



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 215 735

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 22 09 80
(21) (PV 6381-80)

(11)(B 1)

(51) Int. Cl.³
C 08 G 59/06

(40) Zveřejněno 30 06 81
(45) Vydáno 15 08 84

(75)
Autor vynálezu

DOBÁŠ IVAN ing. CSc.,
ROTHKEK BEDŘICH ing.,
MAKOVSKÝ LEOPOLD ing.,
STARÝ STANISLAV,
LIDARÍK MILOSLAV ing. CSc.,
ŠÍMA MILAN ing., PARDUBICE

ŠEDIVÝ JAROSLAV ing., LITOMĚŘICE
KOCIÁN ANTONÍN ing.,
RADA ANTONÍN ing.,
MACKŮ VLADISLAV ing.,
VOGEL TOMÁŠ ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54)

Způsob přípravy nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic

Pryskyřice se připravují katalyzovanou adicí vícemocných fenolů na epichlorhydrin, dehydrochlorací adičního produktu za varu reakční směsi účinkem alkalických hydroxidů za současného odstraňování vodních par z reakčního prostředí a izolací vzniklé pryskyřice z konečné reakční směsi. Dehydrochlorační fáze přípravy se uskutečňuje přidáváním 10 až 55% vodného roztoku alkalického hydroxidu při tlaku 20 až 60 kPa do vroucí směsi reakčních složek, jejíž teplota se přitom udržuje na hodnotě o 2 až 8 °C vyšší než je teplota varu reakční směsi azeotropického složení při tomtéž tlaku.

Vynález se týká způsobu přípravy nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic reakcí epichlorhydrinu s vícemocnými fenoly v přítomnosti alkalických hydroxidů.

Nízkomolekulární epoxidové pryskyřice se nejčastěji připravují katalyzovanou adicí vícemocných fenolů, zejména bisfenolů, na epichlorhydrin a následnou dehydrochlorací vzniklých chlorhydrinátů působením alkalických hydroxidů. Jako vícemocný fenol se nejčastěji používá bisfenol A, tj. 4,4'-dihydroxidifenylpropan (dian). Reakce mezi dianem a epichlorhydrinem jsou do značné míry ovlivňovány fyzikálně-chemickými podmínkami vedení reakcí. Účelem je dosáhnout maximálního výtěžku čistého dianbisglycidyléteru. Se sledem hlavních reakcí však probíhá též celá řada reakcí nežádoucích, souběžných i následných, které snižují výtěžek čistého dianbisglycidyléteru a zhoršují kvalitu produktu. Z vedlejších reakcí to jsou hydrolytické reakce epichlorhydrinu vedoucí k tvorbě glycerinu a jeho chlorovaných derivátů a glycidolu. Tyto produkty snižují výtěžek na epichlorhydrin a znečišťují produkt. Adicí dalších molekul dianu a epichlorhydrinu na monomerní dianbisglycidyléter nebo jeho meziprodukty vznikají vyšší polymery s delšími řetězci, které zvyšují průměrnou molekulovou hmotnost a viskozitu produktu a snižují epoxidový ekvivalent pryskyřice. Dalšími vedlejšími reakcemi vznikají produkty s nežádoucím vyšším obsahem chlóru nebo gelovité produkty, které znečišťují produkt a ztěžují separaci vodné a organické fáze při promývání produktu.

