



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212 856

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 04 05 80  
(21) PV 3085 - 80

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 59/04

(40) Zveřejněno 31 03 81  
(45) Vydáno 01 12 83

(75)  
Autor vynálezu ROTREKL BEDŘICH ing., PARDUBICE,  
DOBÁŠ IVAN ing.CSc, PARDUBICE  
STARÝ STANISLAV, PARDUBICE,  
RUBEŠ MIROSLAV ing.CSc., PARDUBICE  
LIDAŘÍK MILOSLAV ing.CSc., PARDUBICE

(54) Způsob kontinuální přípravy nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic a glycidylových sloučenin.

Příprava probíhá dvoufázovou dehydrochlorací příslušných chlorhydrinéterů pevnými alkalickými hydroxidy. Obě fáze dehydrochlorace se uskutečňují postupným průtokem reakční směsi obsahující pevný alkalický hydroxid samotnými svislými kolonami opatřenými průchodnými přepážkami a míchacím zařízením. První fáze dehydrochlorace probíhala v první koloně, v níž se volí takové reakční podmínky, aby se dosáhlo 80 až 95 % konverze. Pak se reakční směs zbaví těžkých složek, zejména nezreagovaného epichlorhydrinu, mísí se s inertním rozpouštědlem a v další koloně se dehydrohalogenace dokončí.

Tímto způsobem se sníží ztráty epichlorhydrinu vlivem jeho vedlejších reakcí na minimum a nevznikají obtížně odstranitelné polymerní látky.

Vynález se týká kontinuálního způsobu přípravy nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic a glycidylových sloučenin, poskytujícího produkty o vyšší čistotě a s vyšším výtěžkem, vztaženo na epichlorhydrin.

Nízkomolekulární epoxidové pryskyřice a glycidylové sloučeniny se připravují reakcí epichlorhydrinu nebo jeho derivátů v alkalickém prostředí s vícemocnými fenoly, zejména bisfenoly nebo novolaky, popřípadě s alkoholy. Synthesa obou typů epoxidových sloučenin má několik základních společných znaků, které umožňují připravovat tyto látky na stejném zařízení. Jedním z nich je, že v obou případech se pracuje ve značném přebytku reakčního činidla, epichlorhydrinu, v kterém konečný produkt zůstává rozpuštěn. Základní reakce v obou případech jsou rovněž obdobné. V první fázi dochází v přítomnosti katalyzátorů k adici obou základních složek za vzniku chlorhydrinéteru a ve druhé fázi v silně alkalickém prostředí k jejich dehydrochloraci za vzniku glycidyléterů. Současně vzniká alkalický chlorid a voda. Poněkud odlišné technologické podmínky nezabraňují přípravě obou typů sloučenin na jednom zařízení.

V praxi jsou známy šaržovité i kontinuální způsoby přípravy těchto epoxidových sloučenin, které se dříve připravovaly tak, že nadbytek epichlorhydrinu doprovázel reakční produkt od počátku až do konce syntézy. Dlouhodobý styk epichlorhydrinu s alkalickým prostředím a zejména s vodou při promývání za vyšších teplot vede k řadě vedlejších, zvláště hydrolytických reakcí, které znehodnocují část této nákladné suroviny. Z těchto důvodů se novější technologické procesy omezují na co nejkratší dobu styku epichlorhydrinu s alkalickým vodným prostředím. Obvykle se příprava dělí na dvě části. V první fázi probíhá adice a větší část dehydrochlorace. Ta končí izolací poloproduktu, z něhož je odstraněn chlorid sodný, voda a nadbytečný epichlorhydrin. Ve druhé fázi technologie se dokončí dehydrochlorace v prostředí inertního rozpouštědla za přítomnosti nadbytku alkalického hydroxidu a malé části vody. Výsledný produkt se nakonec izoluje známým způsobem.

Také tyto dvoufázové způsoby přípravy epoxidových sloučenin mohou být vedeny šaržovitě nebo kontinuálně, technologicky jsou však složitější, neboť zahrnují řadu operací náročných z hlediska obsluhy. Jejich výhody se mohou projevit zejména při kontinuální výrobě, kdy jsou vhodné především takové technologie, které vycházejí pouze ze základních surovin, takže množství a typ odpadních látek jsou omezeny na minimum. Z těchto důvodů jsou pro kontinualizaci vhodnější právě ty postupy, které používají alkalické hydroxidy v pevné formě (např. podle čs. autorských osvědčení č. 190205 a 198753) a z nichž se pro jejich jednoduchost a malou náročnost na výrobní čas a dodržování technologických podmínek vycházelo při kontinualizaci postupů jednofázových (např. čs. autorské osvědčení 210447).

