 °C, vorzugsweise 65 bis 80 °C, 10 bis 90 %, vorzugsweise 40 bis 60 %, der stöchiometrisch notwendigen Alkalihydroxidmenge kontinuierlich in 2 bis 75 %, vorzugsweise 5 bis 20 %, der Gesamtreaktionszeit von 0,1 bis 4 Stunden in das Reaktionsgemisch einträgt, in einer zweiten Reaktionsstufe während des Abkühlens auf 20 bis 80 °C, vorzugsweise 30 bis 50 °C, die restliche Alkalihydroxidmenge bis zu insgesamt 80 bis 110, vorzugsweise 90 bis 100 Mol-% der stöchiometrischen Menge kontinuierlich im restlichen Teil der Gesamtreaktionszeit für die beiden ersten Stufen in das Reaktionsgemisch einträgt, die wäßrige Alkalihalogenidphase abtrennt, die organische Phase zur Erzielung niedriger Chlorgehalte bei 20 bis 80 °C, vorzugsweise 30 bis 50 °C, nochmals mit der stöchiometrisch noch notwendigen Alkalimenge und einem Alkaliüberschuß von 1 bis 20, vorzugsweise 3 bis 7 Mol-%, behandelt, diese wäßrige Phase erneut abtrennt, die organische Phase gegebenenfalls neutralisiert, danach das überschüssige Lösungsmittelgemisch ganz oder teilweise abdestilliert und das verbleibende Reaktionsprodukt in an sich bekannter Weise aufarbeitet.

Als Phenolgruppen enthaltende Verbindungen kommen in erster Linie Diphenylolpropan (Dian, Bisphenol A), Diphenylolmethan (Bisphenol F), Resorcin, Tetrabromdian und Phenol-Formaldehyd-Kondensate (Novolak), als Lösungsmittel Alkohole, besonders Isopropanol, Butanole, Methyl- und Äthylglykol sowie Methylisobutylcarbinol, und Ketone (Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon) und als Epihalogenhydrin Epichlorhydrin in Frage. Das Äquivalenzverhältnis Phenolgruppe zu Epichlorhydrin beträgt vorteilhaft 1:2 bis 1:5 und die Lösungsmittelmenge 5 bis 200, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes Epichlorhydrin. Das Alkalihydroxid wird vorzugsweise in solcher Konzentration eingesetzt, daß nach der Umsetzung eine gesättigte Alkalichloridlösung vorliegt, die leicht von der organischen Phase abgetrennt werden kann und nur geringste Mengen Epichlorhydrin gelöst enthält. Bei Einsatz von Epichlorhydrin und Natriumhydroxid sollte die Natronlauge eine Konzentration von

20 bis 25 Gew.-% aufweisen.

Die Temperatur der ersten Reaktionsstufe wird vorteilhaft am oder kurz unterhalb des Siedepunktes der Mischung gewählt. Während dieser Reaktionsstufe kann die Natronlauge wegen der hohen Reaktionsgeschwindigkeit dosiert werden. Nach Freiwerden der Reaktionswärme in der ersten Phase erfolgt eine selbständige oder äußere Abkühlung auf Temperaturen zwischen 20 und 80 °C, vorzugsweise 30 bis 50 °C, bei der die restliche Alkalihydroxidmenge etwas langsamer zugegeben wird. Die Phasentrennungen erfolgen, nachdem 0,85 bis 1,0, vorzugsweise 0,90 bis 0,95, und am Ende der Reaktion, wenn 1,01 bis 1,20, vorzugsweise 1,03 bis 1,07, Alkalihydroxidäquivalente zudosiert wurden. Die organische Phase kann nach der letzten Phasentrennung neutralisiert werden, vorteilhaft z.B. durch Einblasen von Kohlendioxid. Anschließend wird aus der organischen Phase durch Destillieren der flüchtigen Bestandteile das Harz isoliert. Das Destillat, das aus Epichlorhydrin, Lösungsmittel und Wasser besteht, kann nach Ergänzen des verbrauchten Epichlorhydrins für den nächsten Ansatz verwendet werden. Das in der wäßrigen Phase erhaltene Lösungsmittel und Epichlorhydrin läßt sich durch Destillation zurückgewinnen, wodurch gleichzeitig das Abwasser von toxischen Begleitstoffen befreit wird.