Aby se dosáhlo co možná nejvyššího výtěžku dianbisglycidyléteru a potlačila se tvorba vyšších polymerů, pracuje se obecně ve 3 až 6 násobném přebytku epichlorhydrinu proti dianu. Jako katalyzátor adice a současně jako dehydrohalogenační činidlo se používají alkalické hydroxidy, nejčastěji vodný roztok hydroxidu sodného, který se postupně přivádí do reakční směsi. Voda zavedená do systému spolu s hydroxidem sodným a voda vzniklá reakcí se odstraňují zpravidla azeotropickou destilací s epichlorhydrinem v průběhu syntézy. Tím se v maximální míře potlačí hydrolytické reakce epichlorhydrinu. Pracuje-li se za sníženého tlaku, sníží se bod varu reakční směsi, což se příznivě projeví i v potlačení nežádoucích reakcí. Teplota varu je též závislá (kromě na tlaku) též na obsahu vody v reakční směsi. Voda s epichlorhydrinem vytváří v reakční směsi azeotrop s minimální teplotou varu (u čistých reakčních složek za normálního tlaku 87 °C), čistý bezvodý epichlorhydrin vře za normálního tlaku při 115 °C. Pracuje-li se při maximálním bodu varu (za daného tlaku), tj. v bezvodém prostředí, dochází ve fázi dehydrochlorace ke zvýšené tvorbě vyšších polymerů. Při nízkém bodu varu reakční směsi, tj. v přítomnosti nadbytku vody, vzniká značný podíl hydrolytických produktů epichlorhydrinu.

U dosud známých postupů se pracuje převážně v bezvodém prostředí, aby se zabránilo degradaci epichlorhydrinu. Působením alkalického hydroxidu v bezvodé reakční směsi potom ale vzniká velké množství nerozpustného, gelovitého polymeru, který snižuje výtěžky základních reakcí, ale do značné míry také zhoršuje další zpracovatelnost surového produktu na čistou pryskyřici. Gelovité polymery zvyšují stabilitu vodných disperzí při praní pryskyřice vodou nebo vodnými roztoky, tím i ztěžují a zcela často znesnadňují rozdělení vodné a organické fáze. Tendence ke tvorbě gelovitých polymerů vzrůstá také se vzrůstající teplotou.

Uvedené problémy do značné míry řeší předložený vynález, jehož předmětem je způsob

přípravy nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic katalyzovanou adicí vícemocných fenolů, zejména bisfenolů a fenolických novolaků, následující dehydrochlorací adičního produktu za varu reakční směsi účinkem alkalických hydroxidů v množství 1 až 1,25 molu na každý ekvivalent fenolických hydroxylových skupin za současného odstraňování vodních par z reakčního prostředí a izolací získané pryskyřice z konečné reakční směsi. Podstata vynálezu spočívá v tom, že dehydrochlorace nebo alespoň její část se provádí přidáváním 10 až 55% vodného roztoku alkalického hydroxidu při tlaku 20 až 60 kPa do vroucí směsi reakčních složek, jejíž teplota se přitom udržuje na hodnotě o 2 až 8 °C vyšší než teplota varu reakční směsi azeotropického složení při stejném tlaku.

Za těchto podmínek dochází k potlačení nežádoucích reakcí jak ve směru tvorby vyšších polymerů, tak i produktů hydrolýzy epichlorhydrinu. Snížení bodu varu reakční směsi je dosahováno snížením tlaku. Nejnižší bod varu za téhož tlaku má reakční směs tehdy, obsahuje-li vody tolik (nebo více), kolik odpovídá jejímu azeotropickému složení. Při menším obsahu vody bod varu za téhož tlaku přiměřeně stoupne. Aby se udržel obsah vody v systému v optimálních hranicích, udržuje se bod varu na hodnotě o 2 až 8 °C vyšší, než odpovídá bodu varu reakční směsi při azeotropickém složení. Za varu odchází voda ze systému ve formě par, která se po kondenzaci rozdělí na vodnou a organickou fázi (epichlorhydrin). Organickou fázi je možno zpět vracet do reakčního systému, voda se již nevrací. Voda přichází do systému především vodným roztokem alkalického hydroxidu, část jí vzniká také dehydrochloreační reakcí. Za konstantního tlaku a konstantní intenzity varu se obsah vody v systému, tedy i bod varu, udržuje konstantní rychlostí dávkování roztoku alkalického hydroxidu. Stoupne-li teplota při nastaveném konstantním tlaku, je to zapříčiněno zpomalením dávkování alkalického louhu nebo zrychlením odpařování vody. To má za následek zvýšení podílu gelovitých polymerů v reakčním produktu. Jestliže naopak za téhož tlaku teplota klesne pod uvedenou hranici, je to způsobeno zrychlením dávkování louhu nebo zpomalením odparu vody a následky se projeví vyšším podílem hydrolytických produktů epichlorhydrinu, a tím také snížením výtěžnosti z této suroviny.

