



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

210 447

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 22 12 79
(21) PV 9247-79

(51) Int. Cl.³C 08 G 59/04

(40) Zveřejněno 29 05 81

(45) Vydáno 01 1 82

(75)
Autor vynálezu ROTREKL BEDŘICH ing., PARDUBICE
DOBÁŠ IVAN ing., CSc., PARDUBICE
STARÝ STANISLAV, PARDUBICE
DVOŘÁK ADOLF ing., PARDUBICE
HIREŠ JAROSLAV RNDr., CSc., PŘELOUČ
LIDARČÍK MILOSLAV ing., CSc., PARDUBICE
RUBEŠ MIROSLAV ing., CSc., PARDUBICE

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

Vynález se týká způsobu kontinuální přípravy nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic a glycidylových sloučenin.

Směs výchozích fenolů nebo alkoholů s epichlorhydrinem a katalyzátory adice se v příslušném poměru nechá procházet reaktorem při teplotě 40 až 120 °C. Vzniklý roztok chlorhydrinéteru v přebytečném reakčním rozpouštědle se vede do horní části svislé kolony s průchodnými přepážkami a míchacím zařízením, kam se současně dává v předepsaném množství pevný alkalický hydroxid. Reakční směs postupně prochází kolonou, kde při teplotách 40 až 90 °C dochází k dehydrochloraci chlorhydrinéteru. Produkt v podobě roztoku v reakčním rozpouštědle se shromažďuje v dolní části kolony nad vrstvou anorganické fáze obsahující vodu a alkalický chlorid. Obě navzájem nemísitelné fáze se z kolony kontinuálně nebo periodicky odebírají, přičemž roztok produktu se odvádí k izolaci produktu běžnými způsoby.

Vynález se týká kontinuálního postupu přípravy nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic a glycidylových sloučenin, poskytujících produkty o vyšší čistotě a s vyšším výtěžkem.

Nízkomolekulární epoxidové pryskyřice se připravují v několikanásobném molárním nadbytku epichlorhydrinu. Jeho reakcí s vícemocnými fenoly, zejména bisfenoly, např. bisfenolem A (dianem), bisfenolem S nebo i novolaky, v přítomnosti katalyzátoru, vody a případně reakčního modifikátoru vznikají nejdříve příslušné chlorhydrinétery. Tyto adiční produkty reagují dále v alkalickém prostředí kondenzací za vzniku glycidyléterů a za současného uvolnění alkalického chloridu a vody. Kvalita výsledného produktu a průběh či množství vedlejších reakcí však závisejí na mnoha činitelích.

Nízkomolekulární epoxidové pryskyřice se většinou připravují ve vyhřívaných reaktorech opatřených také trubkovým chlazením, míchdlem a zpětným chladičem. Tento postup je obvykle šaržovitý a umožňuje jen malou mechanizaci, případně automatizaci, např. při dávkování alkalického hydroxidu nebo udržování teplotního režimu v reaktoru.

Ve světě jsou známy i kontinuální způsoby přípravy nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic založené na kaskádovitém (austral. pat. č. 229 316, franc. pat. č. 1 216 317, pat. USA č. 2 986 551, brit. pat. č. 880 423) nebo seriovém (franc. pat. č. 1 148 526, pat. NSR č. 1 091 749, švéd. pat. č. 185 840, pat. USA č. 2 840 541, brit. pat. č. 785 415) uspořádání řady menších reaktorů (austral. pat. č. 229 317, franc. pat. č. 1 214 196, pat. NSR č. 1 131 413, pat. USA č. 2 986 552, brit. pat. č. 849 036). Vnášení reagujících složek a přivádění reakční směsi z jednoho reaktoru do druhého, případně odvádění vzniklých látek, se řídí tak, aby objem reakční směsi v jednotlivých reaktorech byl v podstatě konstantní. Roztok získaných epoxidových pryskyřic se odvádí přes chladič do separátoru, kde se oddělí fáze vodná od fáze organické. Ta se pak kontinuálně promývá vodou, rozpouštědlo a epichlorhydrin se odstraní a získaná epoxidová pryskyřice se čistí filtraací.

