



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

232758
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 G 59/06

(22) Přihlášeno 03 05 82
(21) (PV 3150-82)

(40) Zveřejněno 17 07 84

(45) Vydáno 15 01 87

(75)

Autor vynálezu

JEŘÁBEK OLDŘICH ing., WIESNER IVO ing.,
ŠAULI VLASTIMIL ing., KROUPA JIŘÍ dipl. tech., VOGEL TOMÁŠ ing.,
MAXA MILAN ing., ÚSTÍ nad Labem

(54) Způsob přípravy epoxidových pryskyřic

1

2

Výroba epoxidových pryskyřic kondenzací epichlorhydrinu s dianem prováděná ve dvou stupních podle vynálezu tak, že se v prvním stupni provede reakce dianu s epichlorhydrinem 15 až 70 % celkového potřebného množství hydroxidu, z reakční směsi se odstraní nezreagovaný epichlorhydrin a ve druhém stupni se zbytkem hydroxidu kondenzace dokončí. Odstranění nezreagovaného epichlorhydrinu se provádí azeotropickou destilací s vodou za normálního nebo sníženého tlaku, dokud obsah epichlorhydrinu neleží v rozmezí 1- až 3násobku jeho rozpustnosti ve vodě při teplotě dělení fází.

Vynález se týká způsobu přípravy epoxidových pryskyřic kondenzací epichlorhydrinu s dianem v molárním poměru 1,8 až 10 : 1 působením hydroxidu alkalického kovu ve dvou stupních s odstraňováním nezreagovaného epichlorhydrinu.

Při přípravě epoxidových pryskyřic kondenzací epichlorhydrinu s dianem působením alkalického hydroxidu dochází obzvláště při použití přebytku epichlorhydrinu oproti teoretické potřebě k jeho degradaci hydrolytickými a polymeračními reakcemi. Takové ztráty snižují množství epichlorhydrinu, jež lze získat z konečné reakční směsi a recyklovat znovu do technologického procesu.

Vlastní epoxidová pryskyřice vzniká dvěma hlavními následnými reakcemi. První z nich je adice epichlorhydrinu na fenolické skupiny dianu za vzniku chlorhydrinetérů a druhá pak jejich dehydrohalogenace za vzniku epoxidových skupin.

Ke značným ztrátám epichlorhydrinu dochází u známých jednostupňových způsobů, kde obě fáze přípravy, tj. adiční a dehydrohalogenační, probíhají bez zřetelného technologického oddělení.

Ačkoli se k omezení nežádoucích degradačních reakcí epichlorhydrinu používá buď pomocné organické rozpouštědlo (rozpuštědlová technologie), nebo příprava se provádí při varu reakční směsi za současného odstraňování roztokem alkalického hydroxidu vnesené nebo reakcí vzniklé vody (azeotropické kondenzace) vznikají stále ještě významné ztráty epichlorhydrinu. V největší míře k nim dochází v konečné fázi kondenzace, kdy je nezreagovaný epichlorhydrin vystaven působení alkalického hydroxidu ve formě volné fáze po poměrně dlouhou dobu, danou dosažením požadovaného obsahu organicky vázaného chloru.

Poněkud účinnější jsou ty dvoustupňové způsoby, kdy se v první fázi provede adice epichlorhydrinu na dian a po azeotropickém odstranění přítomné vody se kondenzace dokončí zbytkem alkalického hydroxidu za současného azeotropického odstraňování spolu s hydroxidem vnesené a reakcí vzniklé vody. Snížením obsahu vody ve druhé fázi reakce se sice degradační reakce do jisté míry potlačí, nikoli však vyloučí.

Nevýhodou těchto postupů je i to, že z azeotropického odstraňování vody během kondenzace odpadá voda nasycená epichlorhydrinem, který je nutno dodatečným zpracováním oddělit.

Podstatným záporem je i fakt, že při odstraňování epichlorhydrinu z bezvodé reakční směsi odpařením je nutno pracovat v konečné fázi za vysokých teplot a velmi malého tlaku. I přesto zůstává v odparku částečně epichlorhydrin, nehledě k tomu, že při nízkém tlaku dochází vlivem nízkého rosného bodu par a případné přítomnosti inertních plynů ke zhoršení kondenzace a úniku par epichlorhydrinu do odplynů.

Problémy vznikající i přítomností značného množství reakcí vzniklého pevného NaCl, který nepříznivě ovlivňuje vzhledem k podmínkám odpařování náročnost na konstrukci a provozní spolehlivost odpařovacích aparátů. Z hlediska ztrát epichlorhydrinu se jeví nejvýhodnější způsob, ve kterém se částí alkalického hydroxidu provede reakce epichlorhydrinu s dianem, epichlorhydrin se z reakční směsi odstraní odpařením a kondenzace se dokončí zbytkem potřebného množství hydroxidu.

