



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ**

(11)



2-0004414

(51) **C08G 59/68; C08L 63/00; C08G 59/04**
2022.01

(13) **Y**

(21) 2-2022-00541

(22) 30/11/2022

(45) 27/10/2025 451

(43) 25/04/2024 433

(73) **CÔNG TY CỔ PHẦN TẬP ĐOÀN PHƯƠNG HOÀNG XANH A&A (VN)**

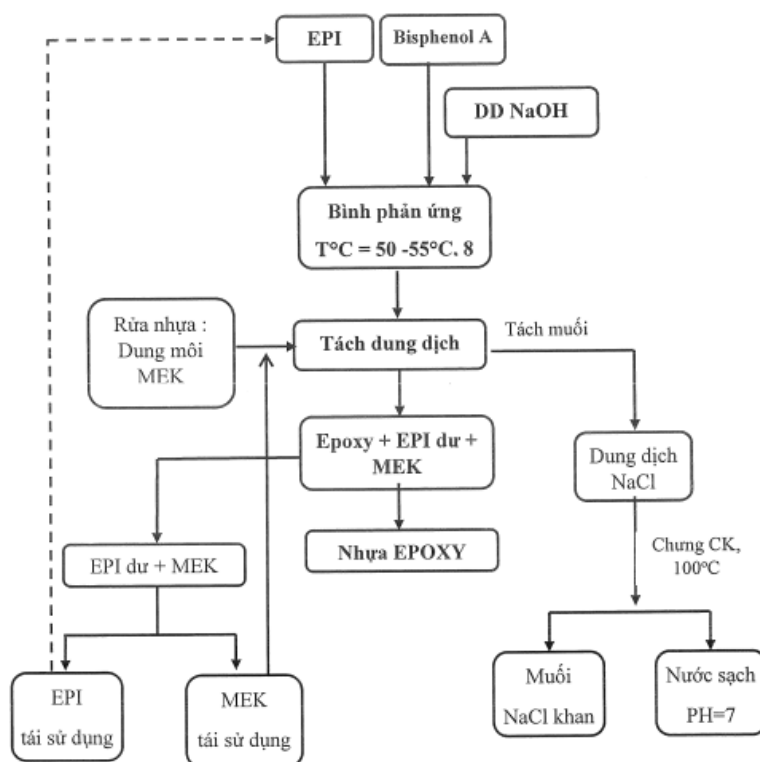
Số 167 phố Hoàng Ngân, phường Trung Hòa, quận Cầu Giấy, TP. Hà Nội, Việt Nam

(72) **Hồ Xuân Năng (VN); Trần Vĩnh Diệu (VN); Phạm Anh Tuấn (VN); Hà Thị Hà (VN).**

(54) **QUY TRÌNH TỔNG HỢP NHỰA EPOXY SỬ DỤNG DUNG MÔI METYL ETYL
KETON (MEK)**

(21) 2-2022-00541

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình tổng hợp nhựa epoxy sử dụng dung môi MEK và các thành phần bisphenol A, epichlorhydrin và chất xúc tác NaOH mà có thể thu hồi dung môi MEK và epichlorhydrin dư sau phản ứng tổng hợp với độ tinh khiết cao >99,0% đạt tiêu chuẩn của nguyên liệu đầu vào để tái sử dụng trong quá trình tổng hợp nhựa epoxy.



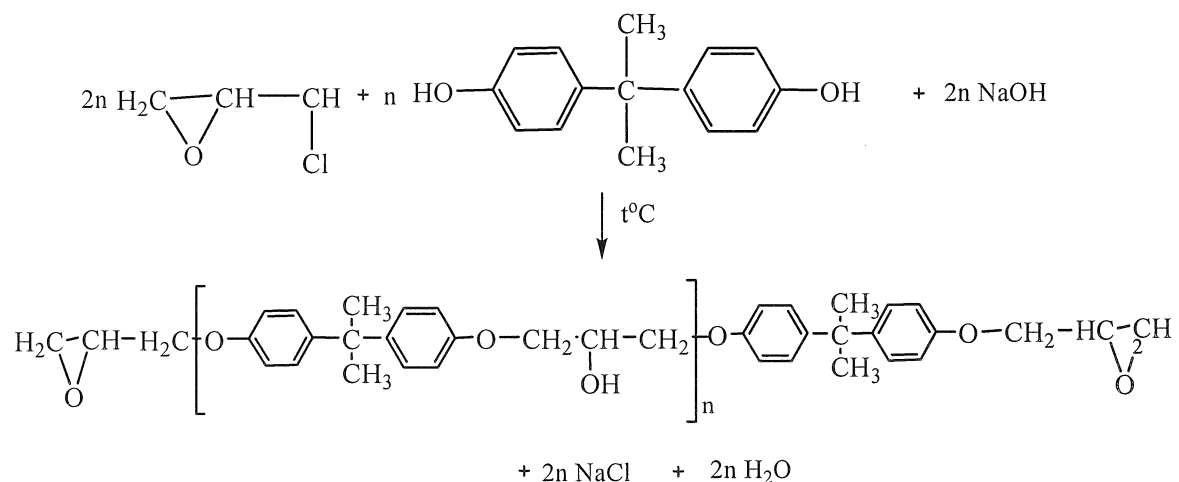
Hình 1: Sơ đồ nguyên lý tổng hợp nhựa epoxy

