



PATENTSCHRIFT 146 825

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

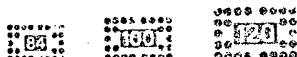
Int. Cl.³

(11)	146 825	(44)	04.03.81	3 (51)	C 08 G 59/04
(21)	WP C 08 G / 217 205	(22)	28.11.79		

-
- (71) siehe (73)
- (72) Enikolopov, Nikolai S.; Nepomnyaschy, Anatoly I.; Pekarsky, Viktor A.; Pekarskaya, Tatyana A.; Brusilovsky, Mikhail G.; Gavrilina, Svetlana A.; Lerman, Naum D.; Maimur, Oleg K.; Iljushin, Arkady L.; Markevich, Mikhail A.; Karpacheva, Susanna M.; Khorkhorina, Lidia P.; Muratov, Valerian M.; Sholk, Semen F., SU
- (73) Gosudarstvenny Nauchno-Issledovatel'skiy i Proektny Institut Lakokrasochnoy Promyshlennosti (GIPI LKP), Moskau, SU
- (74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24
-

(54) Verfahren zur Herstellung von Epoxydharz

(57) Die Erfindung betrifft ein Herstellungsverfahren synthetischer Harze, insbesondere Epoxydharze. Hauptziel der vorliegenden Erfindung besteht in der Vereinfachung der Technologie, der Verbesserung der ökonomischen Kennwerte und der Herabsetzung der Rohstoffverluste. Erfindungsaufgabe ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Epoxydharz durch Änderung der technologischen Schritte zu entwickeln, das hohe technisch-wirtschaftliche Kennwerte aufweist. Das Verfahren zur Herstellung von Epoxydharz besteht darin, daß ein Gemisch von Epichlorhydrin, Diphenylolpropan und Lösungsmittel in Gegenwart von Alkali, das in einer Menge von 0,5 bis 4%, bezogen auf das Gewicht des Epichlorhydrins, genommen wird, bei einer Temperatur von 45 bis 70 °C bis zum Erhalten einer homogenen Masse stehengelassen wird. Danach wird in die homogene Masse Alkali eingeführt in einer Menge von 45 bis 50%, bezogen auf das Gewicht des Epichlorhydrins, und anschließend wird die Polykondensation unter Rühren bei einer Temperatur von 70 bis 90 °C bis zum Erzielen des Endproduktes durchgeführt.



Berlin, den 16.6.1980

WP C 08 G/217 205

56 639/12

Verfahren zur Herstellung von Epoxydharz

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Verfahren zur Herstellung von synthetischen Harzen, insbesondere auf ein Verfahren zur Herstellung des Epoxydharzes.

Diese Harze, die eine Reihe von wertvollen Eigenschaften, wie hohe Adhäsion, chemische Beständigkeit, Beständigkeit gegen hohe Temperaturen, Elastizität, Härte, hohe Elektroisoliereigenschaften, besitzen, finden eine breite Verwendung in Gußsystemen, Klebesystemen, als Filmbildner in Anstrichstoffen, in Pulver und anderen Stoffen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist ein Verfahren zur Herstellung von Epoxydharz bekannt, das darin besteht, daß Monomere, Epichlorhydrin und Diphenylolpropan in Gegenwart eines Lösungsmittels, beispielsweise Keton, vermischt werden. Danach werden in den Reaktionsapparat das erhaltene Gemisch und die wäßrige Natriumhydroxydlösung eingetragen. Der Prozeß wird bei einem hohen Druck (bis 7 atü) und hoher Temperatur (bis 180 °C) durchgeführt (US-Patentschrift Nr. 2986552). Einer der wesentlichen Nachteile des vorliegenden Verfahrens besteht in der Hydrolyse von Epichlorhydrin, die durch hohe Temperatur und durch das Vorliegen einer großen Menge von wäßriger Alkalilösung in der Reaktionszone hervorgerufen wird. Das führt seinerseits zur Erhöhung des Verbrauchs an kostspieligem Epichlorhydrin und zur Verunreinigung des Epoxydharzes mit Produkten der Nebenumwandlungen.