Das Rohharz wird nach den üblichen Methoden (Filtration, Waschen mit Wasser oder Filtration nach Aufnahme in einem inerten Lösungsmittel) gereinigt. Zur Erzielung von Harzen mit extrem niedrigem verseifbarem Chlorgehalt (kleiner 0,05 %) läßt sich auch noch eine zusätzliche Dehydrohalogenierung in einem inerten Lösungsmittel anschließen.

Es ist überraschend, daß sich Nebenreaktionen zurückdrängen lassen, wenn die letzte Portion Alkalihydroxid bis zur Erreichung der stöchiometrischen Menge oder einem geringen Überschuß nach der Abtrennung des gebildeten Alkalihalogenids bei tieferer Temperatur als während der ersten Reaktionsphase zugegeben wird. Aus den Angaben der Tabelle 1 ist ersichtlich, daß unter diesen Bedingungen ein Bereich der zugesetzten Alkalihydroxidmenge existiert, bei dem verseifbarer Halogengehalt

im Harz und Epichlorhydrinverlust minimiert werden können.

Tabelle 1

Epichlorhydrinverbrauch und Harzqualität in Abhängigkeit von der zugesetzten Alkalihydroxidmenge bei einer Phasentrennung nachher Zugabe von 0,9 Äquivalenten NaOH pro Phenoläquivalent.

NaOH-Menge Erfindungsgemäßes Verfahren Vergleichsverfahren
Temperatur der 2. Reaktions- Temperatur: 70-75 °C
phase: 40 °C

Mol/Phenol- äqu.	ECH-Verbrauch g/Phenoläqui- valent	Cl-Gehalt Gew.-%	ECH-Verbrauch g/Phenoläqui- valent	Cl-Ge- halt Gew.-%
0,95	93	1,0	93	1,1
0,975	93	0,8	95	0,9
1,00	94	0,5	101	0,6
1,02	94	0,3	109	0,5
1,04	95	0,25	115	0,4
1,06	95	0,25	121	0,3
1,08	97	0,25	129	0,3
1,10	101	0,2	137	0,25
1,20	134	0,2	145	0,2

Das Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem 2 l-Kolben, versehen mit Tropftrichter, Rührwerk, Temperiermantel, Rückflußkühler, Thermometer und Bodenventil, wurden 160 g Dian in 582 g Epichlorhydrin, 200 g Isopropanol und 45 g Wasser gelöst und auf 70 °C erwärmt. Innerhalb 45 min wurden 225 g einer 22,5%igen Natronlauge zuerst schnell, dann etwas langsamer zugetropft. Während dieser Zeit stieg

die Temperatur auf 75 °C an. Nach 40 min Reaktionszeit wurde mit der Kühlung bis auf 40 °C begonnen. Nach einer Nachreaktionszeit von 5 min wurde die wäßrige Phase durch das Bodenventil abgelassen und nochmals 37 g 22,5 %ige Natronlauge zugegeben. Die wäßrige Phase wurde nach einer Reaktionszeit von 10 min bei 40 °C abgetrennt und die organische Phase einer Destillation unterworfen. 678 g Lösungsmittelgemisch wurden zurückgewonnen, das 448 g Epichlorhydrin und 192 g Isopropanol enthielt. An der wäßrigen Phase konnten durch Destillation weitere 7 g Isopropanol und 1 g Epichlorhydrin zurückgewonnen werden, so daß sich ein Verbrauch von 133 g Epichlorhydrin ergab. Das Harz wurde in Toluol gelöst und dreimal mit Wasser gewaschen. Danach wurde das Toluol abdestilliert.

Harzausbeute	232,5 g
Epichlorhydrinverbrauch pro Phenoläquivalent	95 g
Epoxidäquivalent	184
verseifbarer Chlorgehalt	0,25 %
Viskosität	19000 cP/20 °C

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Die Einsatzmengen und die Durchführung waren analog zum Beispiel 1, nur daß während beider Reaktionsstufen eine Temperatur von 70 - 75 °C eingehalten und die Natronlauge mit konstanter Dosiergeschwindigkeit zugegeben wurde.