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình tổng hợp nhựa epoxy từ các nguyên liệu thành phần bao gồm: bisphenol A, epichlorhydrin, dung dịch kiềm (NaOH) làm chất xúc tác và dung môi MEK. Trong đó, dung môi MEK có nhiệm vụ pha loãng hỗn hợp phản ứng và tách các dung dịch muối NaCl ra khỏi hỗn hợp phản ứng. Dung môi MEK sau đó được tách ra khỏi hỗn hợp phản ứng bằng phương pháp chưng cất chân không để thu được nhựa epoxy thành phẩm có các chỉ tiêu kỹ thuật đạt yêu cầu. Toàn bộ lượng dung môi MEK sau khi chưng cất tiếp tục được tuần hoàn vào quá trình phản ứng tiếp theo.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Nhựa epoxy được tổng hợp từ hai nguyên liệu các thành phần bao gồm: bisphenol A và epichlorhydrin có sử dụng dung dịch kiềm (NaOH) làm chất xúc tác. Trong đó, để thu được nhựa epoxy dạng lỏng, thành phần epichlorhydrin thường được sử dụng dư từ 15 đến 25% lượng epichlorhydrin cần thiết. Do đó, ngoài sản phẩm chính là nhựa epoxy còn tạo ra các sản phẩm phụ khác là muối NaCl và epichlorhydrin dư theo sơ đồ phản ứng dưới đây:



Để tách muối và epiclohydrin dư ra khỏi nhựa epoxy, theo các phương pháp truyền thống thường sử dụng dung môi pha loãng như: toluen, xylen, ...

CN104558517A đề cập đến phương pháp tổng hợp nhựa epoxy bisphenol A từ các thành phần: bisphenol A hydro hóa, epoxy chloropropan, toluen và chất xúc tác NaOH. Phương pháp này bao gồm các bước sau: i) tổng hợp nhựa epoxy ở nhiệt độ 70°C, trong thời gian 2-3 giờ; ii) lọc tách dung dịch muối NaCl khỏi hỗn hợp phản ứng; iii) chưng cất chân không ở 100°C để loại bỏ dung môi toluen, epiclohydrin dư và nước để thu được nhựa epoxy thành phẩm.

CN104193961A đề cập đến phương pháp tổng hợp nhựa epoxy bisphenol A từ các nguyên liệu thành phần: bisphenol A, epiclohydrin, chất xúc tác bo triflorua dietyl etylen, NaOH và dung môi toluen. Phản ứng được tổng hợp theo 3 bước: i) thực hiện phản ứng ete hóa mạch hở ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 95 đến 105°C để thu được ete clorin, sau đó bổ sung dung dịch NaOH và thực hiện phản ứng epoxy hóa vòng kín ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 105°C; ii) thực hiện rửa hỗn hợp phản ứng bằng dung môi toluen để tách muối NaCl; iii) tiến hành chưng cất chân không ở nhiệt độ 100°C để loại bỏ dung môi toluen, epiclohydrin dư và nước để thu được nhựa epoxy thành phẩm.

Với việc sử dụng toluen làm dung môi pha loãng, trong khi nhiệt độ sôi của toluen là 110°C rất gần với nhiệt độ sôi của epiclohydrin là 117°C, do đó, việc tách epiclohydrin dư ra khỏi toluen sẽ khó khăn, epiclohydrin thu hồi sẽ bị lẫn một phần dung môi toluen. Vì vậy, khi dùng epiclohydrin thu hồi làm nguyên liệu tái sử dụng trong quá trình tổng hợp nhựa epoxy sẽ ảnh hưởng đến tính chất của nhựa epoxy nhận được. Trong khi đó, với việc sử dụng dung môi xylen có nhiệt độ sôi trong khoảng 140 ÷ 145°C, khi chưng tách xylen ra khỏi nhựa epoxy ở nhiệt độ cao, nhựa epoxy thu được có chỉ số màu cao, không đáp ứng yêu cầu kỹ thuật.

