



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101367909 B

(45) 授权公告日 2010.12.22

(21) 申请号 200810141586.8

(22) 申请日 2008.10.10

(73) 专利权人 郑州大学

地址 450052 河南省郑州市大学路 75 号

(72) 发明人 李洪亮 常春 陈俊英 方书起

马晓建 韩秀丽

(74) 专利代理机构 郑州联科专利事务所(普通合伙) 41104

代理人 田小伍

(51) Int. Cl.

C08G 59/06(2006.01)

审查员 艾变开

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种中分子质量双酚酸型环氧树脂合成工艺

(57) 摘要

本发明涉及一种中分子质量双酚酸型环氧树脂的合成工艺,用双酚酸和环氧氯丙烷为原料,在相转移催化剂存在条件下,由碱性催化剂催化缩合成中分子质量的双酚酸型环氧树脂。双酚酸与环氧氯丙烷的摩尔比为 1 : 2 ~ 10,相转移催化剂的用量为双酚酸摩尔数的 1 ~ 4%,碱性催化剂用量与双酚酸摩尔比为 1 : 0.2 ~ 0.6,反应温度 60 ~ 80℃,反应时间 2 ~ 6 小时。本发明工艺简单,收率高,适于工业化生产。

1. 一种中分子质量双酚酸型环氧树脂合成工艺,其特征在于:

(1)、将双酚酸、环氧氯丙烷和相转移催化剂加入反应器中,升温至 $60 \sim 80^{\circ}\text{C}$,保温反应使双酚酸溶解,双酚酸和环氧氯丙烷的摩尔比为 $1 : 2 \sim 10$,相转移催化剂的用量为双酚酸摩尔数的 $1 \sim 4\%$;

(2)、(1) 中所得溶液降温到 60°C 以下,然后缓慢滴加全部碱性催化剂水溶液,在 $50 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 反应 $2 \sim 6$ 小时,碱性催化剂与双酚酸摩尔比为 $1 : 0.2 \sim 0.6$;减压回收未反应的环氧氯丙烷,加入有机溶剂苯溶解粗产物,再加水洗至中性,静置分去水层,蒸馏除苯,得到中分子质量双酚酸型环氧树脂;

或者,(1) 中所述的溶液降温到 60°C 以下,先缓慢滴加一半体积的碱性催化剂水溶液,在 $60 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 回流反应 $1 \sim 4$ 小时,减压回收未反应的环氧氯丙烷,冷却后加入苯,同时滴加另一半体积的碱性催化剂水溶液, $60 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 条件下,回流反应 $1 \sim 2$ 小时,碱性催化剂与双酚酸摩尔比为 $1 : 0.2 \sim 0.6$;然后加水洗至中性,静置分去水层,蒸馏除苯,得到中分子质量的双酚酸型环氧树脂;

所述相转移催化剂为四甲基氯化铵、四乙基溴化铵、四丁基溴化铵或三乙基苄基氯化铵,所述碱性催化剂为碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物。

2. 根据权利要求 1 所述的中分子质量双酚酸型环氧树脂合成工艺,其特征在于:所述双酚酸与环氧氯丙烷的摩尔比为 $1 : 2 \sim 5$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的中分子质量双酚酸型环氧树脂合成工艺,其特征在于:所述相转移催化剂的用量为双酚酸摩尔数的 $1 \sim 2\%$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的中分子质量双酚酸型环氧树脂合成工艺,其特征在于:所述碱性催化剂与双酚酸摩尔比为 $1 : 0.2 \sim 0.4$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的中分子质量双酚酸型环氧树脂合成工艺,其特征在于:步骤 (2) 中反应时间为 $3 \sim 5$ 小时。

