



УКРАЇНА

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВО

(19) UA (11) 14526 (13) A

(51) C 08 G 59/00

ОПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІДбез проведення експертизи по суті
на підставі Постанови Верховної Ради України
№ 3769-XII від 23.XII. 1993 р.Публікується
в редакції заявника

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ

1

(21) 94086771

(22) 26.08.94

(24) 09.01.97

(46) 25.04.97. Бюл. № 2

(47) 09.01.97

(72) Сіндеев Євген Іванович, Сорокін Віталій
Павлович(73) Інноваційно-виробнича фірма "Селетон
ЛТД" (UA)(57) 1. Способ получения эпоксидных смол,
включающий конденсацию эпихлоргидрина
с дифенилолпропаном в щелочной среде, от-
гонку из реакционной массы непрореагиро-

2

вавшего эпихлоргидрина, растворение пол-
ученного продукта в толуоле и дегидрохло-
рирование его, промывку водой от примесей
с последующей отгонкой толуола с получени-
ем чистой смолы, о т л и ч а ю щ и й с я тем,
что толуол перед растворением в нем про-
дуктов поликонденсации обрабатывают кон-
центрированной серной кислотой в течение
30-40 мин при комнатной температуре.

2. Способ по п. 1, о т л и ч а ю щ и й с я
тем, что толуол обрабатывают серной кисло-
той, взятой в количестве 0,6-1,5% от массы
толуола.

Изобретение относится к синтезу эпок-
сидных диановых смол, пригодных для при-
менения в различных областях
промышленности, в частности в электро- и
радиотехнике, в лакокрасочной промышлен-
ности и для других целей.

Уже известен способ получения эпок-
сидных смол в две стадии. На первой стадии
с целью предварительного О-алкилирования
дифенилпропана осуществляют каталитиче-
ское присоединение эпихлоргидрина к ди-
фенилолпропану в присутствии аминов,
фосфинов, солей и слабых кислот и сильных
оснований, галогенидов щелочных метал-
лов, после чего образовавшиеся хлоргидри-
новые эфиры подвергают омылению
щелочами (патент США № 3309384, кл. 260-
348.6, опубл. 1987). К существенным недо-
статкам этого способа следует относить то,

что не удается получать относительно бес-
цветные продукты. Это обусловлено тем, что
в продукте остаются примеси в ощутимых
количествах, которые при хранении продук-
та или изделия из него приводят к появле-
нию нежелательного нетоварного цвета и
вида.

В качестве прототипа выбран способ
получения эпоксидных смол марок ЭД-22 и
ЭД-20, заключающийся в следующем. Эпи-
хлоргидрин обрабатывают водным раство-
ром гипохлорида натрия с последующим
отделением нижнего водно-солевого слоя. В
обработанный эпихлоргидрин загружают
дифенилолпропан и водный раствор хлорида
калия в течение 2 ч при 80-85°C и в вакууме
не более 0,3 атм проводят конденсацию. По-
сле окончания конденсации при 85-90°C и
вакууме не менее 0,4 атм при постоянном

(19) UA (11) 14526 (13) A

отгоне воды в виде азеотропа с эпихлоргидрином и подпитке соответствующим количеством свежего эпихлоргидрина проводят дегидрохлорирование порционной подачей водного раствора едкого натра. В первый час подают непрерывно и равномерно 100-200 л раствора щелочи, а в последующие 3 ч - оставшийся раствор едкого натра. Количество щелочи на дегидрохлорирование берут из расчета 1,95 - 2 моль на 1 моль дифенилпропана для смолы марки ЭД-22 и 1,85-2 моль на 1 моль дифенилолпропана для смолы марки ЭД-20. Затем отгоняют избыток эпихлоргидрина при температуре до 115°C и вакууме 0,5 атм. Повышение температуры ведут постоянно. Для отмывки полученного продукта от солей в охлажденную до 80°C смолу вводят толуол и воду. Промывку проводят 3-4 порциями воды по 100-150 л. После этого толуольный раствор смолы обезвоживают, нагревая до 115-120°C и выдержкой при этой температуре 0,5 ч. Охлажденный до 80°C толуольный раствор смолы фильтруют для удаления остатков хлорида натрия и твердых полимерных частиц и затем отгоняют толуол при постоянном повышении температуры до 125-130°C и вакууме 0,6 атм. Для получения смолы с минимальным содержанием летучих веществ отгонку толуола в последние 1-2 ч ведут поддувкой азота (авт. св. СССР № 802307, кл. С 08 G 59/04, заявл. 01.07.78, опубл. 07.02.81).