I tento způsob trpí určitými nedostatky. Jestliže se složení 2 hlavních těkavých složek v reakční směsi, tj. epichlorhydrinu a vody, pohybuje v rozmezí čistý epichlorhydrin až azeotrop epichlorhydrin — voda při daném tlaku, v konečné fázi odpařování z těkavých složek převládá epichlorhydrin a k jeho odstranění je nutné vést proces při vyšších teplotách a nízkému tlaku. To s sebou přináší nevýhody již dříve diskutované.

Je-li obsah epichlorhydrinu v těkavých složkách v reakční směsi nižší, než jeho obsah v azeotropu epichlorhydrin — voda při daném tlaku, je v konečné fázi odpařování přítomna z těkavých složek převážně voda. Odpařování se pak ukončí, jestliže obsah epichlorhydrinu v reakční směsi poklesne pod zanedbatelnou hodnotu.

Nevýhodou v tomto případě je vznik značného množství vody, obsahující rozpuštěný epichlorhydrin, který je nutno dodatečně oddělit.

Nyní byl nalezen způsob přípravy epoxidových pryskyřic, který nedostatky známých postupů odstraňuje. Postup spočívá v kondenzaci epichlorhydrinu s dianem v molárním poměru 1,8 až 10 : 1, případně v přítomnosti vody působením alkalického hydroxidu ve dvou stupních podle vynálezu tak, že se v prvním stupni provede reakce epichlorhydrinu s dianem 15—17% celkového potřebného množství alkalického hydroxidu, poté se z reakční směsi odstraní epichlorhydrin a kondenzace se dokončí zbytkem hydroxidu.

Odstranění epichlorhydrinu z reakční směsi se provádí azeotropickou destilací s vodou za normálního nebo sníženého tlaku do 10 kPa, přičemž po kondenzaci par se oddělená vodná fáze vrací do vroucí reakční směsi, dokud obsah epichlorhydrinu v kondenzátu neleží v rozmezí 1- až 3násobku jeho rozpustnosti ve vodě při teplotě dělení fází z kondenzátu. Poté se z reakční směsi těkavé složky jen částečně odpaří a kondenzát se celý zachycuje.

Postup dle vynálezu má řadu výhod. Jednou z nich je i skutečnost, že i při složení těkavých složek v reakční směsi ležícím v oblasti azeotrop epichlorhydrin — voda a čistý epichlorhydrin se recirkulací vodní fáze posunuje toto složení během destilace do oblasti azeotrop — čistá voda. Tím v konečné fázi destilace obsah epichlorhydrinu

vlivem jeho vysoké relativní těkavosti klesne na zanedbatelnou hodnotu ještě před úplným odpařením těkavých složek.

Toto je další výhoda postupu dle vynálezu, neboť umožňuje minimalizovat množství vody s rozpuštěným epichlorhydrinem, odpadající z procesu. Část celkového množství vody tak zůstává spolu s netěkavými složkami v destilačním zbytku a v konečné fázi reakce, prováděné zbytkem vodného roztoku hydroxidu, není na závadu.

Další výhodou je možnost volbou vhodných podmínek kondenzace a azeotropické destilace recyklovat všechnu odpadní vodu s rozpuštěným epichlorhydrinem znovu do procesu. Tohoto se docílí v případě, že destilační zbytek obsahuje při zanedbatelném množství epichlorhydrinu právě takové množství vody, které bylo do reakční směsi v první fázi kondenzace vneseno společně s hydroxidem a vzniklo reakcí. Způsob podle vynálezu je tedy vysoce účinný na využití epichlorhydrinu a vznikají při něm jen minimální nebo žádné nároky na separaci epichlorhydrinu z odpadních vod.

Vlastní postup spočívá ve smíchání epichlorhydrinu, dianu či polyhydrátu dianu a případně odpadní vody s rozpuštěným epichlorhydrinem v reakční nádobě a vyhřátí jejího obsahu na požadovanou teplotu. Poté se provede první fáze reakce částí celkového množství vodného roztoku hydroxidu. Reakční směs se tak vyhřeje k varu za normálního, případně sníženého tlaku a páry se vedou do chladiče. Kapalný kondenzát stéká do kontinuální děličky fází odkud se vrchní vodná fáze uvádí zpět do reakční směsi.

