DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Wirtschaftspatent**

(19) **DD** (11) **216 471 A1**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

3(51) **C 08 G 59/00**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 G/252 578 5 (22) 30.06.83 (44) 12.12.84

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

(72) Röhrborn, Horst, Dipl.-Ing.; Lichtenfeld, Klaus, Dipl.-Chem.; Pankert, Rolf; Ehrig, Rainer, Dr. Dipl.-Chem.; Günther, Joachim, Dr. Dipl.-Ing.; Reinhardt, Hans-Jürgen, Dr. Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Aufarbeitung von epoxidharzhaltigen Reaktionsgemischen

(57) Das Verfahren zur Aufarbeitung von epoxidharzhaltigen Reaktionsgemsichen wird angewendet zur Abtrennung von Epoxidharz aus einem bei dem Azeotropverfahren zur Herstellung von niedermolekularem Epoxidharz nach der Epichlorhydrinabtrennung anfallenden Reaktionsgemisch, das neben Epoxidharz und anorganischen Salzen besonders aus festen organischen Nebenprodukten besteht. Ziel des Verfahrens ist es, daß das Epoxidharz aus dem Reaktionsgemisch möglichst vollständig oder bis zu einem geringen Restgehalt aufgelöst wird. Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Aufarbeitung von epoxidharzhaltigen Reaktionsgemischen zu entwickeln, bei dem das Epoxidharz möglichst vollständig aufgelöst wird. Sie wird gelöst, indem der Löseprozeß gestaffelt durchgeführt wird. Hierbei wird zunächst das wasserunlösliche organische Lösungsmittel, und danach, wenn das Harz möglichst vollständig aufgelöst ist, Wasser zugegeben. Eine Behinderung der Auflösung des Epoxidharzes, das an den vorhandenen Feststoffpartikeln anhaftet, kann somit ausgeschlossen werden. In dem anfallenden Wasser ist der Restharzgehalt so niedrig, daß eine weitere Rückgewinnung hieraus nicht mehr erforderlich ist.

ISSN 0433-6461

7 Seiten

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Leuna, den 21.06.1983

LP 8312

Titel der Erfindung

Verfahren zur Aufarbeitung von epoxidharzhaltigen Reaktionsgemischen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Das Verfahren zur Aufarbeitung von epoxidharzhaltigen Reaktionsgemischen wird angewendet bei der Aufarbeitung der bei den Azeotropverfahren zur Herstellung von niedermolekularem Epoxidharz anfallenden Reaktionsmischung, die aus Epoxidharz, anorganischen Salzen, einem Restgehalt an Epichlorhydrin und flüssigen und festen organischen Nebenprodukten aus der Synthesestufe besteht. Es bezieht sich auf die Abtrennung des Epoxidharzes aus dieser Mischung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Das in der bei den Azeotropverfahren zur Herstellung von niedermolekularem Epoxidharz nach der Epichlorhydrinabtrennung anfallenden Reaktionsmischung enthaltene Epoxidharz wird in der Regel bei allen bekannten Verfahren

(DE-AS 1016273, DD-PS 120213) in der Art und Weise aufgearbeitet, daß die Reaktionsmischung mit einem organischen Lösungsmittel versetzt wird.
Für die Abtrennung der in der Reaktionsmischung ebenfalls vorliegenden anorganischen Salze stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. Nachfolgend soll jedoch nur der Fall betrachtet werden, daß die Entfernung des Salzes mit Wasser (DD-PS 120213) vorgenommen wird. Der Einsatz von Wasser ist besonders bei solchen Verfahren zur Herstellung von niedermolekularem Epoxidharz zweckmäßig, wo neben den anorganischen Salzen auch organische Nebenprodukte aus der Synthesestufe in der Reaktionsmischung (DD-PS 120213, DE-AS 1016273, DE-OS 1116391), besonders aber feste Stoffe in größeren Mengen, vorliegen. Diese Produkte sammeln sich in der Wasserphase an. Sie liegen damit in einem transport- und verarbeitungsfreundlichen Zustand vor.
Als organische Lösungsmittel werden dabei im technischen Maßstab wasserunlösliche Verbindungen, vorwiegend Aromaten, bzw. Toluol, Benzol und Xylol, verwendet.
Der Mangel der bekannten technischen Verfahren, die diese Methode zur Aufarbeitung der Reaktionsmischung nutzen, ist, daß keine näheren Hinweise zur Gestaltung des Löseprozesses des Epoxidharzes gegeben werden, wenn größere Mengen an festen polymeren Nebenprodukten vorhanden sind.
Es ist lediglich zu finden, daß durch verschieden polare Lösungsmittel eine unterschiedlich schnelle Auflösung von niedermolekularen Epoxidharzen herbeigeführt werden kann (DD-PS 42213). Unabhängig von dieser Tatsache wird in Gegenwart von Wasser jedoch eine zusätzliche Behinderung des Auflösungsprozesses des Harzes ausgelöst, besonders von diesem, das an den polymeren Feststoffteilchen anhaftet. Dies führt dazu, daß die an den Polymerteilchen noch anhaftende Restmenge in einer zusätzlichen Verfahrensstufe aus der wäßrigen Feststoffphase abgetrennt werden muß.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, das bei den Azeotropverfahren zur Herstellung von niedermolekularem Epoxidharz anfallende Reaktionsgemisch, das neben dem Epoxidharz und anorganischen Salzen auch feste polymere Nebenprodukte in größeren Mengen enthält, mit einem organischen Lösungsmittel, das in Wasser unlöslich ist, und Wasser so aufzuarbeiten, daß das Epoxidharz vollständig oder bis zu einem geringen Restgehalt in dem Lösungsmittel enthalten ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem der Löseprozeß zur Auflösung des bei den Azeotropverfahren zur Herstellung von niedermolekularem Epoxidharz anfallenden Reaktionsgemisches so gestaltet ist, daß das Epoxidharz möglichst vollständig von dem wasserunlöslichen organischen Lösungsmittel aufgelöst wird. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der gesamte Löseprozeß gestaffelt durchgeführt wird. Hierbei wird zunächst das Reaktionsgemisch mit dem Lösungsmittel intensiv durchmischt. Zweckmäßig ist es, wennman hierbei bei höherer Temperatur als der Raumtemperatur arbeitet. Nach Ablauf einer Lösezeit von mindestens 15 Min., nach der an dem vorliegenden festen polymeren Nebenprodukt und den anorganischen Salzkristallen kein oder nur noch eine geringe Restmenge Epoxidharz anhaftet, wird dann Wasser zugegeben. Das feste organische Nebenprodukt und die wasserlöslichen organischen Syntheseprodukte gehen dabei in die Wasserphase über. Daneben läuft auch die Auflösung der anorganischen Salze ab. Eine weitere Auflösung von noch vorhandenen Epoxidharz findet in Anwesenheit von Wasser dann nur noch in ganz geringem Umfang statt, weil der Löseprozeß für das Harz stark behindert wird, da das organische Lösungsmittel und Wasser ineinander unlöslich bzw.

