



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 G / 245 644 1

(22) 07.12.82

(44) 30.11.88

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

(72) Böhm, Wolfgang, Dipl.-Ing.; Feist, Herbert; Günter, Joachim, Dr. Dipl.-Ing.; Hecker, Herbert; Hernichel, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; May, Gotthold, Dipl.-Ing.; Müller, Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Müller, Martin, Dipl.-Ing.; Schillgalies, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.; Seidel, Günter; Seidel, Wolfhart, Dr. Dipl.-Chem.; Tarnow, Manfred, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Epoxidharzen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Epoxidharzen durch Umsetzung der Ausgangskomponenten Epichlorhydrin, mehrwertige Phenole, wäßrige Alkalihydroxidlösung und ggf. Zusatzstoffe. Dabei wird ein Gemisch aus den Ausgangskomponenten kontinuierlich in einer Kreiskolbenpumpe bei einer Temperatur von 80 bis 170 °C und einer Verweilzeit von 10 bis 60 s zu einem Reaktionsgemisch umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird danach zwei- oder dreimal bei gleichen Bedingungen ggf. zusätzlich mit wäßriger Alkalihydroxidlösung weiter umgesetzt und auf bekannte Weise aufgearbeitet.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Epoxidharzen durch Umsetzung der Ausgangskomponenten Epichlorhydrin, mehrwertige Phenole, wäßrige Alkalihydroxidlösung und gegebenenfalls Zusatzstoffe, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Gemisch aus den Ausgangskomponenten kontinuierlich in einer Kreiskolbenpumpe bei einer Temperatur von 80°C bis 170°C und einer Verweilzeit von 10 bis 60 s zu einem Reaktionsgemisch umgesetzt, das Reaktionsgemisch zwei- oder dreimal bei gleichen Bedingungen, gegebenenfalls zusätzlich mit wäßriger Alkalihydroxidlösung, weiter umgesetzt und auf bekannte Weise aufgearbeitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als mehrwertige Phenole Bisphenol A, Bisphenol F, halogenierte mehrwertige Phenole, Novolake oder deren Mischungen eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Epoxidharzen aus Epichlorhydrin, mehrwertigen Phenolen, wäßriger Alkalihydroxidlösung und gegebenenfalls Zusatzstoffen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Für die kontinuierliche Herstellung von Epoxidharzen, bei denen Epichlorhydrin, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und wäßrige Natriumhydroxidlösung zur Reaktion gebracht werden, sind verschiedene Verfahren bekannt.

In der US-PS 2 840 541 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem die Harzsynthese in mehreren Stufen in einer Rührkaskade durchgeführt wird. Die Reaktionszeit ist bei diesem Verfahren sehr lang, so daß nur eine geringe Raum-Zeit-Ausbeute erreicht wird. Bei der Verwendung von Rührkaskaden tritt außerdem eine Vielzahl von organischen Nebenprodukten auf, die die Epoxidharzqualität verschlechtern.

Zur Vermeidung dieser Nachteile werden in der US-PS 2 986 551 eine Rührwerkskaskade mit 6 Reaktoren und Aceton als Lösungsmittel beschrieben. Dabei beträgt die Verweilzeit 3 bis 15 Minuten pro Reaktor. Es erfolgt eine stufenweise Zugabe der Natronlauge.

In der DD-PS 137 805 wird ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Epoxidharzen mit ein oder zwei Reaktoren, einer Verweilzeit von max. 10 s, einer Geschwindigkeit von 15 bis 50 m/s und einer Temperatur von 60 bis 180°C beschrieben.

Nachteilig an diesem Verfahren ist der hohe Gehalt an phenolische Hydroxylgruppen enthaltenden Monoglycidylverbindungen von 6 bis 10 Ma.-% und Verseifungsprodukten der Diglycidyläther von 12 bis 18 Ma.-% im Epoxidharz. Diese Zusammensetzung des Epoxidharzes verschlechtert die Gebrauchswerteigenschaften und wirkt sich negativ auf den spezifischen Verbrauch der Ausgangsprodukte aus.

In der Anmeldung DD-PS 158 479 wird ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Epoxidharzen mit einem Epoxidäquivalent zwischen 180 und 1100 sowie einem Gehalt von 75 bis 85 Ma.-% an Diglycidyläthern aus den Ausgangskomponenten, Epichlorhydrin, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, Alkalihydroxid und Wasser vorgeschlagen. Dabei werden die Ausgangskomponenten in maximal 4 Reaktoren mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 8 bis 12 m/s bei einer Temperatur von 313 bis 443 K und einer Verweilzeit von 1 bis 1,5 s je Reaktor umgesetzt. Nachteilig an diesem Verfahren sind die hohen Investitionskosten für die Spezialreaktoren.