Nevýhodou těchto postupů jsou značné nároky na spotřebu energie, výrobní čas, obsluhu zařízení a kontrolu výrobního procesu. Zařízení kromě toho vyžaduje velký prostor a vyznačuje se zpravidla vysokými pořizovacími náklady, zvláště při spojování šaržovitých postupů s kontinuálními operacemi, jako je např. odpařování rozpouštědel na vakuové filmové odparce nebo kontinuální promývání organické fáze vodou, případně kontinuální odstřeďování reakcí vznikající soli apod. V častých případech dochází také k nevyužití plné kapacity reaktorů, zásobníků, separátorů, promývacího zařízení, filtrů, odstředivek nebo vakuových filmových odparek aj. Složitost technologického postupu a větší počet operací a tím i zařízení zvyšují pravděpodobnost potíží i nevýrobního charakteru.

Podobným technologickým postupem se připravují také alifatické či cykloalifatické glycidylétery nebo fenylglycidylétery používané většinou jako reaktivní ředidla epoxidových pryskyřic. Rozdíl je pouze v tom, že reakce probíhá v přebytku alkoholu. Jako katalyzátory adice se v tomto případě mohou použít kromě alkalického hydroxidu i běžně známé sloučeniny typu kvarterních amoniových solí, sulfoniových, fosfoniových, arzoniových nebo stibinových solí, terciálních aminů apod.

Základním požadavkem kontinuálních způsobů přípravy nízkomolekulárních epoxidových

pryskyřic na bázi dianu, případně fenolických novolaků, nebo uvedených glycidyléterů je, aby reakční směs tvořily v podstatě jen výchozí složky a takové reakční produkty, které nikterak neruší průběh přirozeného oddělování jednotlivých konečných složek syntézy. Dalším požadavkem je malá citlivost jednotlivých reakčních fází na teplotní a časové podmínky v koloně, což je důležité zejména při záběhu kolony nebo při přechodu na výrobu nového produktu do ustálení rovnovážných poměrů v koloně. Tyto požadavky jsou poměrně snadno splnitelné v případě přípravy alifatických glycidyléterů.

Kontinualizace technologického postupu výroby nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic za použití vodných roztoků alkalického hydroxidu je známa. Např. v pat. NSR č. 2 523 696 je uveden dvoufázový postup, při němž první i druhá fáze dehydrochlorace probíhá v tlakových nádobách při tlaku $2 \cdot 10^5$ až $5 \cdot 10^5$ Pa a při teplotě 80 až 140 °C. Popis příslušného zařízení svědčí o tom, že není jednoduché a ani práce s tlakovými reaktory zřejmě není snadná.

Technologicky mnohem výhodnější jsou postupy, v nichž se používají alkalické hydroxidy v pevné formě (např. podle AO č. 190 205). Jsou provozně jednodušší, méně náročné na výrobní čas a dodržování technologických podmínek, neboť vycházejí pouze ze základních reakčních složek, takže zaručují plné využití kapacity zařízení, snižují množství odpadních látek a tím usnadňují proces separace konečných produktů. Zvláště vhodný je postup za přídavku menšího množství reakčního modifikátoru, např. izopropylalkoholu, etanolu apod. (čs. AO č. 198 753), omezujícího, případně odstraňujícího tvorbu polymerních látek. Postupy s použitím pevného alkalického hydroxidu však zatím nebyly kontinualizovány.

