



⑪ CH 661 925 A5

⑯ Int. Cl. 4: C 07 D 301/30  
C 07 D 303/16

// B 01 J 31/02

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑯ Gesuchsnummer: 5545/84

⑯ Inhaber:  
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)

⑯ Anmeldungsdatum: 20.11.1984

⑯ Erfinder:  
Blazejak, Manfred, Düsseldorf (DE)

⑯ Priorität(en): 14.12.1983 DE 3345248

⑯ Vertreter:  
E. Blum & Co., Zürich

⑯ Patent erteilt: 31.08.1987

⑯ Patentschrift  
veröffentlicht: 31.08.1987

⑯ Verfahren zur Herstellung von Hexahydrophthalsäurediglycidylester.

⑯ Zur Herstellung von Hexahydrophthalsäurediglycidylester durch Umsetzung der Hexahydrophthalsäure mit überschüssigem Epichlorhydrin in Gegenwart eines Katalysators bei Temperaturen von 60 - 80 °C unter Rückfluss des Epichlorhydrins im Vakuum bei 600 bis 100 mbar zum Bis-(chlorhydrinester) der Hexahydrophthalsäure und Überführung des Bis-(chlorhydrinesters) in den Hexahydrophthalsäurediglycidylester wird als Katalysator bei der Bis-chlorhydrinesterherstellung eine Kombination von 0,5 - 4 Gew.-% Kaliumcarbonat und 4 - 8 Gew.-% Isopropanol, stets bezogen auf Hexahydrophthalsäure, verwendet.

## PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Herstellung von Hexahydrophthalsäurediglycidylester durch Umsetzung der Hexahydrophthalsäure mit überschüssigem Epichlorhydrin in Gegenwart eines Katalysators bei Temperaturen von 60–80 °C unter Rückfluss des Epichlorhydrins im Vakuum bei 600 bis 100 mbar zum Bis-(chlorhydrinester) der Hexahydrophthalsäure und Überführung des Bis-(chlorhydrinesters) in den Hexahydrophthalsäurediglycidylester, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator bei der Bis-chlorhydrinesterherstellung eine Kombination von 0,5–4 Gew.-% Kaliumcarbonat und 4–8 Gew.-% Isopropanol, stets bezogen auf Hexahydrophthalsäure, verwendet wird.

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Hexahydrophthalsäurediglycidylester.

Es ist bekannt, 2,3-Epoxypropylcarbonsäureester durch Umsetzung von Dicarbonsäuren mit Epichlorhydrin in Gegenwart von Katalysatoren herzustellen. Eine Aufzählung und die Beschreibung der Verfahren sind z. B. in der Offenlegungsschrift DE-OS 2 405 933 enthalten. Die gleiche Schrift offenbart ein Zweistufen-Herstellungsverfahren, bei dem in der ersten Stufe für die Herstellung der Bis-(2-hydroxy-3-chlorpropylester) der Hexahydrophthalsäure [=Bis-(chlorhydrinester)] als Katalysatoren Alkalialze der ortho-Phosphorsäure verwendet werden. Das Verfahren wird bei Temperaturen von 80–115 °C, vorwiegend aber bei Temperaturen oberhalb 85 °C durchgeführt.

Für Fabrikationen im technischen Massstab bringt dieses Verfahren aber erhebliche Schwierigkeiten mit sich.

Durch Differentialthermoanalyse wurde nämlich festgestellt, dass bei dem durch die katalytische Anlagerung des Epichlorhydrins gebildeten Bis-(chlorhydrinester) bei Temperaturen oberhalb 80 °C exotherme Umwandlungen unter Bildung von Nebenprodukten stattfinden. Diese führen zu einer Ausbeuteverringerung von niedermolekularem Anteil des Endproduktes. Auch unter sicherheitstechnischen Gesichtspunkten betrachtet, ist das Verfahren nur schwierig durchzuführen, da bei katalytischer Anlagerung von Epichlorhydrin an Hexahydrophthalsäure eine Reaktionswärme von ca. 700 J/g eingesetzter Hexahydrophthalsäure auftritt, die bei Verfahren im Tonnenmassstab in der vorgeschriebenen kurzen Reaktionszeit schwierig abzuführen sind und daher das Verfahren schlecht beherrschbar machen. Lange Verweilzeiten fördern aber wiederum die Zersetzungsraten, verschlechtern damit nicht nur das gewünschte Endprodukt, sondern können auch betriebliche Gefahrenmomente mit sich bringen.