Harzausbeute	233 g
Epichlorhydrinverbrauch pro Phenoläquivalent	120 g
Epoxidäquivalent	186
verseifbarer Chlorgehalt	0,35 %
Viskosität	24000 cP/20 °C

Beispiel 3

200 g Bisphenol F wurden in 740 g Epichlorhydrin, 240 g Isopropanol und 40 g Wasser gelöst und, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit 373 g 22,5 %iger Natronlauge umgesetzt.

Harzausbeute	302 g
Epichlorhydrinverbrauch pro Phenoläquivalent	96 g
Epoxidäquivalent	171
Verseifbarer Chlorgehalt	0,28 %
Viskosität	4900 cP/20°C

Beispiel 4

104 g (1 Phenoläquivalent) eines Novolaks mit einem mittleren Molgewicht von 350 wurden in 463 g Epichlorhydrin, 200 g Isopropanol und 50 g Wasser gelöst und analog zu Beispiel 1 mit 187 g einer 22,5 %igen Natronlauge umgesetzt.

Harzausbeute	153 g
Epichlorhydrinverbrauch pro Phenoläquivalent	94 g
Epoxidäquivalent	182
Verseifbarer Chlorgehalt	0,22 %
Viskosität	2700 cP/80°C

Beispiel 5

272 g Tetrabromdian wurden in 463 g Epichlorhydrin, 460 g Isopropanol und 70 g Wasser gelöst und analog zu Beispiel 1 mit 187 g einer 22,5 %igen Natronlauge umgesetzt.

Harzausbeute	328 g
Epichlorhydrinverbrauch pro Phenoläquivalent	96 g
Epoxidäquivalent	345
Verseifbarer Chlorgehalt	0,20
Erweichungspunkt (Ring-Kugel)	58 °C
Bromgehalt	48,3 %

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Epoxidharz durch Umsetzen von Epihalogenhydrin mit einer Phenolgruppen enthaltenden Verbindung im Äquivalenzverhältnis von mindestens 1:1 in Anwesenheit von organischen Lösungsmitteln und Alkalihydroxid und anschließende Aufarbeitung des Reaktionsproduktes, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer ersten Reaktionsstufe bei Temperaturen von 333 bis 423 K, vorzugsweise 338 bis 353 K, 10 bis 90 %, vorzugsweise 40 bis 60 %, der stöchiometrisch notwendigen Alkalihydroxidmenge kontinuierlich in 1 bis 75 %, vorzugsweise 5 bis 20 %, der Gesamtreaktionszeit (von 0,1 bis 4 Stunden) in das Reaktionsgemisch einträgt, in einer zweiten Reaktionsstufe während Abkühlens auf 293 bis 353 K, vorzugsweise 303 bis 323 K, die restliche Alkalihydroxidmenge bis zu insgesamt 80 bis 110 %, vorzugsweise 90 bis 100 %, der stöchiometrischen Menge kontinuierlich im restlichen Teil der Gesamtreaktionszeit für die beiden ersten Stufen in das Reaktionsgemisch einträgt, die wäßrige Alkalihalogenidphase abtrennt und die organische Phase ggf. nachverseift.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Phenolgruppen enthaltende Verbindung Bisphenol A, Bisphenol F, Tetrabromdian, Resorcin und Phenol-Aldehyd-Kondensate (Novoloke) eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Lösungsmittel niedere aliphatische Alkohole, Ketone, Äther, Chlorkohlenwasserstoffe, Aromaten oder Gemische davon in einer Menge von 5 bis 200 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes Epihalogenhydrin, verwendet werden.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Reaktionstemperatur der 1. Reaktionsstufe die Temperatur gewählt wird, bei der die Mischung siedet.

5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkalihydroxid wäßrige Natronlauge mit einer Konzentration von 5 bis 75 Gew.-% eingesetzt wird, vorzugsweise mit einer solchen Konzentration, daß nach der Umsetzung eine gesättigte Alkalichloridlösung vorliegt, die leicht von der organischen Phase abgetrennt werden kann.