Tento problém řeší předložený vynález, jehož předmětem je způsob kontinuální přípravy nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic a glycidylových sloučenin reakcí jednomocných nebo vícemocných fenolů, zejména bisfenolů a fenolických novolaků, nebo jednomocných či vícemocných alkoholů s epichlorhydrinem nebo jeho deriváty a dehydrochlorací vzniklých chlorhydrinéterů pevnými alkalickými hydroxidy, případně v přítomnosti reakčních modifikátorů. Podstata vynálezu spočívá v tom, že 10 až 65% roztok fenolické nebo alkoholické složky v epichlorhydrinu a/nebo β -metylepichlorhydrinu, obsahující katalyzátor adice a případně reakční modifikátor a popřípadě předehřátý na teplotu 40 až 70 °C, se nepřetržitým průchodem po dobu 30 až 240 minut prostředím o teplotě 40 až 120 °C podrobí vzájemné reakci složek. Vzniklý reakční meziprodukt se pak po případném ochlazení přivádí do dalšího odděleného reakčního prostředí, kde se udržuje teplota 40 až 90 °C a kam se současně nepřetržitě dává pevný alkalický hydroxid v takovém množství, které odpovídá hmot. poměru přidávaného hydroxidu k přiváděnému meziproduktu 0,05 až 0,6 : 1. Reakční směs prochází tímto prostředím při uvedené teplotě 30 až 180 minut, čímž vznikne po případném přídavku vody v konečné fázi průtoku heterogenní směs, obsahující jednak pevný alkalický chlorid a/nebo jeho nasycený vodný roztok a jednak roztok nízkomolekulární epoxidové pryskyřice v epichlorhydrinu či β -metylepichlorhydrinu nebo glycidylové sloučeniny v alkoholu. Po vzájemném oddělení obou nemísitelných fází této směsi se nepřetržitě odebírá organická fáze k izolaci produktu. Jako katalyzátor adice se použije alkalický hydroxid v množství 10 až 20 hmot. % nebo látky ze skupiny zahrnující kvarterní amoniové soli, fosfoniové soli, sul-

foniové soli, arzoniové, stibinové soli a terciální aminy v množství 0,01 až 2,0 hmot. %, vztaženo na obsah fenolické nebo alkoholické složky. Jako reakční modifikátory se používají alifatické nasycené jednomocné alkoholy, s výhodou sekundární a terciární, a/nebo ketony s počtem uhlíkových atomů 1 až 5 v množství 0,2 až 1,6 molu na každý mol fenolické nebo alkoholické výchozí složky.

Roztok sestávající z obou základních reakčních složek, katalyzátorů adice a případně reakčního modifikátoru se zpravidla připravuje ve zvláštní provozní nádobě, která z hlediska uvedeného výrobního postupu plní současně funkci zásobníku reakční směsi. Ta se po případném předehřátí na teplotu 40 až 70 °C uvádí do průtokového reaktoru, kde dojde během průtoku směsi tímto reaktorem při teplotě 40 až 120 °C za dobu 30 až 240 minut k adici epichlorhydrinu na fenolickou nebo alkoholickou složku. Vzniklý roztok chlorhydrinéteru v přebytku reakčního rozpouštědla, vycházející z reaktoru a tvořící reakční meziprodukt, se po případném ochlazení odvádí k dehydrohalogenaci. Pro tuto fázi přípravy se nejlépe hodí vertikální kolona, opatřená uvnitř průchodnými přepážkami a míchacím zařízením. Předcházející operací získaný meziprodukt se kontinuálně přivádí do horní části této kolony a současně se sem dávkuje pevný alkalický hydroxid, např. v podobě pelet, šupin, čoček apod. Směs obou složek pak pomocí míchacího zařízení, které zajišťuje průchod pevných částic hydroxidu po jednotlivých přepážkách kolony, postupuje kolonou. Během této cesty, jejíž trvání je nastavováno na dobu od 30 do 180 minut, dochází při vnitřní teplotě kolony 40 až 90 °C ke vzájemné reakci složek, tj. k dehydrohalogenaci chlorhydrinéteru působením alkalického hydroxidu, a vznikají dvě navzájem nemísitelné fáze, které se shromažďují ve spodní části kolony. U dna kolony se odděluje anorganická fáze obsahující reakční vodu a alkalický chlorid, nad ní se nachází fáze organická, tvořená buď roztokem epoxidové pryskyřice v nadbytečném epichlorhydrinu či β -metylepichlorhydrinu nebo glycidylové sloučeniny v přebytečném jedno- či vícemocném alkoholu. Vzhledem k poměru množství uvolňované vody a alkalického chloridu je odpadající anorganickou fází v podstatě nasycený vodný roztok tohoto chloridu, který obsahuje několikanásobně větší množství chloridu nerozpuštěného. Tato směs se z kolony odstraňuje buď nepřetržitě nebo v určitých intervalech. Rovněž organická fáze se ze spodní části kolony odebírá a vede se k promívání a izolaci produktu známými postupy, např. pomocí vakuové filmové odparky. Aby bylo možno hladinu anorganické fáze udržovat během procesu na konstantní výši, je ve spodní části kolony v prostoru organické fáze instalována soustava trysek, jimiž se do systému vstřikuje v potřebném množství voda. Klesající částice vznikajícího alkalického chloridu se pak průchodem přes nasycený vodný roztok zbavují ulpělé organické fáze. Organická fáze postupuje vzhůru prostorem mezi dvojitým pláštěm uvnitř spodní části kolony, během této cesty se dále zbavuje anorganických podílů, takže z kolony odtéká již téměř čistá organická fáze ke konečnému zpracování.

