



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 29.XII.1966 (P 118 219)

Pierwszeństwo: —

Opublikowano: 23.III.1968

Kl. 39 ~~29~~

MKP C 08 g 30/04

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Zbigniew Brojer, mgr inż. Piotr Penczek, Jerzy Sas

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób wyodrębniania polihydroksyeterów wytwarzanych przez polikondensację perełkową

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wyodrębniania polihydroksyeterów wytwarzanych w postaci perełek przez polikondensację dwufenoli z epichlorohydryną w środowisku wodnoalkalicznym. W zależności od stosunku molowego ilości dwufenolu do ilości epichlorohydryny otrzymuje się polihydroksyetry wielkocząsteczkowe o ciężarze cząsteczkowym na przykład około 30000 lub polihydroksyetry średnicząsteczkowe z grupami epoksydowymi na końcach cząsteczek, które znane są również pod nazwą „twardych” żywic epoksydowych; te ostatnie produkty mają ciężary cząsteczkowe od 1200 do 4000. Polihydroksyetry otrzymuje się w postaci perełek przez wprowadzenie do mieszaniny reakcyjnej koloidu ochronnego lub substancji powierzchniowo-czynnej. Zawierają one chlorek sodowy, wysokowrzący rozpuszczalnik organiczny i inne zanieczyszczenia.

Polihydroksyetry w postaci perełek można stosować bezpośrednio bez oczyszczania tylko do niektórych celów, na przykład do wyrobu lakierów, które oczyszcza się w procesie produkcji, oraz do wyrobu klejów.

W celu oczyszczenia polihydroksyeterów w postaci perełek stosuje się ekstrakcję wodą, mielenie z wodą lub rozpuszczenie, dokładne zobojętnienie, odwodnienie, usunięcie stałych zanieczyszczeń przez wirowanie lub filtrację i oddestylowanie rozpuszczalników lub wytrącenie polihydroksyeteru. Pierwsze dwa spośród wymienionych sposobów powodu-

2

ją pozostawienie w polihydroksyeterze stosunkowo dużych ilości chlorku sodowego, a poza tym nie umożliwiają usunięcia trudnolotnego rozpuszczalnika. Ostatni z wymienionych sposobów pozwala na bardzo dokładne oczyszczenie polihydroksyeterów, ale jest skomplikowany i kosztowny.

Stwierdzono, że polihydroksyetry otrzymane w postaci perełek, zawierających poza tym wysokowrzący rozpuszczalnik organiczny, chlorek sodowy i inne zanieczyszczenia, przez polikondensację dwufenoli, zwłaszcza dianu, z epichlorohydryną w środowisku wodno-alkalicznym wyodrębnia się i oczyszcza w prosty sposób przez gotowanie w wodzie pod zmniejszonym lub normalnym ciśnieniem, ewentualnie w obecności doprowadzanej przegrzanej pary wodnej, przy czym wysokowrzący rozpuszczalnik, zwłaszcza cykloheksanon, oddestylowuje z parą wodną; oczyszczony produkt oddziela się od wody i suszy. Sposobem według wynalazku wyodrębnia się i oczyszcza zarówno polihydroksyetry wielkocząsteczkowe o ciężarze cząsteczkowym na przykład około 30000, jak też polihydroksyetry średnicząsteczkowe z grupami epoksydowymi na końcach cząsteczek, o ciężarach cząsteczkowych od 1200 do 4000, określone również jako „twarde” żywice epoksydowe.

Gotowanie z wodą przeprowadza się pod normalnym lub zmniejszonym ciśnieniem.

Zmniejszone ciśnienie korzystnie jest stosować w celu obniżenia temperatury procesu w przypadku

polihydroksyeterów średniocząsteczkowych o temperaturze mięknienia niewiele ponad 100°C dla uniknięcia zlepiania się podczas gotowania. Można również zastosować różne ciśnienia w różnych fazach destylacji z parą wodną. Dobre wyniki uzyskuje się przy wprowadzeniu nasyconej lub przegrzanej pary wodnej do mieszanej mechanicznie wodnej zawiesiny perełek; oddestylowujący przy tym rozpuszczalnik oddziela się od wody przy zastosowaniu zwykłych metod separacji, suszenia i destylacji frakcjonowanej. Oddzielony wilgotny rozpuszczalnik można bez dalszego oczyszczania zawrócić do syntezy polihydroksyeterów.

Okazało się, że przez zastosowanie sposobu według wynalazku otrzymuje się polihydroksyetry w postaci perełek o zawartości poniżej 0,1% wysokowrzącego rozpuszczalnika. Podczas destylacji z parą wodną następuje jednocześnie ekstrakcja wodorotlenku sodowego i chlorku sodowego, przy czym korzystnie jest zmienić raz lub kilka razy wodę, w której gotuje się perełki, a po zakończeniu procesu przepłukać je kilkakrotnie gorącą wodą i wysuszyć. W celu dokładnego zubożenia wodorotlenku sodowego korzystnie jest dodać do mieszaniny trudnołotnego kwasu organicznego lub nieorganicznego w ilości obliczonej na podstawie oznaczonej analitycznie alkaliczności perełek. W ten sposób otrzymuje się polihydroksyetry o temperaturze mięknienia powyżej 100°C, zawierające tylko ślady wysokowrzących rozpuszczalników i chlorku sodowego oraz niewielkie domieszki nierozpuszczalnych w wodzie i w rozpuszczalnikach organicznych produktów ubocznych i zanieczyszczeń mechanicznych. Polihydroksyetry z niewielką zawartością wymienionych domieszek i zanieczyszczeń stosuje się do wielu celów bez dalszego oczyszczania, zwłaszcza w tych wypadkach, gdy nie są wymagane bardzo dobre własności dielektryczne, antykorozyjne i przezroczystość do szeregu wyrobów technicznych formowanych z polihydroksyeterów.