In den Anmeldungen DD-PS 207 103 und 207 104 werden Reaktoren zur kontinuierlichen Herstellung von Epoxidharzen vorgeschlagen, die in druckfester Ausführung aus einem kreisförmigen Stator und einem kreisförmigen Rotor mit Antriebswelle bestehen, die einander zugewandten Flächen mit darauf angeordneten ineinandergreifenden Zahnelementen, die in Form von Zahnkränzen ausgebildet sind, besitzen. Dabei ist der Stator das mit Zahnelementen bestückte Teil des ortsfesten Gehäuses, und er umgibt den Rotor. Der Stator enthält Einführungselemente für die Ausgangskomponenten und ein Abführungselement für das Reaktionsprodukt.

Nachteilig an diesen Reaktoren ist ihr hoher Preis, der in ihrer Einzelanfertigung begründet ist, und außerdem weisen sie alle technischen Nachteile der Einzelanfertigung von Ausrüstungen auf.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, mit geringen Durchsätzen an Ausgangskomponenten Epoxidharze in guter und konstanter Qualität mit hoher Raum-Zeit-Ausbeute und mit niedrigen Investitionskosten kontinuierlich herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Epoxidharzen durch Umsetzung der Ausgangskomponenten Epichlorhydrin, mehrwertige Phenole, wäßrige Alkalihydroxidlösung und gegebenenfalls Zusatzstoffe zu entwickeln.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein Gemisch aus den Ausgangskomponenten kontinuierlich in einer Kreiskolbenpumpe bei einer Temperatur von 80 bis 170°C und einer Verweilzeit von 10 bis 60s zu einem Reaktionsgemisch umgesetzt, das Reaktionsgemisch zwei- oder dreimal bei gleichen Bedingungen, gegebenenfalls zusätzlich mit wäßriger Alkalihydroxidlösung, weiter umgesetzt und auf bekannte Weise aufgearbeitet wird.

Mehrwertige Phenole sind Bisphenol A, Bisphenol F, halogenierte mehrwertige Phenole, Novolake oder deren Mischungen. Mit diesem Verfahren können Epoxidharze mit geringen Durchsätzen an Ausgangskomponenten in guter und konstanter Qualität mit hoher Raum-Zeit-Ausbeute und mit niedrigen Investitionskosten kontinuierlich hergestellt werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

760 Masseteile/h einer Lösung, die aus 30 Ma.-% Bisphenol A, 62 Ma.-% Isopropanol und 8 Ma.-% Wasser besteht, 324 Masseteile/h Epichlorhydrin und 120 Masseteile/h einer 20 Ma.-%igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung als Ausgangsgemisch werden kontinuierlich in eine mit zwei zweiflügeligen Arbeitskolben ausgerüstete Kreiskolbenpumpe 1 dosiert. Das Ausgangsgemisch wird bei einer Reaktionstemperatur von 102°C, einer Verweilzeit von 52s und einer Pumpendrehzahl von 710 min^{-1} zu einem Reaktionsgemisch umgesetzt. Danach strömt das Reaktionsgemisch gemeinsam mit 280 Masseteilen/h einer 20 Ma.-%igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung, die zusätzlich eingespritzt wird, kontinuierlich in eine Pumpe 2 gleicher Bauart und wird bei gleicher Verweilzeit und gleicher Pumpendrehzahl bei einer Reaktionstemperatur von 105°C weiter umgesetzt. Anschließend strömt das Reaktionsgemisch kontinuierlich in eine Pumpe 3 gleicher Bauart und wird bei gleicher Verweilzeit und gleicher Pumpendrehzahl bei einer Reaktionstemperatur von 117°C weiter umgesetzt. Abschließend strömt das Reaktionsgemisch kontinuierlich in eine Pumpe 4 gleicher Bauart und wird bei gleicher Verweilzeit und gleicher Pumpendrehzahl bei einer Reaktionstemperatur von 118°C vollständig umgesetzt. Das Reaktionsgemisch, das die Pumpe 4 kontinuierlich verläßt, wird auf bekannte Weise aufgearbeitet. Das Epoxidäquivalent des Epoxidharzes beträgt 235.

Beispiel 2

Eine Lösung, die aus 30 Ma.-% Bisphenol A und 70 Ma.-% iso-Butanol besteht, Epichlorhydrin und 48 Ma.-%ige wäßrige Natriumhydroxidlösung als Ausgangsgemisch werden kontinuierlich in eine mit zwei zweiflügeligen Arbeitskolben ausgerüstete Kreiskolbenpumpe 1 dosiert. Das Molverhältnis von Bisphenol A zu Epichlorhydrin zu Natriumhydroxid beträgt 1 zu 1,36 zu 1,36. Das Ausgangsgemisch wird bei einer Reaktionstemperatur von 121°C, einer Verweilzeit von 20s und Pumpendrehzahl von 630 min^{-1} zu einem Reaktionsgemisch umgesetzt. Danach strömt das Reaktionsgemisch kontinuierlich in eine Pumpe 2 gleicher Bauart und wird bei gleicher Verweilzeit und gleicher Pumpendrehzahl bei einer Reaktionstemperatur von 169°C vollständig umgesetzt. Das Reaktionsgemisch, das die Pumpe 2 kontinuierlich verläßt, wird auf bekannte Weise aufgearbeitet. Das Epoxidäquivalent des Epoxidharzes beträgt 480.