Teplotně je kolona rozdělena na čtyři zóny. V horní části, tj. asi v jedné čtvrtině výšky kolony, se udržuje teplota v rozmezí 40 až 70 °C, další zóna, představující asi jednu polovinu výšky kolony, je vyhřátá na teplotu 70 až 90 °C a ve třetí zóně kolony teplota samovolně klesá na 40 až 50 °C. V nejnižší tj. čtvrté zóně dochází k ochlazení pro-

duktu také přítokem chladné vody. Prakticky není třeba kolonu vyhřívat, je-li dostatečně tepelně izolována, neboť do horní části přitéká již meziprodukt předeřtý v reaktoru (a případně pak přichlazený) na požadovanou teplotu. Ve druhé zóně teplota reakční směsi stoupá v důsledku uvolněného rozpouštěcího tepla alkalického hydroxidu a reakčního tepla, zatímco ve zbývajících zónách se teplota samovolně postupně snižuje.

Uvedený kontinuální způsob přípravy nízkomolekulárních typů dianových epoxidových pryskyřic, epoxidovaných novolaků a alkyl- nebo fenylglycidyléterů podstatně snižuje ztráty epichlorhydrinu alkalickou hydrolýzou během syntézy, neboť doba jeho styku s alkalickým prostředím je velmi krátká. Netvoří se nežádoucí polymerní látky, vytvářející v reakční směsi klky, šlemy apod., takže problémy spojené s jejich odstraňováním a likvidací odpadají. Také solanka a pevný alkalický chlorid, které odpadají jako vedlejší produkty reakce, jsou zbaveny většiny nečistot. Vyrobené produkty jsou látky světlé, čiré, vyznačující se nízkým obsahem organicky vázaného chloru a vysokým obsahem epoxidových skupin i dobrou životností při vytvrzování.

Kontinuální postup podle vynálezu, zejména je-li automatizován, plně využívá kapacity výrobního zařízení a značnou měrou přispívá ke zvýšení produktivity práce a snížení spotřeby surovin a energií, pracnosti a množství odpadních látek.

Příklad 1

Do nádoby opatřené míchadlem postupně přitéká epichlorhydrin, vnáší se bisfenol A a dává se se rovněž pevný hydroxid sodný ve formě pelet a průměru 5 - 8 mm v molárním poměru 6 : 1 : 0,3115. Reakční směs se nechá procházet 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 60 až 80 °C a kam se současně vnáší pevný hydroxid sodný téhož zrnění ve hmot. poměru 1 : 0,0952. Doba průtoku reakční směsi je 120 minut.