16.6.1980

WP C 08 G/217 205

- 2 -

56 639/12

Ein anderer Nachteil des gegebenen Verfahrens besteht darin, daß das organische Gemisch, das in den Reaktionsapparat eingetragen wird, inhomogen ist und eine feste Phase enthält, die die Ausbeutung der Ausrüstung erschwert. Die Verwendung erhöhter Lösungsmittelmengen zur Beseitigung der festen Phase führt zur Herabsetzung der Prozeßgeschwindigkeit und zur nicht rationellen Ausnutzung des Reaktionsvolumens. Ein anderer Nachteil besteht in der Notwendigkeit, eine Hochdruckapparatur einzusetzen, was zur Erhöhung des Energieaufwandes führt.

Die Verwirklichung dieses Verfahrens in der Apparatenkaskade beseitigt nicht die obengenannten Nachteile des Verfahrens, erhöht jedoch dabei den Investitionsaufwand für die Ausrüstungen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Beseitigung der obengenannten Nachteile, die Vereinfachung der Technologie des Verfahrens, Verbesserung der ökonomischen Kennwerte und Verminderung des Verlustes an kostspieligem Rohstoff.

Darlegung des Wesens der Erfindung

In Übereinstimmung mit dem Ziel wurde die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur Herstellung des Epoxydharzes durch die Veränderung der technologischen Vorgänge zu entwickeln, das hohe technisch-ökonomische Kennwerte besitzt.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß im Verfahren zur Herstellung des Epoxydharzes durch Polykondensation von Epi-

217205

16.6.1980

WP C 08 G/217 205

56 639/12

- 3 -

chlorhydrin und Diphenylolpropan im Lösungsmittelmedium in Gegenwart von Alkali erfindungsgemäß vor der Polykondensation die erwähnten Komponenten zusammen mit dem Alkali, das in einer Menge von 0,5 bis 4 %, bezogen auf das Gewicht des Epichlorhydrins, genommen wird, im Lösungsmittelmedium bei einer Temperatur von 45 bis 70 °C bis zur Bildung einer homogenen Masse stehengelassen werden, danach in diese Masse Alkali eingeführt wird, das in einer Menge von 45 bis 50 %, bezogen auf das Gewicht des Epichlorhydrins, genommen wird, und die Polykondensation unter Rühren bei einer Temperatur von 70 bis 90 °C bis zum Erzielen des Endproduktes durchgeführt wird.

Die erwähnte homogene Masse stellt ein Produkt der primären Anlagerung von Diphenylolpropan zum Epichlorhydrin, den sogenannten Chlorhydrinester, dar. Das nichtumgesetzte Diphenylolpropan, indem es in der homogenen Masse vorliegt, ist darin gut löslich und fällt in Form von fester Phase sogar beim Abkühlen nicht aus. Außerdem reicht diese Menge von Diphenylolpropan dazu aus, daß praktisch die Hydrolyse von Epichlorhydrin fehlt, die in Gegenwart von Alkali vor sich geht. Die geringe Alkalimenge beteiligt sich vollständig am Säure-Basengleichgewicht - Diphenylolpropan-Alkali - unter Bildung von Nukleophilen, die sich an den Epoxydtring anschließen. Die Zugabe übriger Alkalimenge zur homogenen Masse führt zur Umsetzung von Alkali nicht mit dem Ausgangsmonomer, Epichlorhydrin, sondern mit seiner gebundenen Form, mit Chlorhydrinester, dessen Hydrolyse bedeutend schwächer vor sich geht.

Dank der Erhaltung einer hochkonzentrierten homogenen Reaktionsmasse wird die Polykondensation bei niedrigeren Tem-

217205.

16.6.1980

WP C 08 G/217 205

- 4 -

56 639/12

peraturen durchgeführt, was das gegebene Verfahren wirtschaftlicher macht.

Zur Verminderung des Verbrauchs an Epichlorhydrin und Lösungsmittel, zur Erhöhung der Leistung der Ausrüstungen ist es zweckmäßig, die Polykondensation in einem mit dem Aufsatz versehenen Apparat vom Kolonnentyp unter kontinuierlicher Zugabe von homogener Masse und Alkali darin und unter deren Durchmischung zu verwirklichen.

Zur Erhöhung der Leistung des Polykondensationsprozesses wird die Durchmischung vorzugsweise im Regime der hydrodynamischen Pulsationen mit einer Frequenz von 50 bis 300 pro min^{-1} und einer Amplitude von 5 bis 40 mm verwirklicht, indem dabei Epichlorhydrin und Diphenylolpropan bei einem Molverhältnis von 1-1 bzw. 2-1 ausgenutzt werden.