Основным недостатком этого способа является то, что не удается получить бесцветные продукты: цвет по шкале Гарднера 4. Это обусловлено тем, что не удается извлечение остаточных содержаний примесей из получаемого продукта. Кроме того, при длительном хранении получаемые смолы и композиции на их основе склонны к ухудшению цвета. В предшествующем уровне техники известны попытки устранения упомянутого недостатка. Так, в заявке ФРГ № 1961888 для улучшения цвета в смолу рекомендовано дополнительно ввести перекись водорода. При нагревании окрашивающие примеси разрушаются, но избыток перекиси водорода необходимо удалять из смолы нагреванием в вакууме (это связано с усложнением и дополнительными энергозатратами). Согласно авторскому свидетельству ЧССР № 227485 (опубл. 28.03.85) для получения бесцветных эпоксидных смол рекомендуется использовать особо чистые реагенты, реакцию проводить в присутствии кислорода воздуха и в присутствии гидроксида олова и ситанната натрия, т.е. существенное усложнение процесса. В заявке Японии № 54-16433 (опублик. 07.02.79) рекомендуется вводить в реакционную массу

смесь сульфата натрия (калия) и NaClO_4 с улучшением цветовых характеристик смолы.

Исходной в изобретательском замысле была задача усовершенствовать способ получения эпоксидных смол путем внесения изменений в условия осуществления операции очистки смол от примесей, обеспечивающих получение практически бесцветной эпоксидной смолы, что делает более качественным получаемые эпоксидные смолы, а, следовательно, расширение областей применения последних.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения эпоксидных смол, включающем конденсацию эпихлоргидрина с дифенилолпропаном в щелочной среде, отгонку из реакционной массы непрореагировавшего эпихлоргидрина, растворение полученного продукта в толуоле и его дегидрохлорирование, промывку от примесей в толуольном растворе с последующей отгонкой толуола, предусмотрены следующие технологические отличия:

1) толуол, используемый в качестве растворителя для полученного при взаимодействии эпихлоргидрина с дифенилолпропаном продукта, предварительно обрабатывают концентрированной серной кислотой;

2) толуол обрабатывают концентрированной серной кислотой, взятой в количестве 0,6-1,5 % от массы толуола;

3) обработку толуола концентрированной серной кислотой осуществляют при комнатной температуре в течение 30-40 мин.

Внесение указанных отличительных признаков в сочетании с общими (для прототипа и предложенного способа) признаками обеспечивает получение практически бесцветной эпоксидной смолы: цветность по шкале Гарднера уменьшается с 4 до 1. Кроме того, отпадает необходимость в введении дополнительных реактивов или усложнением технологического процесса для достижения ожидаемого эффекта обесцвечивания смолы.

Вышеописанная техническая результативность обеспечивается за счет предварительной обработки толуола концентрированной серной кислотой при соблюдении приведенных условий обработки (что подтверждается приводимыми ниже примерами осуществления предлагаемого способа), т.е. имеет место причинно-следственная связь между совокупностью существенных признаков и достигнутой технической результативностью.

В предшествующем уровне техники не обнаружен способ получения эпоксидных смол, который по совокупности существенных признаков совпадал бы с предложенным способом. Это послужило основанием

Предложенный способ может быть применен для осуществления.

Пример 1. В четырехгорную колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, загружали 3651 г (39,5 моль) эпихлоргидрина и 750 г (3,29 моль) дифенилпропана, 810 г воды и 30 г оксигенированного алкилфенола ОП-7 в виде

предварительно подготовленного раствора. Смесь при перемешивании нагревали до 65°C в течение 3 ч и в нее вводили 224,7 г (5,6 моль) эдкого натра в виде 48%-ного водного раствора со скоростью 1,26 г/мин. Реакционную массу отстаивали в течение 30 мин. Нижнюю водную фазу удаляли из колбы. Верхнюю органическую фазу нагревали до 120°C и при вакуумировании (остаточное давление 40 мм рт.ст.) отгоняли непроцеженный эпихлоргидрин до содержания остаточных летучих 0,5% за 3 ч с получением 1215 г эпоксидной смолы, содержащей 15,5% эпоксидных групп и 4,9 омыляемого хлора. Полученную смолу растворяли в 1820 г толуола, предварительно обработанного концентрированной серной кислотой в количестве 1,5% от массы толуола при комнатной температуре в течение 40 мин с последующим отстаиванием обработанной массы и сливом верхнего слоя массы для растворения смолы. Раствор смолы в обработанном толуоле нагревали до 40°C и при перемешивании в него вводили 134,2 г эдкого натра в виде 48%-ного водного раствора. Смесь перемешивали при 40°C в течение 1 ч, затем температуру довели до 50°C и перемешивали еще 1 ч при этой температуре. После чего в смесь ввели 270 г воды и перемешивали в течение 0,1 ч. Реакционную смесь отстаивали в течение 0,5 ч. Образовавшуюся водную фазу, содержащую хлорид натрия, удаляли. Толуольный раствор смолы (органическую фазу) дважды промывали водой (в количестве по 50 г) и упаривали при 150°C и остаточном давлении 50 мм рт.ст. в течение 3 ч.

Получено 1110 г эпоксидной смолы с содержанием, %: эпоксидных групп - 22,7; омыляемого хлора - 0,15; нонного хлора - 0,001; цвет по Гартнеру 1.

Пример 2. В условиях примера 1 использовали толуол, обработанный концентрированной серной кислотой в количестве 0,6% от массы толуола в течение 30 мин. Получено 1115 г эпоксидной смолы с содержанием, %: эпоксидных групп - 22,8; омыляемого хлора - 0,1; нонного хлора - 0,001; цвет по Гартнеру 1.