Z reakční kolony odchází roztok epoxidové pryskyřice v epichlorhydrinu, který se kontinuálně promývá a z něho se pak izoluje pryskyřice na filmové vakuové odparce. Získaná epoxidová pryskyřice je téměř bezbarvá, čirá, obsahuje 0,18 % hmot. organicky vázaného chloru a 0,550 epoxyekvivalentu na 100 g, její životnost při 140 °C s ftalanhydridem je 245 minut. Výtěžek činí 73 % teorie, vztaženo na epichlorhydrin.

Příklad 2

Postupuje se jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že se s výchozími složkami dává také izopropylalkohol v molárním poměru k epichlorhydrinu 0,8 : 6,0. Kvalita získané epoxidové pryskyřice se podstatně neliší od produktu připraveného podle příkladu 1. Výsledný efekt spočívá ve zvýšeném výtěžku pryskyřice, vztaženo na epichlorhydrin, tj. až 85 % teorie. V průběhu syntézy nevznikají žádné polymerní látky.

Příklad 3

Do nádoby opatřené míchadlem a zpětným chladičem se vnáší současně 3 moly epichlorhydrinu, 1 ekvivalent (podle obsahu fenolických hydroxylových skupin) rozmělněného nízkomolekulární-

ho fenolformaldehydového novolaku, 0,8425 molu izopropanolu, 0,15 molu hydroxidu sodného ve formě pelet a 0,2164 molu vody. Tato reakční směs prochází po dobu 30 minut reaktorem při teplotě 65 až 70 °C. Získaný mezireprodukt se dále přivádí do horní části reakční kolony, kam se současně dává hydroxid sodný téhož zrnění ve hmot. poměru 1 : 0,0865. V koloně se udržuje teplota 80 až 65 °C, doba průtoku reakční směsi kolonou je 90 minut.

Z kolony odchází roztok novolakové epoxidové pryskyřice, který se kontinuálně promývá a přebytečná rozpouštědla se odpaří na filmové vakuové odparce. Získaná epoxidová pryskyřice na bázi novolaku je žlutě zbarvená, čirá, obsahuje 0,554 ekvivalentu epoxidových skupin na 100 g a 0,22 % hmot. organicky vázaného chloru. Její doba želatinace s hexahydroftalanhydridem při 130 °C je 70 minut.

Příklad 4

Do nádoby opatřené míchadlem a zpětným chladičem se za míchání současně uvádí epichlorhydrin, 60% epichlorhydrinový roztok fenolformaldehydového novolaku a 50% vodný roztok chlorocholinchloridu v molárním poměru 2,5 : 1 (ekv) : 0,0127. Tato reakční směs protéká reaktorem při teplotě 90 °C po dobu 180 minut. Vzniklý mezireprodukt se uvádí do horní části reakční kolony, kam se současně dává peletovaný hydroxid sodný ve hmot. poměru 1 : 0,13. V reakční koloně se udržuje teplota 80 až 60 °C, doba průtoku reakční směsi je 180 minut. Izolace pryskyřice z připraveného produktu je stejná jako v příkladu 3.

Získaná novolaková epoxidová pryskyřice je žlutá, čirá, obsahuje 0,542 ekvivalentu epoxidových skupin na 100 g, 0,27 hmot. organicky vázaného chloru a její životnost při vytvrzování hexahydroftalanhydridem při 130 °C je 40 minut.

Příklad 5

Do zásobníku opatřeného míchadlem se přivádí epichlorhydrin, n-butanol a 30% vodný roztok tetrametylamoniámjodidu takovou rychlostí, aby molární poměr uvedených složek byl 1 : 4 : 0,02. Vzniklá reakční směs je pak vedena reaktorem vyhřívaným na 90 °C tak, aby doba průtoku reaktorem byla 120 minut. Vzniklý adiční mezireprodukt pak přechází do svislé reakční kolony, kam se současně vnáší pevný hydroxid sodný ve tvaru pelet v takovém množství, aby hmot. poměr adičního mezireproduktu k NaOH byl 1 : 0,13. Směs prochází kolonou 80 minut při 70 °C. Z reakční svislé kolony je odváděn roztok n-butylglycidyléteru v butanolu do promývací kolony a po kontinuálním promytí jde do filmové vakuové odparky, kde se oddestiluje butanol a vrací do výroby. Získaný n-butylglycidyléter je nažloutlá pohyblivá kapalina charakteristické vůně, obsahující 0,736 gramekvivalentu epoxidových skupin ve 100 g a 0,48 % hmot. organicky vázaného chloru.