Es ist zweckmäßig, zur Verminderung des Verbrauchs an Epichlorhydrin die 8- bis 20%ige wäßrige Alkalilösung zu verwenden. Da Epoxydharze von verschiedenem Molekulargewicht verschiedene Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln besitzen, wäre es von Interesse, das Sortiment der Lösungsmittel für den gegebenen Prozeß zu betrachten.

Es ist zweckmäßig, als Lösungsmittel Keton, Alkohol, beispielsweise Butanol und Isobutanol, oder das Gemisch aus Alkohol und einem aromatischen Kohlenwasserstoff, beispielsweise das Gemisch aus Butanol und Toluol, zu verwenden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung des Epoxydharzes wird wie folgt verwirklicht:

In den Reaktionsapparat werden Monomere - Epichlorhydrin

16.6.1980

WP C 08 G/217 205

56 639/12

- 5 -

und Diphenylolpropan, Lösungsmittel und Alkali in einer Menge von 0,5 bis 4 %, bezogen auf das Gewicht des zugegebenen Epichlorhydrins, eingetragen. Bei einer Temperatur von 45 bis 70 °C und unter Rühren des Gemisches kommt es zur Bildung einer homogenen Masse. Die Homogenisierung geht auf Kosten der Reaktion zwischen Epichlorhydrin und Diphenylolpropan unter Bildung von Diphenylolpropanchlorhydrinester vor sich.

Dabei wird eine verhältnismäßig geringe Menge des Lösungsmittels verwandt, und die Nebenreaktionen werden ausgeschlossen. Das gestattet, die Verluste an Epichlorhydrin herabzusetzen.

Die dabei erhaltene homogene Masse ist stabil, daraus fällt die feste Phase sogar beim Abkühlen nicht aus.

Weiter wird zur erhaltenen homogenen Masse wäßrige Alkalilösung in einer Menge von 45 bis 50 %, bezogen auf das Gewicht des eingetragenen Epichlorhydrins, hinzugesetzt, und es wird die Polykondensation unter Rühren bei einer Temperatur von 70 bis 90 °C durchgeführt. Der gegebene Prozeß kann sowohl in den Reaktionsapparaten vom periodischen Typ als auch in denen vom kontinuierlichen Typ verwirklicht werden.

Der kontinuierliche Prozeß wird in den Apparaten vom Kolonnen-
mentyp mit dem Aufsatz durchgeführt. In den Reaktions-
apparat werden kontinuierlich die nach dem obenbeschriebenen
Verfahren vorläufig homogenisierte organische Masse und die
wäßrige Alkalilösung zugegeben. Der Prozeß wird unter Rühren
auf Kosten hydrodynamischer Pulsationen mit einer Frequenz

217205.

16.6.1980

WP C 08 G/217 205

- 6 -

56 639/12

von 50 bis 300 pro min⁻¹ und einer Amplitude von 5 bis 40 mm durchgeführt. Das gestattet, den Prozeß bei einer verhältnismäßig niedrigen Temperatur durchzuführen, was einen bedeutenden Energieeffekt ergibt. Die Anwendung einer kompakten Reaktionsapparatur gestattet, Betriebs- und spezifische Kapitalkosten herabzusetzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren besitzt folgende Vorteile im Vergleich zum bekannten Verfahren:

1. Die vorläufige Homogenisierung der Ausgangsmomere in Gegenwart der katalytischen Alkalimengen gestattet, eine hochkonzentrierte homogene Masse unter Verwendung geringer Lösungsmittelmengen zu erhalten, das Reaktionsvolumen besser auszunutzen, die Verluste an Epichlorhydrin herabzusetzen.
2. Die Durchführung des kontinuierlichen Polykondensationsprozesses in der Kolonnenapparatur vereinfacht die technologische Gestaltung des Prozesses, setzt energetische, Betriebs- und spezifische Kapitalkosten herab.

Ausführungsbeispiele

Nachstehend werden konkrete Beispiele zur Verwirklichung des erfindungsgemäßen Verfahrens angeführt:

Beispiel 1

In einen Reaktionsapparat wird ein Gemisch eingetragen, das aus 12,1 Gew.-Teilen Epichlorhydrin, 24,3 Gew.-Teilen Diphenylolpropan, 16,8 Gew.-Teilen Toluol, 8,4 Gew.-Teilen

16.6.1980

WP C 08 G/217 205

56 639/12

- 7 -

n-Butanol, Natriumhydroxid, das in einer Menge von 0,5 %, bezogen auf das Gewicht des Epichlorhydrins, genommen wird, in Form von 20%iger wäßriger Lösung besteht, unter Rühren auf eine Temperatur von 70 °C erwärmt und bei dieser Temperatur bis zum Erzielen einer homogenen Masse gehalten. Danach wird in die erhaltene Masse Natriumhydroxid in einer Menge von 45 %, bezogen auf das Gewicht des Epichlorhydrins (20%ige wäßrige Lösung), hinzugesetzt, und es wird die Polykondensation bei einer Temperatur von 80 °C bis zum Erhalten des Endproduktes verwirklicht.

