



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 222 319 A1

4(51) C 08 G 59/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 G / 261 136 5

(22) 22.03.84

(44) 15.05.85

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

(72) Tarnow, Manfred, Dr. Dipl.-Chem., DD; Seidel, Wolfhart, Dr. Dipl.-Chem., DD; Ehrig, Rainer, Dr. Dipl.-Chem., DD; Schillgalies, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem., DD; Neuhof, Andrea, DD; Hernichel, Horst, Dr. Dipl.-Chem., DD; Müller, Martin, Dipl.-Ing., DD; Bucher, Wolf, DD; Saizew, Juri S., Prof. Dr. Dipl.-Chem., SU; Sorokin, Vitali P., Dr. Dipl.-Chem., SU

(54) Verfahren zur Herstellung von Epoxidharz

(57) Verfahren zur Herstellung von Epoxidharzen durch Umsetzung von Phenolgruppen enthaltenden Verbindungen mit Epichlorhydrin. Ziel ist die Verminderung des Verbrauches von Epichlorhydrin, die Unterdrückung von Konkurrenzreaktionen und eine Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute. Das wird erreicht, indem man in einer ersten Stufe die Phenolverbindung und das Epihalogenhydrin mit 30 bis 60 Äquivalenz-% Alkalihydroxid bei 310 bis 340 K diskontinuierlich vorkondensiert und nach einer Phasentrennung die organische Schicht bei 343 bis 363 K mit 40 bis 70 Äquivalenz-% Alkalihydroxid kontinuierlich dehydrohalogeniert, wobei die Gesamtmenge an Alkalihydroxid 100 Äquivalenz-% nicht übersteigt.

Leuna,

Titel der Erfindung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist allgemein bekannt, Epoxidharze durch Umsetzen von Epichlorhydrin mit mehrwertigen Phenolen in Gegenwart

von Alkylhydroxid herzustellen (H. Jahn Epoxidharze, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie).

Es ist weiterhin bekannt, diese Umsetzungen in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln, insbesondere niederen aliphatischen Alkoholen oder Ketonen, durchzuführen (US-PS 2 848 435, US-PS 2 986 551, US-PS 2 986 552, SU-PS 128 028, CS-PS 105 757).

Gegenüber den Verfahren ohne Lösungsmittelzusatz bestehen die Vorteile in der höheren Reaktionsgeschwindigkeit und dem Fehlen hochpolymerer Nebenprodukte.

Nachteilig für diese Verfahrensweise wirkt sich weiterhin der relativ hohe Gehalt an verseifbarem Chlor im Endprodukt aus, der nur durch Anwendung eines hohen Alkalihydroxidüberschusses auf solche Werte gesenkt werden kann, die in der Praxis gefordert werden (unter 0,5 Gew.%), wobei als Folge des hohen Alkaliüberschusses der Verbrauch an Epichlorhydrin ansteigt.

Um Epoxidharze mit niedrigem Chlorgehalt unter Senkung des Verbrauches an Epichlorhydrin zu erhalten, kann das Alkalihydroxid bei der Umsetzung von Epichlorhydrin mit der phenolischen Verbindung in oben erwähnten Lösungsmitteln in höchstens stöchiometrischer Menge, bezogen auf die phenolischen Hydroxylgruppen, zugegeben werden (US-PS 3 121 727). Eine solche Verfahrensweise führt jedoch zu einem höheren technologischen Aufwand, zur Verschlechterung der Viskosität der Epoxidharze und zur Gefahr der Vernetzung der Epoxidharzvorkondensate.

Weiterhin wird beschrieben, daß es in bezug auf die Epoxidharzqualität vorteilhaft sein soll, Alkalihydroxid in zwei oder mehreren Stufen zuzugeben, wobei die Zugabe in der ersten Stufe als verdünnte Lösung und der Überschuß in den nachfolgenden Stufen bei erhöhter Temperatur unter aceotropen Wasserauskeisung erfolgt. Eine solche Verfahrensweise

ist jedoch nur bei mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln, wie Alkoholen und Gemischen von Alkoholen und Aromaten, anwendbar (CH-PS 508 680).