Для вывода о соответствии заявляемого способа критерию патентоспособности "новизна" обнаружены в предшествующем уровне и признаки, являющиеся отличительными в сравнении с прототипом, что послужило основанием для вывода о том, что заявляемое техническое решение, по мнению заявителя, соответствует критерию патентоспособности "изобретательский уровень".

Сущность предложенного способа заключается в следующем. В реактор, снабженный мешалкой, холодильником, термометром, капельной воронкой и нижним сливом, загружают эпихлоргидрин (соответствует ГОСТ 12844-74) и дифенилпропан (соответствует ГОСТ 12138-86) и водный раствор оксигенированного алкилфенола марки ОП-7 или ОП-10 (соответствует ГОСТ 8433-81) при соотношении реактивов (4,06-4,87):1 (0,4-0,08).

Смесь нагревают до 65-67°C и при перемешивании в нее вводят 45-48%-ный водный раствор эдкого натра (соответствует ГОСТ 2263-79) со скоростью 1,18-1,26 г/мин в количестве 1,7 моль на 1 моль дифенилпропана. Реакционную массу отстаивают в течение 0,5 ч и сливают водную фазу. После этого из органической фазы отгоняют непроцеженный эпихлоргидрин при 130-140°C до остаточного содержания летучих 0,1-0,5%. Полученную смолу растворяют в толуоле (соответствует ГОСТ 14710-78), предварительно обработанном концентрированной серной кислотой (соответствует ГОСТ 2184-77), взятой в количестве 0,6-1,5% от массы толуола, при комнатной температуре в течение 30-40 мин с последующим отстаиванием обработанной массы и сливом верхнего слоя. Толуол берут в соотношении со смолой 1:(1,1-1,5). Толуольный раствор смолы нагревают до 40-42°C и в него вводят при непрерывном перемешивании 45-48% водный раствор эдкого натра (соответствует ГОСТ 2263-79) в количестве 200% от количества омыляемого хлора в смоле. Массу перемешивают при 40-45°C в течение 1-2 ч, затем поднимают температуру до 45-50°C и при этой температуре перемешивают 0,5-1,0 ч. Затем в раствор вводят воду в соотношении 0,5:1,0 к смоле и перемешивают в течение 0,1-0,3 ч. Полученную массу отстаивают в течение 0,5-1 ч и образующуюся водную фазу сливают. Оставшийся толуольный раствор смолы промывают водой в два приема, взятой порциями 1:2 по отношению к смоле. Промытый толуольный раствор подвешивают упариванию при 140-160°C и пониженном давлении.

5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55

Пример 3. В условиях примера 1 для обработки толуола взяли концентрированную серную кислоту в количестве 0,5% от массы толуола. Время обработки 25 мин.

Получено 1095 г эпоксидной смолы с содержанием, %: эпоксидных групп - 22,7; омыляемого хлора - 0,14; ионного хлора - 0,001; цвет по Гарднеру 2.

Пример 4. В условиях примера 1 взяли концентрированную серную кислоту в количестве 1,7% от массы толуола. Время обработки 40 мин.

Получено 1108 г эпоксидной смолы с содержанием, %: эпоксидных групп - 22,7; омыляемого хлора - 0,12; ионного хлора - 0,0014; цвет по Гарднеру 1.

Пример 5. В условиях примера толуол перемешивали с концентрированной серной кислотой в течение 35 мин.

Получено 1110 г эпоксидной смолы с цветом по Гарднеру 1.

Пример 6. В условиях примера 1 продолжительность обработки толуола концентрированной серной кислотой в течение 45 мин.

Получено 1108 г эпоксидной смолы с цветом по Гарднеру 1.

Пример 7. В условиях примера 1 использовали необработанный толуол.

Получено 1110 г эпоксидной смолы с цветом по Гарднеру 2.

Из приведенных примеров видно, что увеличение количества взятой для обработ-

ки толуола кислоты и времени обработки не приводят к улучшению свойств по качеству получаемой смолы, а уменьшение этих показателей ниже предельных показателей приводит к ухудшению качества смолы по цвету. Таким образом, указанные предельные количественные значения количества кислоты и времени обработки приведены вполне обоснованно.

Предложенный способ соответствует критерию патентоспособности "промышленная применимость", о чем свидетельствует нижеследующее:

1) предложенный способ предназначен для использования на предприятиях по производству эпоксидиановых смол, используемых в самых разных областях техники;

2) предложенный способ, охарактеризованный формулой изобретения, в состоянии обеспечить техническую результативность, предусмотренную заявителем, о чем свидетельствуют примеры его осуществления;

3) для осуществления предложенного способа используются выпускаемые промышленностью реагенты и обычная типовая аппаратура: при осуществлении способа не применяется ни одно неизвестное техническое средство.

Описанный выше способ апробирован.

Серийное производство эпоксидных смол по предложенному способу планируется на 1994-95 г.

Упорядник

Техред М.Моргентал

Коректор М. Куль

Замовлення 4135

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101