Nach der Phasentrennung, der Neutralisation der organischen Phase und deren Reinigung vom Kochsalz wird das Lösungsmittel abgetrieben.

Das erhaltene Epoxydharz hat folgende Kennwerte:

Epoxydzahl (Äthylenoxydzahl)	4,8 %
Schmelztemperatur (nach Ring und Kugel)	88 °C
Chlorgehalt	0,08 %

Beispiel 2

Das dem Beispiel 1 ähnliche Gemisch unter Ausnahme von Natriumhydroxid, das in einer Menge von 4 %, bezogen auf das Gewicht des Epichlorhydrins, genommen wird, wird im Reaktionsapparat unter Rühren bei einer Temperatur von 45 °C bis zum Erhalten einer homogenen Masse gehalten. Die Polykondensation wird analog dem Beispiel 1 durchgeführt. Die Kennwerte des erhaltenen Epoxydharzes sind dieselben wie in Beispiel 1.

16.6.1980

WP C 08 G/217 205

56 639/12

- 8 -

Beispiel 3

Das dem Beispiel 1 ähnliche Gemisch unter Ausnahme von Butanol, an dessen Stelle Isobutanol angewandt wird, wird im Reaktionsapparat bei einer Temperatur von 60 °C unter Rühren bis zum Erhalten einer homogenen Masse gehalten. Die Polykondensation wird analog dem Beispiel 1 bei einer Temperatur von 90 °C durchgeführt. Die Kennwerte des erhaltenen Epoxydharzes sind die gleichen wie in Beispiel 1.

Beispiel 4

Das wie in Beispiel 1 hergestellte Gemisch, in dem statt Toluol und Butanol Methyläthylketon angewandt wird, wird bei einer Temperatur von 50 °C unter Rühren bis zum Erhalten einer homogenen Masse gehalten. Die Polykondensation wird wie in Beispiel 1 bei einer Temperatur von 70 °C durchgeführt. Die Kennwerte des erhaltenen Epoxydharzes sind die gleichen wie in Beispiel 1.

Beispiel 5

In den Reaktionsapparat wird ein Gemisch eingetragen, das aus 9,9 Gew.-Teilen Epichlorhydrin, 22,6 Gew.-Teilen Diphenylolpropan, 13,6 Gew.-Teilen Toluol, 6,8 Gew.-Teilen n-Butanol und Natriumhydroxid, das in einer Menge von 2 %, bezogen auf das Gewicht des Epichlorhydrins, genommen wird, in Form von 15%iger wäßriger Lösung besteht, auf eine Temperatur von 55 °C erwärmt und unter Rühren bis zum Erhalten einer homogenen Masse gehalten. Danach wird in die erhaltene Masse Natriumhydroxid der gleichen Konzentration in einer Menge von 50 %, bezogen auf das Gewicht des Epichlor-

217205

16.6.1980

WP C 08 G/217 205

- 9 -

56 639/12

hydrins, hinzugesetzt, und es wird die Polykondensation unter Rühren bei einer Temperatur von 80 °C durchgeführt.

Die Kennwerte des erhaltenen Epoxydharzes:

Epoxydzahl	1,4 %
Chlorgehalt	0,15 %
Schmelztemperatur (nach Ring und Kugel)	115 °C

Beispiel 6

In den Reaktionsapparat wird ein Gemisch eingetragen, das aus 35,2 Gew.-Teilen Epichlorhydrin, 47,3 Gew.-Teilen Diphenylolpropan, 20 Gew.-Teilen Toluol, 10 Gew.-Teilen n-Butanol und Natriumhydroxid, das in einer Menge von 4 %, bezogen auf das Gewicht des Epichlorhydrins, genommen wird, in Form von 8%iger wäßriger Lösung besteht, bei einer Temperatur von 55 °C unter Rühren bis zum Erhalten einer homogenen Masse gehalten. Danach wird in die erhaltene Masse Natriumhydroxid der gleichen Konzentration in einer Menge von 47 %, bezogen auf das Gewicht des Epichlorhydrins, hinzugesetzt, und es wird die Polykondensation unter Rühren bei einer Temperatur von 75 °C bis zum Erzielen des Endproduktes durchgeführt.