一种中分子质量双酚酸型环氧树脂合成工艺

技术领域

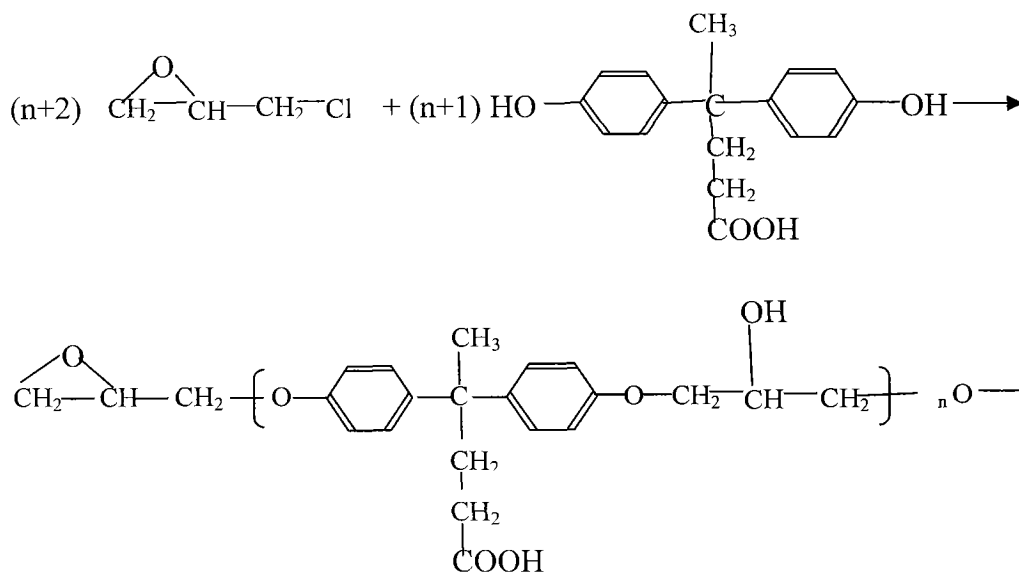
[0001] 本发明涉及一种中分子质量双酚酸型环氧树脂的合成工艺。

背景技术

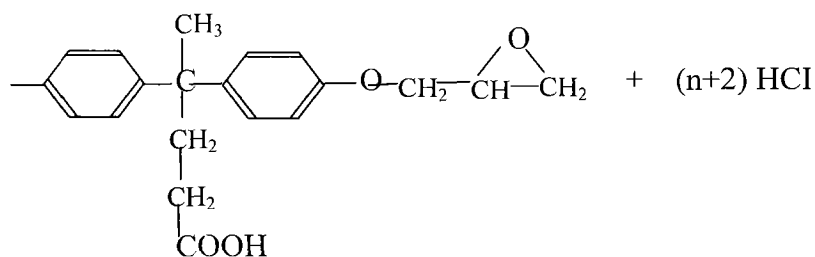
[0002] 中分子质量环氧树脂广泛应用于涂料、胶粘剂、层压材料、电器浇注、电子封装等领域,随着涂料工业和电子工业的迅速发展,这类树脂的性能、合成方法等日益受到人们的关注。双酚 A 型环氧树脂由于原料易得,成本低,因而产量最大,在我国约占环氧树脂总产量的 90%。但研究发现,低水平的双酚 A 会引起人体前列腺癌和乳腺癌增加、生殖异常、精子数降低、雌性早熟、肥胖和糖尿病等疾病,因此,寻找替代双酚 A 的新型材料用以合成树脂是环氧树脂发展方向之一。

[0003] 最近研究表明,双酚酸代替双酚 A 生产的环氧树脂具有较强的抗碱能力和抵抗其他化学物腐蚀的能力。双酚酸与环氧氯丙烷在催化剂作用下发生聚合反应,反应通式如下所示:

[0004]



[0005]



[0006] 有关利用双酚酸合成环氧树脂的报道极少。日本三元一幸等人在碱性介质中由双酚酸和环氧氯丙烷缩合,制成了双酚酸型环氧树脂,并进一步将其合成涂料,但对碱的用量和用法没有具体报道。70年代,我国济南油漆厂曾对日本三元一幸工艺进行改进,自主合成

出双酚酸型环氧树脂,但只制得最低环氧值为 0.18 的环氧树脂,且产物颜色较深。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于以双酚酸作为双酚 A 替代原料,用以合成一种中分子质量的双酚酸型环氧树脂。

[0008] 为达上述目的,本发明采用如下技术方案:一种中分子质量双酚酸型环氧树脂合成工艺,

[0009] (1)、将双酚酸、环氧氯丙烷和相转移催化剂加入反应器中,升温至 60 ~ 80℃,保温反应使双酚酸溶解,双酚酸和环氧氯丙烷的摩尔比为 1:2 ~ 10,相转移催化剂的用量为双酚酸摩尔数的 1 ~ 4% ;

[0010] (2)、(1) 中所得溶液降温到 60℃ 以下,然后缓慢滴加全部碱性催化剂水溶液,在 50 ~ 90℃ 反应 2 ~ 6 小时,碱性催化剂与双酚酸摩尔比为 1:0.2 ~ 0.6 ;减压回收未反应的环氧氯丙烷,加入有机溶剂苯溶解粗产物,再加水洗至中性,静置分去水层,蒸馏除苯,得到中分子质量双酚酸型环氧树脂 ;

[0011] 或者,(1) 中所述的溶液降温到 60℃ 以下,先缓慢滴加一半体积的碱性催化剂水溶液,在 60 ~ 80℃ 回流反应 1 ~ 4 小时,减压回收未反应的环氧氯丙烷,冷却后加入苯,同时滴加另一半体积的碱性催化剂水溶液,60 ~ 80℃ 条件下,回流反应 1 ~ 2 小时,碱性催化剂与双酚酸摩尔比为 1:0.2 ~ 0.6 ;然后加水洗至中性,静置分去水层,蒸馏除苯,得到中分子质量的双酚酸型环氧树脂 ;

[0012] 所述的相转移催化剂可以是季胺盐、季磷盐等,如:四甲基氯化铵、四乙基溴化铵、四丁基溴化铵或三乙基苄基氯化铵,所述碱性催化剂为碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物。