Do đó, có nhu cầu về quy trình tổng hợp nhựa epoxy mà có thể tái sử dụng tốt epichlorhydrin sau phản ứng tổng hợp đồng thời vẫn đảm bảo yêu cầu kỹ thuật của nhựa epoxy được tổng hợp.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là đề xuất quy trình tổng hợp nhựa epoxy từ bisphenol A, epichlorhydrin, chất xúc tác NaOH và dung môi MEK để thu được nhựa epoxy thành phẩm có các thông số kỹ thuật đáp ứng yêu cầu kỹ thuật. Trong đó, dung môi MEK thu hồi và epichlorhydrin dư có độ tinh khiết cao, đạt yêu cầu tái sử dụng làm nguyên liệu đầu vào của quá trình tổng hợp nhựa epoxy.

Cụ thể, giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình tổng hợp nhựa epoxy bao gồm các bước:

(i) nạp epichlorhydrin vào bình phản ứng, gia nhiệt hỗn hợp trong bình phản ứng lên nhiệt độ $40 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ và cài đặt tốc độ khuấy nằm trong khoảng từ 150 đến 200 vòng/phút;

(ii) nạp bisphenol A vào bình phản ứng, duy trì hỗn hợp phản ứng ở nhiệt độ $40 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ và khuấy hỗn hợp phản ứng cho đến khi bisphenol A tan hết tạo thành dung dịch trong suốt không màu;

(iii) nâng nhiệt độ hỗn hợp phản ứng lên 50°C và duy trì tốc độ khuấy 200 vòng/phút;

(iv) nạp từ từ dung dịch NaOH nồng độ 1mol/L vào hỗn hợp phản ứng trong thời gian 3 giờ với tốc độ nạp 1,2ml NaOH/phút;

(v) nâng nhiệt độ lên 55°C đồng thời tăng tốc độ khuấy đến nằm trong khoảng từ 200 đến 250 vòng/phút;

(vi) bổ sung thêm dung dịch NaOH nồng độ 1mol/L vào hỗn hợp phản ứng trong thời gian 3 giờ với tốc độ bổ sung là 0,8ml NaOH/phút;

(vii) duy trì phản ứng ở 55°C trong thời gian 2 giờ rồi kết thúc quá trình phản ứng;

(viii) bổ sung dung môi MEK vào hỗn hợp phản ứng, khuấy hỗn hợp với tốc độ 150 vòng/phút trong thời gian 30 phút ở nhiệt độ 60°C cho tới khi hỗn hợp đồng nhất thì dừng khuấy để muối NaCl lắng xuống đáy bình trong thời gian 1 giờ;

(ix) tiến hành tách muối NaCl trong hỗn hợp phản ứng bằng cách xả lớp dưới đáy bình phản ứng và thu hỗn hợp phản ứng còn lại bao gồm nhựa epoxy, epiclohydrin dư và dung môi MEK;

(x) tiến hành chưng cất hỗn hợp phản ứng thu được ở bước (ix) ở nhiệt độ 120°C, tốc độ khuấy 120 vòng/phút trong thời gian 60 phút để tách hỗn hợp gồm dung môi MEK và epiclohydrin dư ra khỏi nhựa epoxy;

(xi) sấy chân không ở nhiệt độ 110°C nhựa epoxy thu được trong thời gian 8 giờ để tách triệt để dung môi MEK, epiclohydrin dư và nước ra khỏi hỗn hợp và thu được nhựa epoxy thành phẩm;

(xii) tiến hành chưng cất chân không hỗn hợp dung môi MEK và epiclohydrin thu được ở bước (x) ở nhiệt độ 90°C, tốc độ khuấy 120 vòng/phút trong thời gian 60 phút để tách dung môi MEK và epiclohydrin với độ tinh khiết cao để tái sử dụng trong quá trình tổng hợp nhựa epoxy.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 thể hiện sơ đồ nguyên lý tổng hợp nhựa epoxy theo giải pháp hữu ích.

Hình 2 thể hiện kết quả phân tích phổ FTIR của nhựa epoxy thành phẩm ở các ví dụ 2 - 4 so với mẫu nhựa epoxy thương mại Epikote 828 của hãng Shell Chemical- Mỹ (mẫu đối chứng).

Hình 3 thể hiện kết quả phân tích phổ FTIR của các mẫu epiclohydrin thu hồi ở ví dụ 1 so với mẫu epiclohydrin chuẩn (mẫu đối chứng).

Hình 4 thể hiện kết quả phân tích phổ FTIR của các mẫu epiclohydrin thu hồi ở các ví dụ 2 - 4 so với mẫu epiclohydrin chuẩn (mẫu đối chứng).

Hình 5 thể hiện kết quả phân tích phổ FTIR của các mẫu MEK thu hồi ở các ví dụ 2 - 4 so với mẫu MEK chuẩn (mẫu đối chứng).