Es wurde nun ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Hexahydrophthalsäurediglycidylester gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Reaktion zwischen Hexahydrophthalsäure und Epichlorhydrin zum Bis-(chlorhydrinester) der Hexahydrophthalsäure unter Ausschluss von Wasser bei Temperaturen zwischen 60–80 °C, vorzugsweise zwischen 60 und 76 °C, unter Rückfluss des Epichlorhydrins unter verminderter Druck von 600 bis 100 mbar durchgeführt wird und als Katalysator eine Kombination aus Kaliumcarbonat und Isopropanol eingesetzt wird.

Die Kaliumcarbonatmengen betragen 0,5–4 Gew.-%, vorzugsweise 1–3 Gew.-%, die Isopropanolmenge 4–8 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Hexahydrophthalsäure. Die Überführung des Bis-(chlorhydrinesters) der Hexahydrophthalsäure in den Hexahydrophthalsäure-diglycidylester mit starkem Alkali erfolgt nach bekannten Verfahren.

Die Reaktion kann beispielsweise folgendermassen durchgeführt werden:

In einem Rührbehälter wird Hexahydrophthalsäure (1 Mol) mit einem Überschuss an wasserfreiem Epichlorhydrin (> 2 Mol, vorzugsweise 6 bis 15 Mol) vorgelegt und die erforderliche

Katalysatormenge hinzugefügt. An das Reaktionsgefäß wird ein Vakuum von 600 bis 100 mbar angelegt und die Reaktionsmischung auf 75 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur beginnt ein stetiger Rückfluss des Epichlorhydrins. Durch automatische Vakuum- und Heizungsregelung ist es möglich, die Reaktions-temperatur auf  $\pm 0,5$  °C genau einzuhalten. Nach etwa 10 bis 20 Stunden ist die Reaktion beendet. Der gebildete Bis-(chlorhydrinester) wird nun bei 45 °C bis 50 °C mit der äquivalenten Menge Ätznatron versetzt, das nicht umgesetzte Epichlorhydrin im Vakuum abdestilliert und der zurückbleibende Diglycidylester in einem Lösungsmittel aufgenommen und nach bekannten Methoden aufgearbeitet. Es war überraschend, dass trotz Anwesenheit von starkem Alkali im Reaktionsgemisch eine nahezu quantitative Bildung von Bis-(chlorhydrinester) der Hexahydrophthalsäure stattfindet und keine Esterverseifung auftritt. Da ausserdem die Reaktionsbedingungen sehr schonend sind und auch im technischen Massstab sehr genau eingehalten werden können, erhält man als Endprodukt in guter Ausbeute den Hexahydrophthalsäurediglycidylester als praktisch farb- und geruchlose Verbindung.

In der Regel wird Hexahydrophthalsäure als Ausgangsmaterial verwendet, es kann aber auch das Anhydrid eingesetzt werden. Es wird dann vor der Zugabe des Katalysators mit einem geringen Überschuss an Wasser über zur Säurebildung notwendigen Menge bei 90–100 °C in Epichlorhydrin hydrolysiert, das überschüssige Wasser abdestilliert und die Reaktion wie oben beschrieben durchgeführt.

Im Gegensatz zu anderen bekannten Verfahren bietet das erfindungsgemäße Verfahren keine sicherheitstechnischen Probleme, da der verwendete Katalysator eine gleichmässige Reaktionsführung und Wärmeabfuhr ermöglicht.

Der erhaltene Diglycidylester ist eine farb- und geruchlose viskose Flüssigkeit. Er kann mit Carbonsäureanhydriden, Aminen und  $\text{BF}_3$ -Addukten zu Festkörpern vernetzt werden, die besonders auf dem Elektroisoliergebiet grosse Bedeutung haben. Auch als Stabilisator für Polymere und chlorhaltige Verbindungen kann der Hexahydrophthalsäurediglycidylester mit Erfolg eingesetzt werden.

40

## Beispiel

In einem Rührbehälter mit Vakuumdestillationseinrichtung werden 602 kg Hexahydrophthalsäure ( $M = 172$ ) und 4,227 kg wasserfreies Epichlorhydrin ( $M = 92,5$ ) vorgelegt und 6 kg Kaliumcarbonat (Pottasche) und 301 Isopropanol zugegeben.