Kromě řady předností mají výše uvedené technologické postupy také některé nedostatky, z nichž hlavní spočívá ve znehodnocování části použitého epichlorhydrinu vlivem jeho vedlejších reakcí s vodou a s alkáliemi.

Tento problém řeší vynález, jehož předmětem je způsob kontinuální přípravy nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic a glycidylových sloučenin adicí epichlorhydrinu nebo jeho derivátů na fenoly nebo polyfenoly, zejména na bisfenoly a fenolické novolaky, nebo na alkoholy či vícemocné alkoholy, případně na aromatické nebo aromatickoalifatické primární nebo

212 858

sekundární aminy, v přítomnosti katalyzátorů a popřípadě reakčních modifikátorů, dále dehydrochlorací vaniklých chlorhydrinátů alkalickými hydroxidy a izolací produktu. Dehydrochlorace a případně i přecházející adice se přitom uskutečňují průtokem směsi reakčních složek nebo jejich aduktu vvislou kolonou opatřenou průchodnými přepážkami a míchacím zařízením, v níž se udržuje teplota 40 až 90 °C a kam se zároveň dává pevný alkalický hydroxid za současného odstraňování vznikajícího alkalického chloridu. Podstata tohoto vynálezu spočívá v tom, že dehydrochlorace se provádí ve dvou stupních pomocí dvou samostatných kolon tak, že do první kolony se plynule přivádí směs reakčních složek nebo jejich adukt a odděleně pevný hydroxid sodný ve hmot. poměru 1 : 0,03 až 1 : 0,5 a reakční směs se nechá procházet kolonou při uvedené teplotě a po dobu 30 až 120 minut tak, aby dehydrochlorace proběhla z 80 až 95 %. Vycházející reakční směs se pak vede k odstranění těkavých složek, s výhodou na vakuové filmové odparce. Potom se směs s inertním rozpouštědlem ve hmot. poměru 1 : 0,5 až 1 : 2 přivádí se do druhé vvislé kolony, kde se udržuje teplota 60 až 80 °C a kam se současně dávkuje pevný hydroxid sodný a voda ve hmot. poměru k přiváděné reakční směsi 0,01 : 0,01 : 1 až 0,1 : 0,1 : 1, přičemž doba průchodu směsi touto kolonou činí 30 až 120 minut. Nakonec se produkt vycházející z kolony izoluje známými postupy. Jako inertní rozpouštědlo se s výhodou použije toluen, xylen nebo metylzobutylketon.

Z popisu vynálezu vyplývá, že produkt odchází z druhé kolony ve formě roztoku v použitém inertním rozpouštědle. Z něho se potom izoluje běžnými způsoby, nejlépe kontinuálním praním, při kterém se odstraní zbytky nečistot, a pak odpařením rozpouštědla ve vakuové odparce.

Uvedený způsob přípravy epoxidových nízkomolekulárních pryskyřic a glycidylových sloučenin v podstatě sestává ze tří základních operací: adice a dvou oddělených fází dehydrochlorace. V případě, že se do první kolony přivádí směs reakčních složek (v příslušném molárním poměru), proběhne jejich vzájemná adice ve stupni části kolony a pak teprve dochází během dalšího postupu reakční směsi kolonou k dehydrochloraci. Tento postup je vhodný zejména při přípravě nízkomolekulárních pryskyřic na bázi bisfenolů nebo obecně tehdy, stačí-li reakční podmínky v koloně na uskutečnění průběhu adice. V ostatních případech, tj. při přípravě jiných typů nízkomolekulárních glycidylových sloučenin, je třeba, vzhledem k případně delší reakční době či vyšší teplotě potřebné k provedení adice, připravit adukt předem. K tomu slouží s výhodou trubkový reaktor, kde je možno vytvořit požadované reakční podmínky odlišné od podmínek v koloně. Reakční doba v reaktoru se pohybuje od 30 do 240 minut, teplota adice dosahuje až 150 °C. Jako katalyzátor adice může sloužit hydroxid sodný v množství 10 až 20 % hmot. nebo látky ze skupiny zahrnující kvarterní amoniové soli, fosfonové soli, arzoniové soli, stibinové soli a nebo terciární aminy v množství 0,01 až 2,0 % hmot., vztaheno na obsah fenolické nebo alkoholické složky.