Es wurde auch gefunden, daß sich bei kontinuierlichen Verfahren in Gegenwart von Lösungsmitteln Harze mit verbessertem Gehalt an hydrolysierbarem Chlor herstellen lassen, wenn man vor der letzten Alkalizugabe eine zusätzliche Phasentrennung zwischen organischer Harzphase und wäßriger Alkalihalogenidphase eingeführt (US-PS 2 986 551, US-PS 2 986 552, US-PS 3 069 434). Eine solche Methode der Alkalihydroxidzugabe läßt sich auch auf diskontinuierliche Verfahren übertragen (DE-OS 2 522 745). Aber auch nach einer solchen Verfahrensweise lassen sich die Epichlorhydrinverluste nicht senken.

Es ist weiterhin bekannt, als Lösungsmittel solche zu verwenden, die eine geringe Neigung zur Bildung von Nebenprodukten zeigen, besonders sekundäre Alkohole (US-PS 2 848 435) oder Ketone (US-PS 2 986 552). Der Verlust an Epichlorhydrin wird jedoch auch in diesen Lösungsmitteln nur geringfügig verringert, da er im wesentlichen durch Reaktionen des Epichlorhydrins mit vorhandenem bzw. sich bildendem Wasser im alkalischen Milieu hervorgerufen wird. Zur Absenkung des Epichlorhydrinverbrauches wurde weiterhin vorgeschlagen, die Temperatur während der zweiten Reaktionsstufe gegenüber der ersten niedriger zu halten, um die Nebenreaktionen weitgehend zu vermeiden. Diese Verfahrensweise hat jedoch den Nachteil, daß sich die Reaktionszeiten erheblich verlängern und ohne Alkaliüberschuß der geforderte Gehalt an hydrolysierbarem Chlor nicht erreicht wird.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung qualitativ hochwertiger Epoxidharze bei Verringerung des Epichlorhydrinverbrauches unter Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute bereitzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Ursache der Mängel der bisherigen Verfahren ist der hohe Anteil der Nebenreaktion, der Verseifung von Epichlorhydrin in Gegenwart von Wasser und Alkalihydroxid, vornehmlich bei Einsatz überschüssigen Alkalihydroxids, um eine vollständige Dehydrohalogenierung der Epoxidharzzwischenprodukte zu erreichen.

Aufgabe der Erfindung ist ein einfaches und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von Epoxidharzen in Gegenwart von Lösungsmitteln, mit dem es möglich ist, bei minimalem Epichlorhydrinverbrauch und hoher Raum-Zeit-Ausbeute Harze mit geringem hydrolysierbarem Chlorgehalt zu erhalten.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von Epoxidharz durch Umsetzen von Epichlorhydrin mit einer Phenolgruppen enthaltenden Verbindung im Äquivalenzverhältnis von mindestens 1 : 1, bezogen auf die phenolischen Hydroxylgruppen, in Anwesenheit von organischen Lösungsmitteln und Alkalihydroxid gelöst, indem erfindungsgemäß in einer ersten Stufe die Phenolverbindung und das Epichlorhydrin mit 30 bis 60 Äquivalenz-% Alkalihydroxid bei 310 bis 340 K diskontinuierlich vorkondensiert werden und daß nach einer Phasentrennung die organische Schicht bei 343 bis 363 K mit 40 bis 70 Äquivalenz-% Alkalihydroxid kontinuierlich dehydrohalogeniert wird, wobei die Gesamtmenge an Alkalihydroxid 100 Äquivalenz-% nicht übersteigt.

Vorzugsweise führt man die Kondensation und die Dehydrohalo-

genierung mit jeweils 50 Äquivalenz-% Alkalihydroxid durch. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und die organische Phase in bekannter Weise aufgearbeitet. Als Phenolgruppen enthaltende Verbindungen kommen in erster Linie Di-phenylolpropan (Dian, Bisphenol-A) Diphenylolmethan (Bisphenol-F), Resorzin, Tetrabromdian und Phenol-Formaldehyd-Kondensate (Novolak), als Lösungsmittel Alkohole, besonders Isopropanol, Butanole, Methyl- und Ethylglykol sowie Methylisobutylkarbinol, und Ketone (Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon) sowie Ethen, Chlorkohlenwasserstoffe oder Aromaten in Frage.

Das Äquivalenzverhältnis Phenolgruppe zu Epichlorhydrin beträgt vorteilhaft 1: 1 bis 1 : 5 und die Lösungsmittelmengen 10 bis 200, vorzugsweise 30 bis 100 Masse%, bezogen auf eingesetztes Epichlorhydrin.