Příklad 6

Do zásobníku opatřeného míchadlem se přivádí epichlorhydrin, benzylalkohol a 25% vodný roztok trifenylallylfosfoniumbromidu v takovém množství, aby molární poměr uvedených složek byl 3 : 1 : 0,05. Vzniklá reakční směs je poté vedena reaktorem vyhřívaným na 100 °C tak, aby doba průtoku reaktorem byla 85 minut. Vzniklý adiční mezireprodukt pak přichází do

svislé reakční kolony, kam se současně vnáší pevný hydroxid draselný ve tvaru pelet v takovém množství, aby molární poměr adičního meziprojektu ke KOH byl 1 : 0,17. Směs prochází kolonou 115 minut při teplotě 58 °C. Z reakční svislé kolony je odváděn roztok benzylglycidyléteru v epichlorhydrinu do promývací kolony a po kontinuálním promytí se pomocí filmové vakuové odparky z něho oddestiluje nezreagovaný epichlorhydrin a vrací se do výroby.

Získaný benzylglycidyléter je viskozni kapalina světle žluté barvy a obsahuje 0,562 gramekvivalentu epoxidových skupin ve 100 g a 0,41 % hmot. organicky vázaného chloru.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob kontinuální přípravy nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic a glycidylových sloučenin reakcí jednomocných nebo vícemocných fenolů, zejména bisfenolů a fenolických novolaků, nebo jednomocných či vícemocných alkoholů s epichlorhydrinem nebo jeho deriváty a dehydrochlorací vzniklých chlorhydrinátů pevnými alkalickými hydroxidy, případně v přítomnosti reakčních modifikátorů, vyznačující se tím, že 10 až 65% roztok fenolické nebo alkoholické složky v epichlorhydrinu a/nebo β -metylepichlorhydrinu, obsahující katalyzátor adice a případně reakční modifikátor a popřípadě předeřtý na teplotu 40 až 70 °C, se nepřetržitým průchodem po dobu 30 až 240 minut prostředím o teplotě 40 až 120 °C podrobí vzájemné reakci složek, vzniklý reakční meziprojekt se pak po případném ochlazení přivádí do dalšího odděleného reakčního prostředí, kde se udržuje teplota 40 až 90 °C a kam se současně nepřetržitě dává pevný alkalický hydroxid v takovém množství, které odpovídá hmot. poměru přidávaného hydroxidu k přiváděnému meziprojektu 0,05 až 0,6 : 1, reakční směs prochází tímto prostředím při uvedené teplotě 30 až 180 minut, čímž vznikne, po případném přidavku vody v konečné fázi průtoku, heterogenní směs, obsahující jednak pevný alkalický chlorid a/nebo jeho nasycený vodný roztok a jednak roztok nízkomolekulární epoxidové pryskyřice v epichlorhydrinu či β -metylepichlorhydrinu nebo glycidylové sloučeniny v alkoholu, z níž se po vzájemném oddělení obou nemísitelných fází nepřetržitě odebírá organická fáze k izolaci produktu.
2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že jako katalyzátor adice se použije alkalický hydroxid v množství 10 až 20 % hmot. nebo látky zahrnující kvarterní amoniové soli, fosfoniové soli, sulfoniové soli, arzoniové soli, stibinové soli a terciální aminy v množství 0,01 až 2,0 % hmot., vztaženo na obsah fenolické nebo alkoholické složky.
3. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že jako reakční modifikátory se použijí alifatické nasycené jednomocné alkoholy, s výhodou sekundární a terciální, a/nebo ketony s počtem uhlíkových atomů 1 až 5 v množství 0,2 až 1,6 molu na každý mol fenolické nebo alkoholické výchozí složky.