Roztok chlorhydrinátů nebo směs reakčních složek se přivádí do vvislé reakční kolony shora nebo v dolní polovině kolony po celém obvodu. Tomu odpovídá i vnitřní uspořádání kolony, zvláště prostorové rozmístění přepážek a odebírání meziprojektu, které se provádí v dolní polovině kolony nebo v horní části. V obou případech se u dna shromažďuje a odtud odvádí vodný nasycený roztok chloridů sodného obsahující nerozpouštěný podíl soli. Vzájemný

poměr nasyceného solného roztoku a pevného chloridu sodného lze podle potřeby řídit případným přidávkem vody, vstříkované do spodní části kolony uvnitř zabudovanou soustavou trysek. V této koloně probíhá v podstatě první fáze dehydrochlorace chlorhydrinéteru reakcí s hydroxidem sodným, již má být dosaženo stupně konverze 80 až 95 %. Proto je třeba volit reakční podmínky v koloně (tj. teplotu a rychlost průtoku reakční směsi) tak, aby odcházející meziprodukt splňoval uvedený požadavek.

Vzhledem k tomu, že všechny dosavadní operace syntézy probíhají ve značném nadbytku epichlorhydrinu, získaný meziprodukt se dále koncentruje odpařením této nezreagované složky, zpravidla pomocí vakuové filmové odparky. Zkoncentrovaný se pak mísí s inertním rozpouštědlem (nejlépe s toluenem, xylenem, nebo metylizobutylketonem) ve hmot. poměru 1 : 0,5 až 1 : 2 a přivádí se do druhé svislé kolony obdobné konstrukce.

V této reakční koloně, kam je současně dávkován v přebytku pevný hydroxid sodný a menší množství vody nezbytné pro průběh reakce a vznik kvalitního konečného produktu, se dehydrochlorace dokončí. Roztok epoxidové pryskyřice i glycidylové sloučeniny v použitém inertním rozpouštědle opouštějící kolonu se nakonec zbavuje nečistot a podrobí se izolaci produktu běžnými postupy.

Popsaný kontinuální způsob přípravy epoxidových sloučenin umožňuje získávat na stejném zařízení nejen nízkomolekulární epoxidové pryskyřice, ale i epoxidované novolaky a alkyl- nebo fenylglycidyléterové sloučeniny. Kontinuální postup podle vynálezu umožňuje plné využití kapacity výrobního zařízení, které je víceúčelové. Postup značně zvyšuje produktivitu práce a snižuje spotřebu surovin, energie, množství odpadních látek i pracnost výroby.

Krátkodobým stykem epichlorhydrinu s alkalickým prostředím se podstatně snižují jeho ztráty a je docilován vysoký výtěžek epoxidové pryskyřice ve vztahu k epichlorhydrinu. Tyto ztráty se dále snižují na minimum, je-li prováděna adice a první dehydrochlorace v přítomnosti reakčního modifikátoru (čs. autorského osvědčení 198753). Vedlejší reakce jsou potlačovány a nedochází k vzniku polymerních látek, které se obvykle vyskytují ve formě šlemů nebo klků, zvláště při promývání v konečné fázi, a jsou příčinou mnohých obtíží.

#### Příklad 1

Do nádoby opatřené míchadlem postupně přitéká epichlorhydrin, vnáší se bisfenol A a dávkuje se současně pevný hydroxid sodný ve formě šupin v molárním poměru 6:1:0,3115. Reakční směs se nechá protékat trubkovým reaktorem vyhřívaným na 60 °C tak, aby doba průtoku byla 30 minut. Vzniklý meziprodukt se vede do svislé reakční kolony, v níž se udržuje teplota 80 °C a kam se současně vnáší šupinkový hydroxid sodný ve hmot. poměru 1:0,0795. Doba průtoku reakční směsi kolonou je 60 minut. Z reakční kolony se dole odvádí směs solanky s pevnou solí a z horní části odtéká do vakuové filmové odparky roztok meziproduktu v nadbytku epichlorhydrinu.