Das Alkalihydroxid wird in solcher Konzentration, vorzugsweise 20 bis 25 Masse%, eingesetzt, daß nach der Umsetzung eine gesättigte Alkalichloridlösung vorliegt, die leicht von der organischen Phase abgetrennt werden kann und nur geringe Mengen Epichlorhydrin gelöst enthält. Die durch die einmalige Zugabe der Alkalihydroxidmenge entstehende Reaktionswärme läßt sich während des Löseprozesses gut abfangen, wodurch während des Lösens nur eine geringe Aufheizung des Systems erforderlich ist.

Die zweite Stufe (Dehydrohalogenierung) wird bei Temperaturen zwischen 343 K und 363 K durchgeführt, wobei die Zugabe der restlichen Langmenge sehr schnell erfolgen kann. Es ist zweckmäßig, die Kondensation in 20 bis 60 min. und die Dehydrohalogenierung in 1 bis 6 min. durchzuführen.

Die erforderliche Gesamtmenge Alkalihydroxid kann auf 100 % minimiert werden, da der Umsatz an phenolischen Hydroxylgruppen in der ersten Stufe sehr hoch ist.

Durch diese Art der Reaktionsführung wird der Anteil an Nebenreaktionen, der zur Verschlechterung der Epichlorhydrin-Ausbeute und Harzqualität führt, auf ein Minimum herabgesetzt.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

223 g 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan(Dian) werden in 925 g Epichlorhydrin, 462 g Isopropanol und 120 g Wasser gelöst. Bei 323 K werden 200 g 20%ige Natronlauge zugegeben und 30 Minuten gerührt. Nach dem Abtrennen der wäßrigen Phase werden bei 348 K zur organischen Phase weitere 200 g 20%ige Natronlauge in drei Stufen zu 80, 80 und 40 g zugegeben und jeweils 1, 2 bzw. 2 Minuten gerührt und danach die wäßrige Phase erneut abgetrennt. Von der organischen Phase wird das Lösungsmittel, bestehend aus Epichlorhydrin, Isopropanol und Wasser, abdestilliert. Es kann nach Auffüllen der verbrauchten Mengen für den folgenden Ansatz wiederverwendet werden. Der Destillationsrückstand wird in Toluol aufgenommen, mit Wasser gewaschen und Toluol wieder abdestilliert. Es entsteht Epoxidharz mit folgenden Kennwerten.

Epoxidäquivalent	:	185 g/Äqu.
Hydrolysierb. Chlorgehalt:	:	0,35 Gew.%
Phenolische OH-Gruppen	:	0,6 m Äqu/100 g
Viskosität (293 K)	:	19 500 mPa . s
Epichlorhydrinverbrauch pro Phenoläquivalent	:	96 g

Beispiel 2

228 g Dian werden in 925 g Epichlorhydrin, 460 g Isobutanol und 75 g Wasser gelöst. Bei 323 K werden 200 g 20%ige Natronlauge zugegeben und 30 Minuten gerührt. Nach dem Abtrennen der wäßrigen Phase werden bei 353 K zur organischen Phase weitere 200 g 20%ige Natronlauge in 4 Stufen mit je 1 Minute Reaktionszeit zugegeben und danach die wäßrige Phase erneut abgetrennt. Von der organischen Phase wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in Toluol

aufgenommen, mit Wasser gewaschen und Toluol wieder abdestilliert. Es entsteht Epoxidharz mit folgenden Kennwerten.

Epoxidäquivalentgewicht	:	184 g/Äqu.
Hydrolysierbarer Chlorgehalt:		0,3 Gew.%
Phenolische OH-Gruppe	:	0,7 m Äqu/100 g
Viskosität (292 K)	:	18 500 mPa . s
Epichlorhydrinverbrauch pro Phenoläquivalent	:	95 g

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Wie im Beispiel 1 werden 228 g Dian in 925 g Epichlorhydrin, 462 g Isopropanol und 120 g Wasser gelöst. Bei 348 K werden 400 g 20%ige Natronlauge innerhalb von 35 Minuten gleichmäßig zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgt analog Beispiel 1. Es entstand ein Epoxidharz mit folgenden Eigenschaften:

Epoxidäquivalent	:	195 g/Äqu.
Hydrosylisierbarer Chlorgehalt:		0,9 Gew.%
Phenolische OH-Gruppen	:	7 m Äqu/100 g
Viskosität bei 293 K	:	29 000 mPa.s
Epichlorhydrinverbrauch pro Phenoläquivalent	:	94 g

Beispiel 4

In einem 250 l-Rührwerk wird eine Lösung aus 22,8 kg Dian, 92,5 kg Epichlorhydrin, 46,2 kg Isopropanol und 12 kg Wasser hergestellt.