wenig löslich sind. Sie muß daher schon in der ersten Stufe des Löseprozesses möglichst vollständig bis zu einem vertretbaren Restgehalt vollzogen sein.
Als Lösetemperatur für die erste Stufe, wo mit dem organischen Lösungsmittel gearbeitet wird, hat sich ein Temperaturbereich von 50 bis 75 °C als ausreichend erwiesen.
In der zweiten Stufe dagegen, wo die Wasserzugabe erfolgt, ist keine höhere Temperatur notwendig, eine weitere Temperierung kann somit entfallen.
Der erreichbare Restgehalt des Epoxidharzes in dem feststoffhaltigen Wasser liegt in solcher Größenordnung vor, daß eine weitere Nachbehandlung der Wasserphase zur Rückgewinnung von Epoxidharz nicht mehr erforderlich ist.
Damit anschließend die organische Harzlösungsphase von dem Wasser abgetrennt werden kann, sind das organische Lösungsmittel und Wasser in einem bestimmten Verhältnis und einer festgelegten Menge zuzugeben.

Ausführungsbeispiel

In einem Rührgefäß wurde zu dem in der Synthesestufe anfallenden Rohharzgemisch, bestehend aus niedermolekularem Epoxidharz, anorganischen Salzen (Alkalichlorid, Alkalikarbonat und im geringen Umfang Alkalihydrogenkarbonat), einer geringen Restmenge Epichlorhydrin und flüssigen und festen Nebenprodukten, nachdem es auf 50 °C aufgeheizt wurde, Toluol zugegeben. Die Toluolmenge war so bemessen, daß eine ca. 30 %ige Harzlösung entstand. Nachdem das Lösungsmittel zugegeben war, wurde das Gefäß wieder auf 50 °C aufgeheizt und auf dieser Temperatur unter Rühren 15 Min. belassen. Danach wurde Wasser zugegeben und 10 Min. weitergerührt. Die Wassermenge war so berechnet, daß sich eine ca. 18 %ige Salzlösung bildete. Hierbei wurde davon ausgegangen, daß das Salzgemisch nur aus Chlorid besteht.
In einem Parallelversuch mit gleicher Rohharzmenge wurden

Toluol und Wasser bei der Temperatur von 50 °C gleichzeitig zugegeben. Die Lösezeit betrug in diesem Fall 30 Minuten. Die Lösungsmittel- und Wassermenge waren in beiden Fällen gleich, da die Rohharzmenge auch den selben Betrag hatte. Nach Beendigung des Löseprozesses wurde nach einer einstündigen Absetzzeit bei beiden Fällen die toluolische Harzlösung von der Wasserphase mit dem festen organischen Nebenprodukt sauber abgetrennt. Aus der Wasserphase, in der das feste Nebenprodukt in einer Schicht an der Oberfläche sedimentiert war, wurden je Versuch zwei repräsentative Proben entnommen. Aus diesen Proben wurden dann der Feststoff und andere ungelösten Anteile abgetrennt.
In diesen Rückständen wurde danach der Restharzgehalt nach einer hierzu speziell erarbeiteten Analysenvorschrift bestimmt, in der als Lösungsmittel für das Harz Aceton diente, das auf Grund seines stark polaren Charakters gegenüber den nur mäßig polaren aromatischen Lösungsmitteln zu einer vollständigen Harzauflösung führt und das außerdem mit Wasser löslich ist. Die Analysen brachten folgende Ergebnisse:

Versuch	% Harz/Trockensubstanz
Toluol/Wasser gleichzeitig zugegeben	25 % (Durchschnittswert)
Toluol/Wasser getrennt zugegeben	5,4 % (Durchschnittswert)

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß durch eine getrennte Zugabe von Lösungsmittel und Wasser eine vollständigere Auflösung des Epoxidharzes in dem Reaktionsgemisch möglich ist.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Aufarbeitung von epoxidharzhaltigen Reaktionsmischungen, die neben Epoxidharz und anorganischen Salzen auch aus festen organischen Nebenprodukten aus der Reaktionsstufe bestehen, durch Zugabe eines wasserunlöslichen organischen Lösungsmittels und Wasser, gekennzeichnet dadurch, daß das wasserunlösliche organische Lösungsmittel und das Wasser gestaffelt zugegeben werden, wobei zuerst die Lösungsmittel- und dann nach Ablauf von mindestens 15 Min. Lösezeit die Wasserzugabe erfolgt.