Meziprodukt zbavený epichlorhydrinu ve filmové vakuové odparce se plynule rozpouští v toluenu v hmot. poměru 1:1a vede se předehřátý na 70 °C do horní části další svislé reakční kolony, kam přitéká současně voda a dávkuje se šupinkový hydroxid sodný ve hmot. poměru 1:0,044:0,022. Ve střední třetině kolony se udržuje teplota 80 °C a roztok meziproduktu se zdržuje v koloně po dobu 90 minut. Roztok konečného produktu odtéká spodní částí kolony ke

212 858

kontinuálnímu promývání a odtud na vakuovou filmovou odparku. Dnem kolony se současně odbírá nasycený roztok chloridu sodného.

Získaná epoxidová pryskyřice je světle žlutá, čirá, obsahuje 0,16 % hmot. organicky vázaného chloru a 0,545 epoxyekvivalentu na 100 g, její životnost při 140 °C s ftalanhydridem je 230 minut. Výtěžek pryskyřice činí 94 % teorie, vztaženo na epichlorhydrin, a 98 % teorie, vztaženo na bisfenol A.

#### Příklad 2

Postupuje se jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se v nádobě opatřené míchadlem připraví roztok dianu v epichlorhydrinu a izopropylalkoholu ve hmot. poměru 1:4,1:0,329, který se vyhřátý na 60 °C plynule přivádí do reakční kolony, kam se rovněž shora kontinuálně dává pevný hydroxid sodný ve hmot. poměru 1:0,061. Ve střední části kolony teplota v důsledku uvolněného reakčního tepla vystoupí na 80 °C. Doba průchodu roztoku kolonou je 90 minut. Z horní části kolony se odvádí roztok meziproductu na vakuovou filmovou odparku. Dále připravený roztok meziproductu v toluenu, jako v příkladu 1, se přivádí do druhé kolony současně s hydroxidem sodným a vodou dávkovanými ve hmot. poměru 1:0,00165:0,00276. Další postup je obdobný jako v příkladu 1. Získaná epoxidová pryskyřice je čirá, téměř bezbarvá a její ostatní vlastnosti jsou shodné s vlastnostmi uvedenými v příkladu 1.

#### Příklad 3

Odfenolovaná novolaková pryskyřice o střední mol. hmotnosti 320 ve formě 25% roztoku v epichlorhydrinu se smísí s vodným 30% roztokem hydroxidu sodného ve hmot. poměru 1,0:0,1 a vzniklá reakční směs prochází 90 minut kontinuálně trubkovým reaktorem při teplotě 70 °C. Poté je reakční směs vedena do svislé reakční kolony, v níž se udržuje teplota 65 °C a kam se současně vnáší pevný hydroxid sodný ve tvaru šupinek ve hmot. poměru 20:0,1. Doba průtoku reakční směsi kolonou je 45 minut. Z reakční kolony se spodem odvádí směs solanky s pevným chloridem sodným a z dolní části odchází rovněž organická fáze do vakuové filmové odparky, kde se zbavuje nezreagovaného epichlorhydrinu.

Meziproduct se vede společně s metylizobutylketonem do rozpouštěcího zásobníku, kde se připraví 50% roztok. Tento roztok předehřátý na 60 °C je veden do další svislé kolony, kam je současně dávkován pevný hydroxid sodný a voda ve hmot. poměru 1:0,05:0,08. Ve střední třetině kolony se udržuje teplota 85 °C a reakční směs prochází kolonou 45 minut. Organická fáze odtéká ze spodní části kolony ke kontinuálnímu promývání a odtud na filmovou vakuovou odparku. Dnem kolony se odvádí alkalická solanka a nerozpuštěná chlorid sodný.

Získá se epoxidovaná novolaková pryskyřice světle hnědé barvy, která obsahuje 0,45 hmot.% organicky vázaného chloru a 0,540 epoxyekvivalentu na 100 g.

#### Příklad 4

12,5% roztok trimetylolpropanu v epichlorhydrinu se smísí v hmot. poměru 100:1 s vodným 50% roztokem tetrametylamoniumchloridu a vzniklá reakční směs prochází 110 minut kontinuálně trubkovým reaktorem při teplotě 90 °C. Poté je reakční směs vedena do svislé reakční kolony, v níž se udržuje teplota 58 °C a kam se současně vnáší pevný hydroxid sodný ve tvaru šupinek ve hmot. poměru 1,0:0,1. Doba průchodu reakční směsi kolonou je 60 minut. Ze dna

reakční kolony se odvádí kašovitý vlhký chlorid sodný a z dolní části kolony přechází organická vrstva do vakuové filmové odparky, kde se oddestiluje nezreagovaný epichlorhydrin. Surová pryskyřice se vede do zásobníku, kde se mísí s toluenem na 65% roztok, který se odvádí do další svislé reakční kolony, kam je současně dávkován pevný hydroxid sodný a voda ve hmot. poměru 1:0,07:0,10. V gorní části kolony se udržuje teplota 45 °C, ve střední části 70 °C a v dolní části 85 °C. Reakční směs prochází kolonou 60 minut. Organická fáze odtéká ze spodní části kolony ke kontinuálnímu promývání a odtud na filmovou vakuovou odparku. Dnem kolony se odvádí alkalická solanka a nerozpuštěný chlorid sodný.