Reakcemi se sice také poněkud mění složení reakční směsi, protože se však pracuje v nadbytku epichlorhydrinu a ostatní složky mimo vodu neovlivňují příliš těkavost par systému, je bod varu trvale určen především poměrem epichlorhydrin/voda.

Shora uvedený regulovaný stav vody v reakčním systému není zpravidla nutné udržovat po celou dobu průběhu dehydrochloreační reakce. Obvykle se na počátku dávkuje roztok alkalického hydroxidu bez odstraňování vody ze systému. Teprve po přidání 10 až 30 % celkového množství se sníží tlak a počne se azeotropicky odstraňovat voda. Počáteční bod varu se při daném tlaku drží po nějakou dobu na konstantní hodnotě, odpovídající bodu varu při azeotropickém složení. Teprve po odstranění určitého množství vody počne bod varu stoupat. Další luh se pak dávkuje ve shora uvedeném teplotním rozmezí nad bodem varu azeotropické směsi. Dávkování louhu a celé zařízení syntézy lze řešit automatizačními prvky.

Postup dehydrochlorace podle vynálezu umožňuje přípravu pryskyřic o vyšší čistotě a s vyšším výtěžkem. Vlivem snížené teploty probíhají reakce vedoucí k tvorbě pryskyřic ještě přijatelnou rychlostí, avšak v maximální míře jsou potlačeny nežádoucí reakce vedlejší, spo-

jené s degradací surovin a znečišťováním konečného produktu vyššími, gelovitými polymery. Současným odpařováním vody z reakční směsi se její obsah udržuje v optimálních hranicích.

Předložený vynález je doložen příklady provedení, které však rozsah vynálezu neomezuji.

Příklad 1

Do míchané reakční nádoby opatřené zpětným a sestupným chladičem par se vnese na 1 mol (228g) dianu 10 molů (925 g) epichlorhydrinu, obsah se ohřeje na 60 °C a přidá se 9,53 g 42% vodného roztoku hydroxidu sodného. Po 30 minutách se během 3 hodin přidá rovnoměrně dalších 47,6 g téhož roztoku NaOH. Potom se sníží tlak na 25 kPa a při teplotě ca 65 °C se azeotropicky destiluje, přičemž se organická fáze kondenzátu vrací zpět do reakční nádoby a voda se odděluje. Když teplota při stejném tlaku stoupne na 67 °C, počne se přidávat rovnoměrně další vodný roztok NaOH uvedené koncentrace, a to celkem 114,3 g během 1 hodiny. Přitom se azeotropicky destiluje při teplotě 68 až 70 °C. Po ukončení dávkování NaOH se azeotropicky odvodňuje při stálém tlaku až do teploty 97 °C, potom se tlak sníží na 8 až 10 kPa a vydestiluje se veškerý epichlorhydrin. Obsah reakční nádoby se dále zředí toluenem, vyloučená sůl se odstředí, toluenový roztok se promyje vodou, ohřeje na 60 °C a přidá se za míchání rovnoměrně 47,6 g 42% vodného roztoku NaOH. Teplota se zvýší na 80 °C a obsah se míchá ještě 1 hodinu. Toluenový roztok se znovu promyje vodou, toluen se odpaří a pryskyřice se za horka přefiltruje přes hustou textilní nebo papírovou přepážku.

Získaná čistá nízkomolekulární pryskyřice obsahuje minimálně 0,52 epoxyekvivalentů na 100 g pryskyřice, maximálně 0,5 % hmot. Cl a vikazuje viskozitu 10 až 12 Pa.s při obsahu sušiny minimálně 99,50 %.