Do innych celów konieczne jest zastosowanie dodatkowego oczyszczania przez rozpuszczenie w polarnym rozpuszczalniku o niezbyt wysokiej temperaturze wrzenia, dokładne zubożenie śladów NaOH, oddestylowanie wody wraz z częścią rozpuszczalnika, odfiltrowanie lub odwirowanie zanieczyszczeń i odparowanie rozpuszczalnika lub wytrącenie polimeru nierozpuszczalnikami.

Przez zastosowanie sposobu wyodrębniania i oczyszczania według wynalazku unika się jednak przy ewentualnym dalszym oczyszczaniu uciążliwego oddestylowywania trudnołotnego rozpuszczalnika z oczyszczonego roztworu polimeru oraz ułatwia się usunięcie z roztworu osadu chlorku sodowego przez odwirowanie lub filtrację, gdyż osad ten występuje w tym wypadku tylko w nieznacznej ilości

Przykład I. W reaktorze z mieszadłem umieszcza się perełkowy polihydroksyeter otrzymany przez polikondensację z dianu i epichlorohydryny w środowisku wodno-alkalicznym z dodatkiem koloidu ochronnego i 30 części wagowych cykloheksanonu na 100 części wagowych dianu. Dodaje się 500 części wagowych wody na 100 części wa-

gowych perełek i ogrzewa się zawiesinę do wrzenia przy ciągłym mieszaniu. Następnie wprowadza się do ciągle mieszanej wrzącej zawiesiny perełek przegrzaną parę wodną i odbiera się oddestylowującą mieszaninę wody i cykloheksanonu. Proces przerywa się, odfiltrowuje się perełki, przemywa gorącą wodą i zawraca do reaktora do dalszej destylacji. Kiedy destylująca woda nie zawiera już cykloheksanonu, perełki odfiltrowuje się, przemywa wodą i suszy. Otrzymany produkt nadaje się do wyrobu klejów i do formowania metodami typowymi dla termoplastów.

Warstwę organiczną rozdzielonego destylatu, składającą się z wilgotnego cykloheksanonu, zawraca się do następnych syntez polimeru. Z warstwy wodnej połączonej z wodą i pierwszych dwóch wirowań perełek odzyskuje się cykloheksanon przez destylację.

Przykład II. Zanieczyszczony perełkowy polihydroksyeter otrzymany przez polikondensację jak według przykładu I umieszcza się w reaktorze z mieszadłem i dodaje się 500 części wagowych wody na 100 części wagowych perełek. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia i przy ciągłym mieszaniu wprowadza się przegrzaną parę wodną. Z wrzącej zawiesiny odbiera się wodę i cykloheksanon; cykloheksanon regeneruje się według przykładu I. Kiedy destylująca woda nie zawiera już cykloheksanonu, odfiltrowuje się perełki, przemywa wodą i rozpuszcza w 1,2-dwuchloroetanie. Oddestylowuje się wodę wraz z częścią dwuchloroetanu, który następnie separuje się od wody i zawraca do następnej szarży, a odwodniony roztwór filtruje się po ogrzaniu do 60°C. Z oczyszczonego roztworu otrzymuje się czysty polihydroksyeter w postaci proszku przez wytrącanie benzyną.

Przykład III. Żywicę epoksydową o temperaturze mięknienia 125°C otrzymaną w postaci perełek przez polikondensację dianu z epichlorohydryną wziętych w stosunku molowym 1:1,09 w środowisku wodno-alkalicznym z dodatkiem koloidu ochronnego i 20 części wagowych cykloheksanonu na 100 części wagowych dianu umieszcza się w reaktorze z mieszadłem i dodaje się 500 części wagowych wody na 100 części wagowych perełek. Następnie przy ciągłym mieszaniu oddestylowuje się pod ciśnieniem 200 mm Hg wodę wraz z wydobywającym się z perełek cykloheksanonem, aż do całkowitego usunięcia go z perełek, uzupełniając w razie potrzeby wodę.

Cykloheksanon regeneruje się i zawraca do procesu jak według przykładu I. Perełki odwirowuje się, przemywa wodą i rozpuszcza w metyloetyloketonie. Roztwór zubożnia się dokładnie, odwadnia przez oddestylowanie wody wraz z częścią metyloetyloketonu i oddestylowuje metyloetyloketon pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się po ochłodzeniu stałą żywicę epoksydową, nie zawierającą rozpuszczalnika.

Zagęszczony przez destylację roztwór żywicy w metyloetyloketonie można stosować jako półprodukt do wyrobu lakierów, nie oddestylowując całości rozpuszczalnika.

Zastrzeżenia patentowe

Sposób wyodrębniania polihydroksyeterów wytwarzanych w postaci perełek, przez polikondensację dwufenoli z epichlorohydryną w środowisku wodno-alkalicznym, zawierających wysokowrzący rozpuszczalnik organiczny, chlorek sodowy i inne zanieczyszczenia, **znamienny tym**, że polihydroksy-

eter w postaci perełek gotuje się w wodzie pod zmniejszonym lub normalnym ciśnieniem, ewentualnie w obecności doprowadzanej przegrzanej pary wodnej, przy czym wysokowrzący rozpuszczalnik, zwłaszcza cykloheksanon, oddestylowuje z parą wodną, a następnie oczyszczony produkt oddziela się od wody i suszy.