[0013] 所述双酚酸与环氧氯丙烷的摩尔比为 1:2 ~ 5。

[0014] 所述相转移催化剂的用量为双酚酸摩尔数的 1 ~ 2%。

[0015] 所述碱性催化剂与双酚酸摩尔比为 1:0.2 ~ 0.4。

[0016] 步骤 (2) 中反应时间为 3 ~ 5 小时。

[0017] 通过用本方法制备的双酚酸型环氧树脂 (a) 和双酚酸 (b) 的红外光谱图比较可以看到:(a) 在 915.1cm 和 1248.2 处有环氧基的强吸收峰,而 (b) 没有;(a) 在 1184.5 处有吸收峰,且强度大,可以判断其为环氧树脂中与苯环相连的醚键,而 (b) 在 1177.5 处吸收峰不强,说明无醚键;其余的特征峰如一 OH、苯环、一 CH₃、一 CH₂、一 C = O、酚、对位取代苯环等两图均相同,只是位置略有不同。这些特征吸收峰的存在都说明在催化剂作用下双酚酸与环氧氯丙烷反应并生成了双酚酸型环氧树脂。

[0018] 采用高氯酸法测定本发明所得双酚酸型环氧树脂的环氧当量,计算后得到的产品平均分子质量在 1400 ~ 1800 之间。

[0019] 本发明工艺简单易行,收率达 96% 以上。

具体实施方式

[0020] 实施例 1 :

[0021] 向装有搅拌器、温度计、回流冷凝器的 500mL 三口瓶中,加入 14.3g 双酚酸和 9.3

的环氧氯丙烷,然后加入相转移催化剂四甲基氯化铵 0.1g,升温至 80℃保温反应,使双酚酸溶解,然后降温至 60℃,缓慢滴加 10mL 浓度为 30%液碱 NaOH,回流反应 3 小时后结束反应。减压回收未反应的环氧氯丙烷,加入有机溶剂苯溶解粗产物,再加入水水洗至中性,静置分去水层,最后蒸馏除去苯即为本发明方法产品中分子质量的双酚酸型环氧树脂,收率 92.5%。

[0022] 实施例 2:

[0023] 向装有搅拌器、温度计、回流冷凝器的 500mL 三口瓶中,加入 14.3g 双酚酸和 18.6g 的环氧氯丙烷,然后加入相转移催化剂四甲基氯化铵 0.2g,升温至 70℃保温反应,使双酚酸溶解,然后降温至 50℃,缓慢滴加 10mL 浓度为 30%液碱 NaOH,回流反应 4 小时后结束反应。减压回收未反应的环氧氯丙烷,加入有机溶剂苯溶解粗产物,再加入水水洗至中性,静置分去水层,最后蒸馏除去苯即为本发明方法产品中分子质量的双酚酸型环氧树脂,收率 94.8%。

[0024] 实施例 3:

[0025] 向装有搅拌器、温度计、回流冷凝器的 500mL 三口瓶中,加入 14.3g 双酚酸和 46.4 的环氧氯丙烷,然后加入相转移催化剂四甲基氯化铵 0.2g,升温至 70℃保温反应,使双酚酸溶解,然后降温至 60℃,缓慢滴加 30mL 浓度为 30%液碱 NaOH,回流反应 5 小时后结束反应。减压回收未反应的环氧氯丙烷,加入有机溶剂苯溶解粗产物,再加入水水洗至中性,静置分去水层,最后蒸馏除去苯即为本发明方法产品中分子质量的双酚酸型环氧树脂,收率 93.2%。

[0026] 实施例 4:

[0027] 向装有搅拌器、温度计、回流冷凝器的 500mL 三口瓶中,加入 14.3g 双酚酸和 18.6g 环氧氯丙烷,然后加入相转移催化剂苄基三乙基氯化铵 0.1g,升温至 70℃,保温反应使双酚酸溶解,然后降温至 60℃,缓慢滴加 5mL 浓度 30%的 NaOH,回流反应 3 小时后,减压回收未反应的环氧氯丙烷,冷却后加入苯,同时滴加 5mL 浓度 30%的 NaOH,流反应 1 小时。反应结束后加入水洗至中性,静置分去水层,最后蒸馏除去苯即为本发明方法产品中分子质量的双酚酸型环氧树脂,收率 96.3%。

[0028] 实施例 5:

[0029] 向装有搅拌器、温度计、回流冷凝器的 500mL 三口瓶中,加入 14.3g 双酚酸和 46.4g 环氧氯丙烷,然后加入相转移催化剂苄基三乙基氯化铵 0.2g,升温至 80℃保温反应,使双酚酸溶解,然后降温至 60℃,缓慢滴加 15mL 浓度 30%的 NaOH,回流反应 4 小时后,减压回收未反应的环氧氯丙烷,冷却后加入苯,同时滴加 15mL 浓度 30%的 NaOH,回流反应 1 小时。反应结束后加入水洗至中性,静置分去水层,最后蒸馏除去苯即为本发明方法产品中分子质量的双酚酸型环氧树脂,收率 95.8%。