Příklad 2

Do aparatury jako v příkladu 1 se vnese na 1 mol dianu 10 molů epichlorhydrinu, obsah se ohřeje na 60 °C a přidá se 14,73 g 38% vodného roztoku hydroxidu draselného. Po 30 minutách se během 3 hodin přidá rovnoměrně dalších 58,94 g téhož roztoku KOH. Potom se sníží tlak na 25 kPa a při teplotě 65 °C se azeotropicky oddestilovává voda, přičemž epichlorhydrinová fáze se po separaci vrací zpět. Když teplota stoupne na 67 °C, počne se přidávat další 38% vodný roztok KOH, a to celkem 199 g během 1 hodiny. Teplota se udržuje za stálého tlaku v rozmezí 68 až 70 °C. Po ukončení dávkování KOH se dále odvodňuje až do teploty 97 °C, načež se tlak sníží na 8 až 10 kPa a vydestiluje se zbývající epichlorhydrin. Do reakční směsi se přidá toluen, odstředí se vyloučená sůl, roztok pryskyřice se promyje vodou a po ohřátí na 60 °C se za míchání přidá rovnoměrně ještě 73,7 g 38% vodného roztoku KOH. Potom se teplota zvýší na 80 °C a míchá se ještě 1 hodinu. Toluenový roztok se znovu promyje vodou, toluen se odpaří a pryskyřice se přefiltruje.

Získaná epoxydová pryskyřice má stejné parametry jako v příkladu 1.

Příklad 3

Do reakční nádoby opatřené míchadlem, zpětným a sestupným chladičem se za míchání vnese 30 molů epichlorhydrinu, 20 molů izopropylalkoholu a 10 ekvivalentů (vztaheno na fenolické hydroxylové skupiny) rozmělněného nízkomolekulárního fenolformaldehydového novolaku. Po vyhřátí

obsahu reaktoru na 80 °C a rozpuštění novolaku se ke vzniklému roztoku přidají 2 moly hydroxidu sodného ve formě 42% vodného roztoku a směs se míchá po dobu 30 minut. Potom se sníží tlak na 30 kPa a při teplotě cca 70 °C se azeotropicky oddestilovává voda s epichlorhydrinem, přičemž oddělený epichlorhydrin se vrací zpět a voda se odstraňuje. Když teplota vystoupí na 73 °C, počne se rovnoměrně přidávat další dávka roztoku hydroxidu sodného uvedené koncentrace tak, aby v průběhu 90 minut bylo přivedeno do reakční směsi 6,05 molu NaOH. Po skončení dávkování hydroxidu se pokračuje v azeotropickém odvodňování při stejném tlaku až do teploty 100 °C. Pak se tlak sníží na 5 až 10 kPa a vydestiluje se zbytek epichlorhydrinu. Obsah reakční nádoby se zředí toluenem a vyloučená sůl se odstředí. Toluenový roztok se promyje vodou, vyhřeje na 50 °C a za míchání se k němu rovnoměrně přidávají po dobu 30 minut celkem 2 moly NaOH ve formě 42% vodného roztoku. Směs se pak míchá ještě 30 minut, toluenový roztok se znovu promyje vodou, toluen se oddestiluje a pryskyřice se za horka přefiltruje.

Získaná epoxidová novolaková pryskyřice je světle hnědé barvy, obsahuje 0,45 % hmot. organicky vázaného chlóru a 0,530 epoxyekvivalentů na 100 g.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic katalyzovanou adicí vícemocných fenolů, zejména bisfenolů a fenolických novolaků, na epichlorhydrin, následující dehydrochlorací adičního produktu za varu reakční směsi účinkem alkalických hydroxidů v množství 1 až 1,25 molu na každý ekvivalent fenolických hydroxylových skupin za současného odstraňování vodních par z reakčního prostředí a izolací získané pryskyřice z konečné reakční směsi, vyznačující se tím, že dehydrochlorace nebo alespoň její část se provádí přidáváním 10 až 55% vodného roztoku alkalického hydroxidu při tlaku 20 až 60 kPa do vroucí směsi reakčních složek, jejíž teplota se přitom udržuje na hodnotě o 2 až 8 °C vyšší než teplota varu reakční směsi azeotropického složení při stejném tlaku.