Bei 313 K werden 20 kg 20%ige Natronlauge zugegeben. Dabei steigt die Temperatur allmählich auf 323 K an. Nach 40 Minuten Reaktionszeit wird die organische Phase mit einem Separator abgetrennt und in eine Vorlage gespumpt. Aus

Aus dieser Vorlage werden 33 l/h der organischen Phase in den Boden eines senkrecht stehenden Rührreaktors mit einem Reaktionsvolumen von 3 l eingepumpt, der in 20 Zonen eingeteilt und auf 348 K temperiert ist. In die erste, vierte, achte und vierzehnte Zone werden je 0,83 l/h einer 20%igen Natronlauge eingepumpt. Anschließend wird das Gemisch in zwei Phasen separiert, die organische Phase wird in einem Dünnschichtverdampfer destilliert und das Harz nach Auflösen in Toluol kontinuierlich gewaschen und Toluol in einem zweiten Dünnschichtverdampfer wieder abdestilliert. Es entsteht ein Epoxidharz mit folgenden Kennwerten:

Epoxidäquivalent	: 188 g/Äqu.
Hydrolysierbarer Chlorgehalt:	0,41 Gew.%
Phenolische OH-Gruppen	: 0,5 mÄqu./100 g
Viskosität bei 293 K	: 20 Pa . s

Zur Erniedrigung des Chlorgehaltes ist eine zusätzliche Dehydrochlorierung entweder des nach der ersten Destillation anfallenden Rohharzes oder der toluolischen Harzlösung vor der Wäsche möglich.

Danach weist das Epoxidharz folgende Kennwerte auf:

Epoxidäquivalent	: 186 g/Äqu.
Hydrolysierbarer Chlorgehalt:	0,03 Gew.%
Phenolische OH-Gruppen	: 0
Viskosität bei 292 K	: 19 Pa . s

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Epoxidharz durch Umsetzen von Epihalogenhydrin mit einer Phenolgruppen enthaltenden Verbindung im Äquivalenzverhältnis von mindestens 1 : 1 in Anwesenheit von organischen Lösungsmitteln und Alkalihydroxid, dadurch gekennzeichnet, daß in einer ersten Stufe die Phenolverbindung und das Epihalogenhydrin mit 30 bis 60 Äquivalenz-% Alkalihydroxid bei 310 bis 340 K diskontinuierlich vorkondensiert werden und daß nach einer Phasentrennung die organische Schicht bei 343 bis 363 K mit 40 bis 70 Äquivalenz-% Alkalihydroxid kontinuierlich dehydrohalogenisiert wird, wobei die Gesamtmenge an Alkalihydroxid 100 Äquivalenz-% nicht übersteigt.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorkondensation innerhalb von 20 bis 60 min. und die Dehydrohalogenierung in 1 bis 6 min. durchgeführt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Phenolgruppen enthaltende Verbindungen Bisphenol A, Bisphenol F, Tetrabromdian, Resorcin oder Phenol-Aldehyd-Kondensate (Novolake) eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Lösungsmittel niedere aliphatische Alkohole, Ketone, Ether, Chlorkohlenwasserstoffe, Aromaten oder Gemische davon in einer Menge von 5 bis 200 Gew.%, bezogen auf eingesetztes Epichlorhydrin, verwendet werden.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensation und die Dehydrohalogenierung mit jeweils 50 Äquivalenz-% Alkalihydroxid durchgeführt werden.

6. Verfahren nach Punkt 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkalihydroxid wäßrige Natronlauge mit einer Konzentration von 10 bis 30 Gew.% eingesetzt wird, vorzugsweise mit einer solchen Konzentration, daß nach der Umsetzung eine gesättigte Alkalichloridlösung vorliegt, die leicht von der organischen Phase abgetrennt wird.