Po dosažení požadovaného složení kondenzátu se tento uvádí do příslušné předlohy. Reakční směs se pak odpařuje tak dlouho, dokud není získán požadovaný objem destilátu. Kondenzace se dokončí po úpravě teploty destilačního zbytku a případném naředění vodou nebo organickým rozpouštědlem zbylou částí hydroxidu. Nakonec se epoxidová pryskyřice z konečné reakční směsi vyizoluje.

Příklad 1

Do baňky se nasadí 228 g dianu, 278 g epichlorhydrinu a 40 g vody s obsahem 1,5 gramů epichlorhydrinu. Směs se vyhřeje na 45 °C a při této teplotě se během 2 hodin přidá rovnoměrně za míchání 50 g 40% vodního roztoku NaOH. Reakční směs se vy-

hřeje k varu a zkondenzované páry se uvádějí do děličky fází při teplotě 25 °C. Když obsah epichlorhydrinu v kondenzátu činí 10,5 % hm., uvádí se tento do předlohy, dokud se nezíská 40 g destilátu. Poté se destilační zbytek v baňce ochladí na 80 °C po předchozím přidání 180 g vody a během 20 minut se přidá 140 g 40% roztoku NaOH.

Reakční směs se ještě 15 minut míchá při 85 °C. Pak se přidá 100 g vody, 350 g toluenu a po rozpuštění pryskyřice se toluenová fáze odseparuje, zneutralizuje CO₂, odvodní, filtruje a absolutizuje. Produkt obsahuje 0,360 mol epoxyskupin/100 g a 0,19 % hm. chloru. Je získáno také 40 g destilátu o obsahu 4 % hm. epichlorhydrinu a 126,5 g epichlorhydrinu o obsahu 1,6 % hm. vody.

Příklad 2

Do reaktoru se vnese 228 g dianu, 555 g epichlorhydrinu a směs se vyhřeje na 55 °C. Při této teplotě se během 3 hodin přidá rovnoměrně 100 g 40% roztoku NaOH. Poté se upraví tlak v reakčním prostoru na 20 kPa a směs se uvede k varu. Kondenzát se uvádí do kontinuální děličky, odkud se horní vodná fáze vrací do vroucí reakční směsi. Když klesne obsah epichlorhydrinu v kondenzátu na 15,5 % hm., zachytí se ještě 25 gramů destilátu v předloze. Poté se zruší vakuum a po přidání 100 g vody se během 10 minut přikape 110 g 40% roztoku NaOH. Směs se pak ještě míchá 20 minut při 80 °C a po přidání 100 g vody a 330 g toluenu zpracuje jako v příkladě 1. Získá se produkt obsahující 0,504 mol epoxyskupin/100 gramů a 0,25 % hm. chloru. Je také zachyceno 25 g destilátu obsahujícího 2,0 g epichlorhydrinu a 371 g epichlorhydrinu o obsahu 1,6 % hm. vody.

Příklad 3

Do baňky se předloží 278 g epichlorhydrinu a k němu se za chlazení připustí 275 g dianhydrátu o obsahu 17 % hm. vody. Poté se přidá při 70 °C rovnoměrně 65 g 40% roztoku NaOH během 120 minut. Směs se pak azeotropicky zbaví epichlorhydrinu za normálního tlaku. Získá se 30 g destilátu o obsahu 5,7 % epichlorhydrinu a 122,9 g epichlorhydrinu o obsahu 1,6 % hm. vody. Kondenzace se dokončí 125 g 40% roztoku NaOH při 90 °C. Získaný produkt obsahuje 0,367 mol epoxyskupin a 0,17 % chloru.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy epoxidových pryskyřic kondenzací epichlorhydrinu s dianem v molárním poměru 1,8 až 10:1, popřípadě v přítomnosti vody působením hydroxidu alkalického kovu ve dvou stupních, vyznačený tím, že se v prvním stupni provede reakce dianu s epichlorhydrinem 15 až 70% celkového potřebného množství hydroxidu alkalického kovu, z reakční směsi se odstraní nezreagovaný epichlorhydrin a ve druhém stupni se dokončí kondenzace zbytkem

hydroxidu alkalického kovu, odstranění epichlorhydrinu z reakční směsi se provádí azeotropickou destilací s vodou za normálního nebo sníženého tlaku nad 10 kPa, přičemž po kondenzaci par se oddělená vodná fáze vrací do vroucí reakční směsi, dokud obsah epichlorhydrinu v kondenzátu neleží v rozmezí jedno- až trojnásobku jeho rozpustnosti ve vodě při teplotě dělení fází, a potom se z reakční směsi částečně odpaří těkavé složky.