

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 59/06 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810141586.8

[43] 公开日 2009年2月18日

[11] 公开号 CN 101367909A

[22] 申请日 2008.10.10

[21] 申请号 200810141586.8

[71] 申请人 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)

代理人 田小伍

权利要求书1页 说明书4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60~80℃，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%；

(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；

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；

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的合成工艺，其特征在于：所述双酚酸与环氧氯丙烷的摩尔比为1:2~5。

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

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

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

一种中分子质量双酚酸型环氧树脂合成工艺

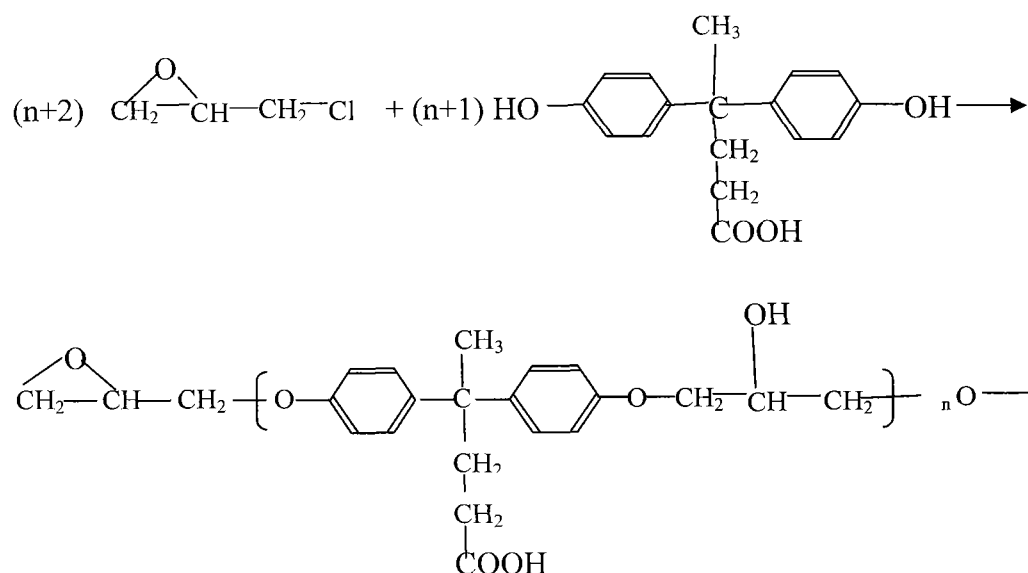
技术领域

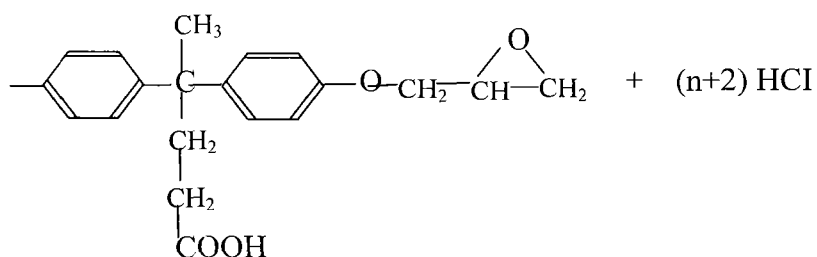
本发明涉及一种中分子质量双酚酸型环氧树脂的合成工艺。

背景技术

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。

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：





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

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。

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，

(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%；

(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；

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；

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。

所述双酚酸与环氧氯丙烷的摩尔比为1:2~5。

所述相转移催化剂的用量为双酚酸摩尔数的1~2%。

所述碱性催化剂与双酚酸摩尔比为1:0.2~0.4。

步骤(2)中反应时间为3~5小时。

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—OH、苯环、—CH₃、—CH₂、—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。

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量在1400~1800之间。

本发明工艺简单易行，收率达96%以上。

具体实施方式

实施例1:

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%。

实施例2:

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%。

实施例3:

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%。

实施例4:

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%。

实施例5:

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%。