Nach der Bearbeitung wie in Beispiel 1 hat das erhaltene Epoxydharz folgende Kennwerte:

Epoxydzahl	14,8 %
Chlorgehalt	0,15 %

Beispiel 7

Die homogene Masse wird analog dem Beispiel 1 hergestellt, jedoch wird als Lösungsmittel Azeton verwendet.

16.6.1980

WP C 08 G/217 205

56 639/12

- 10 -

Die Polykondensation wird im Reaktionsapparat vom Kolonnen-
typ mit dem feststehenden Aufsatz unter Rühren im Regime
der hydrodynamischen Pulsationen bei einer Frequenz von
 50 pro min^{-1} , einer Amplitude von 40 mm und einer Temperatur
von 90°C durchgeführt. In den Apparat werden kontinuierlich
mit einer Geschwindigkeit von 15,7 l/h die obengenannte
homogene Masse und mit einer Geschwindigkeit von 14,1 l/h
die 10%ige wäßrige Lösung von Natriumhydroxid hinzugegeben,
die in einer Menge von 47 %, bezogen auf das Gewicht des
Epichlorhydrins, genommen wird. Die Kennwerte des erhaltenen
Epoxydharzes sind die gleichen wie in Beispiel 1. Die Harz-
ausbeute beträgt 27,2 Gew.-% pro Einheit des Volumens der
Reaktionsmasse.

Beispiel 8

Die homogene Masse wird analog dem Beispiel 4 hergestellt,
jedoch wird als Lösungsmittel Methyloisobutylketon verwendet.

Die Polykondensation wird wie in Beispiel 7 bei einer Fre-
quenz von 300 pro min^{-1} und einer Amplitude von 5 mm durch-
geführt. Das Natriumhydroxid wird in Form von 15%iger
wäßriger Lösung in einer Menge von 45 %, bezogen auf das
Gewicht des Epichlorhydrins, hinzugegeben. Die Kennwerte
des erhaltenen Epoxydharzes sind die gleichen wie in
Beispiel 1. Die Harzausbeute beträgt 29 Gew.-% pro Einheit
des Volumens der Reaktionsmasse.

16.6.1980

WP C 08 G/217 205

- 11 -

56 639/12

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Epoxydharz durch Polykondensation von Epichlorhydrin und Diphenylolpropan im Lösungsmittelmedium in Gegenwart von Alkali, gekennzeichnet dadurch, daß vor der Polykondensation die erwähnten Komponenten zusammen mit dem Alkali, das in einer Menge von 0,5 bis 4 %, bezogen auf das Gewicht des Epichlorhydrins, genommen wird, im Lösungsmittelmedium bei einer Temperatur von 45 bis 70 °C bis zur Bildung einer homogenen Masse stehengelassen werden, danach in diese Masse Alkali eingeführt wird, das in einer Menge von 45 bis 50 %, bezogen auf das Gewicht des Epichlorhydrins, genommen wird, und die Polykondensation unter Rühren bei einer Temperatur von 70 bis 90 °C bis zum Erhalten des Endproduktes verwirklicht wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Polykondensation in einem mit dem Aufsatz versehenen Apparat vom Kolonnentyp unter kontinuierlicher Zugabe einer homogenen Masse und Alkali darin und deren Durchmischung verwirklicht wird.
3. Verfahren nach den Punkten 1 bis 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Durchmischung im Regime der hydrodynamischen Pulsationen mit einer Frequenz von 50 bis 300 pro min^{-1} und einer Amplitude von 5 bis 40 mm verwirklicht wird.
4. Verfahren nach den Punkten 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß Epichlorhydrin und Diphenylolpropan bei einem Molverhältnis von 1-1 bzw. 2-1 verwendet werden.

217205

16.6.1980

WP C 08 G/217 205

56 639/12

- 12 -

5. Verfahren nach den Punkten 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß die 8- bis 20%ige wäßrige Alkalilösung verwendet wird.
6. Verfahren nach den Punkten 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß als Lösungsmittel Keton, Alkohol oder das Gemisch aus Alkohol und einem aromatischen Kohlenwasserstoff verwendet werden.