Unter Rühren wird ein Vakuum von ca. 200 mbar an den Behälter gelegt und die Mischung auf 74 °C erhitzt. Durch automatische Druck/Temp.-Regelung wird nun diese Temperatur 10 Stunden lang bis auf eine Abweichung von  $\pm 0,5$  °C genau eingehalten. Dabei findet ein stetiger Rückfluss des verdampften Epichlorhydrins statt. Danach wird durch eine Chlorbestimmung der Umsetzungsgrad zum Bis-(chlorhydrinester) ermittelt. In der Regel liegt der Chlorwert nach 10 Stunden bei ca. 18,7 %. Sollte er zu niedrig liegen (<17,9 Gew.-% Cl), wird weiter verrührt und nach 4–10 Stunden eine erneute Chlorbestimmung durchgeführt.

Nach Bildung der Bis-(chlorhydrinverbindung) (mindestens 90 Gew.-% der Theorie) wird die Reaktionsmischung auf 40–45 °C abgekühlt und unter Normaldruck portionsweise innerhalb von 4 Stunden 312 kg Ätznatron eingetragen. Das nicht umgesetzte Epichlorhydrin wird danach im Vakuum zunächst bei ca. 100 mbar, zuletzt bei ca. 1 mbar bis zu einer Sumpftemperatur von 90 °C (praktisch quantitativ) abdestilliert, der Rückstand mit 1,700 kg Toluol und 1,900 kg Wasser verrührt, die wässrige Phase abgetrennt und die organische Phase durch Verrühren mit 500 kg gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung und 50 kg Natriumdihydrogenphosphat

auf einen pH-Wert von 6 gestellt. Ein zweiter Dehydrohalogenierungsschritt wie beim Verfahren der DE-OS 2 405 933, um auf einen Restchlorgehalt <1 Gew.-% zu kommen, ist beim vorliegenden Verfahren in der Regel nicht erforderlich. Anschliessend

wird das Toluol im Vakuum bis 120 °C abdestilliert. Der Rückstand ist der gewünschte Hexahydrophthalsäurediglycidylester. Er bildet eine niedrigviskose, nahezu farb- und geruchlose Flüssigkeit:

Epoxidäquivalentgewicht: 172  
Viskosität bei 20 °C: 580 mPa.sec

Restchlorgehalt: 0,85 Gew.-%

Ausbeute: ca. 90 Gew.-% der Theorie

#### Vergleichsversuche

Die nachfolgenden Versuche zeigen, dass der erfundungsgemäße Katalysator Kaliumcarbonat ( $K_2CO_3$ ) in Isopropanol eine wesentlich höhere katalytische, nicht vorhersehbare Wirkung bei der Umsetzung Hexahydrophthalsäure + Epichlorhydrin zum

Bis-(chlorhydrinester) der Hexahydrophthalsäure besitzt als sekundäres Kaliumphosphat ( $K_2HPO_4$ ), das als Katalysator für den gleichen Zweck gemäß DE-A 2 405 933 empfohlen wird.

a) Im vorstehend beschriebenen erfundungsgemäßen Beispiel 5 wurden 6 kg  $K_2CO_3$  (= 0,0435 kmol, M = 138) in 30 l Isopropanol als Katalysator eingesetzt. Nach 10 Stunden lag der Chlorwert des Bis-(chlorhydrinesters) bei 15%, nach weiteren 10 Stunden bei 18,7% = 94% d. Th. (Theorie: 19,9%).

b) Das erfundungsgemäße Beispiel wurde exakt wiederholt, 10 jedoch mit der Änderung, dass anstelle des  $K_2CO_3$  in Isopropanol die äquimolare Menge  $K_2HPO_4$  = 7,6 kg als Katalysator eingesetzt wurden. Nach 10 Stunden Reaktionszeit lag der Chlorwert des Bis-(chlorhydrinesters) bei 13,4%, nach weiteren 10 Stunden ebenfalls bei 13,4% = 67,3% der Theorie.

c) Das vorstehende Vergleichsbeispiel b) wurde exakt wiederholt, jedoch mit der Änderung, dass 7,6 kg  $K_2HPO_4$  durch 10 kg 15 = 0,0575 kmol  $K_2HPO_4$  ersetzt wurden. Nach 10 Stunden Reaktionszeit lag der Chlorwert des Bis-(chlorhydrinesters) bei 13,3%, nach weiteren 10 Stunden bei 16,4% = 82,4% der 20 Theorie.