Získaná pryskyřice je nažloutlá viskozni kapalina a tvoří ji technický triglycidyléter trimetylolpropanu. Produkt obsahuje 0,37 hmot % organicky vázaného chloru a 0,896 gekv./100 g epoxidových skupin.

#### Příklad 5

Ve směšovací zařízení se smíchá anilin s epichlorhydrinem ve hmot. poměru 1:3. Vzniklý roztok prochází 120 minut kontinuálně trubkovým reaktorem při teplotě 52 °C. Poté je reakční směs vedena do svislé reakční kolony, v níž se udržuje teplota 55 °C a kam se současně vnáší pevný hydroxid sodný ve formě šupinek ve hmot. poměru 1:0,21. Doba průtoku reakční kolonou je 60 minut. Z reakční kolony se dnem odvádí vlhký chlorid sodný a z dolní části kolony přechází organická fáze do vakuové filmové odparky, kde se reakční směs zbavuje nezreagovaného epichlorhydrinu. Surový produkt se mísí s xylenem ve hmot. poměru 1:1 a je veden do další svislé reakční kolony, kam je současně dávkován pevný hydroxid sodný a voda ve hmot. poměru 1:0,02:0,095. Kolonou, kde se udržuje teplota 76 °C, prochází reakční směs 30 minut. Organická fáze odtéká spodní částí kolony ke kontinuálnímu promývání a odtud na filmovou vakuovou odparku. Dnem kolony se odvádí alkalická solanka. Jako produkt se získá světle hnědá nízkoviskozni kapalina, což je technický diglycidylanilin. Produkt obsahuje 0,25 % organicky vázaného chloru a 0,92 gekv./100 g epoxidových skupin.

### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob kontinuální přípravy nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic a glycidylových sloučenin adicí epichlorhydrinu nebo jeho derivátů na fenoly nebo polyfenoly, zejména na bisfenoly a fenolické novolaky, nebo na alkoholy či vícemocné alkoholy, případně na aromatické nebo aromatickoalifatické primární nebo sekundární aminy, v přítomnosti katalyzátorů a popřípadě reakčních modifikátorů, dále dohydrochlorací vzniklých chlorhydrinéterů alkalickými hydroxidy a izolací produktu, přičemž dehydrochlorace a případně i předcházející adice se uskutečňují průtokem směsi reakčních složek nebo jejich aduktu svislou kolonou opatřenou průchodnými přepážkami a míchacím zařízením, v níž se udržuje teplota 40 až 90 °C a kam se zároveň dává pevný alkalický hydroxid za současného odstraňování vznikajícího alkalického chloridu, vyznačující se tím, že dehydrochlorace se provádí ve dvou stupních pomocí dvou samostatných kolon tak, že do první kolony se plynule přivádí směs reakčních složek nebo jejich adukt a odděleně pevný hydroxid sodný ve hmot. poměru 1 : 0,03 až 1 : 0,5 a reakční směs se nechá procházet kolonou při uvedené teplotě a po dobu 30 až 120 minut tak, aby dehydrochlorace proběhla z 80 až 95 %, vycházející reakční směs se

212 858

pak vede k odstranění těkavých složek, s výhodou na vakuové filmové odparce, načež se mísí s inertním rozpouštědlem ve hmot. poměru 1 : 0,5 až 1 : 2 a přivádí se do druhé svislé kolony, kde se udržuje teplota 60 až 80 °C a kam se současně odděleně dávkuje pevný hydroxid sodný a voda ve hmot. poměru k přiváděné reakční směsi 0,01 : 0,01 : 1 až 0,1 : 0,1 : 1, přičemž doba průchodu směsí touto kolonou činí 30 až 120 minut, a na konec se produkt vycházející z kolony izoluje známými postupy.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako inertní rozpouštědlo se použije s výhodou toluen, xylen nebo metylizobutylketon.