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Theo giải pháp hữu ích, quy trình tổng hợp nhựa epoxy sử dụng dung môi MEK và các nguyên liệu bisphenol A, epiclohydrin, chất xúc tác NaOH theo quy trình công nghệ thể hiện ở Hình 1 với các bước thực hiện như sau:

Giai đoạn thực hiện phản ứng tổng hợp nhựa epoxy:

Các nguyên liệu gồm Epiclohydrin và bisphenol A được nạp vào trong bình phản ứng. Nâng nhiệt độ hỗn hợp phản ứng lên 40°C sao cho hỗn hợp trong bình phản ứng trong suốt rồi bắt đầu cho dung dịch NaOH vào bình phản ứng. Nâng nhiệt độ lên $50 \pm 5^\circ\text{C}$, tiếp tục bổ sung từ từ dung dịch NaOH để môi trường phản ứng luôn trung tính ($\text{pH} = 7$) để tránh trùng hợp nhóm epoxy. Thời gian bổ sung dung dịch NaOH kéo dài 6 giờ. Sau khi kết thúc giai đoạn bổ sung dung dịch NaOH, tiếp tục duy trì thêm 2 giờ ở nhiệt độ 55°C để kết thúc quá trình tổng hợp nhựa epoxy trong bình phản ứng.

Các tác giả đã tiến hành các nghiên cứu sâu rộng và phát hiện ra rằng tốc độ khuấy ảnh hưởng tới các thông số kỹ thuật của nhựa epoxy thành phẩm, từ đó các tác giả đã lựa chọn tốc độ khuấy phù hợp trong quy trình theo giải pháp hữu ích này.

Các tác giả cũng nhận thấy rằng, việc sử dụng NaOH ở nồng độ cao có thể dẫn đến việc quá nhiệt cục bộ tại vị trí phản ứng khi NaOH được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng, do đó ảnh hưởng đến các thông số kỹ thuật của nhựa

epoxy thành phẩm. Vì vậy, trong giải pháp hữu ích này, các tác giả đã đi đến việc sử dụng NaOH ở nồng độ thấp, tốt nhất hơn là nằm trong khoảng từ 0,5mol/L đến 2mol/L, tốt nhất là 1mol/L.

Theo đó giai đoạn này có thể được thực hiện theo các bước cụ thể như sau:

Bước 1: Nạp epichlorhydrin vào bình phản ứng, gia nhiệt hỗn hợp trong bình phản ứng lên $40 \pm 0,5$ °C và cài đặt tốc độ khuấy 150-200 vòng/phút

Bước 2: Nạp bisphenol A, duy trì hỗn hợp phản ứng ở nhiệt độ $40 \pm 0,5$ °C và khuấy hỗn hợp phản ứng cho đến khi bisphenol A tan hết tạo thành dung dịch trong suốt không màu.

Bước 3: Nâng nhiệt độ hỗn hợp phản ứng lên 50°C, duy trì tốc độ khuấy 200 vòng/phút.

Bước 4: Nạp từ từ dung dịch NaOH nồng độ 1 mol/L vào hỗn hợp phản ứng trong thời gian 3 giờ, tốc độ 1,2 ml NaOH/phút.

Bước 5: Nâng nhiệt độ lên 55°C, đồng thời tăng tốc độ khuấy 200-250 vòng/phút.

Bước 6: Tiếp tục bổ sung dung dịch NaOH nồng độ 1 mol/L vào hỗn hợp phản ứng trong thời gian 3 giờ, tốc độ 0,8 ml NaOH/phút.

Bước 7: Duy trì phản ứng ở 55°C trong 2 giờ, kết thúc quá trình phản ứng.

Giai đoạn tách muối NaCl ra khỏi hỗn hợp phản ứng:

Sau giai đoạn phản ứng tổng hợp nhựa epoxy, dung môi MEK được bổ sung vào bình phản ứng để pha loãng nhựa. Hỗn hợp được khuấy đều để đồng nhất và để hỗn hợp phản ứng phân tách thành hai lớp trong đó lớp bên dưới chứa dung dịch muối NaCl. Việc tách hai lớp có thể được thực hiện bằng cách xả đáy để tách bỏ dung dịch muối NaCl, thu được hỗn hợp nhựa epoxy, dung môi MEK

và epiclohydrin dư còn lại trong bình phản ứng. Ngoài ra, cũng có thể thực hiện việc tách hai lớp bằng cách gạn hỗn hợp nhựa epoxy, dung môi MEK và epiclohydrin dư ra khỏi bình phản ứng.

Hỗn hợp phản ứng sau khi bổ sung MEK tốt nhất được khuấy ở tốc khoảng 150 vòng/phút trong 30 phút ở nhiệt độ 60°C cho tới khi hỗn hợp đồng nhất thì dừng khuấy để muối NaCl lắng xuống đáy bình trong 1 giờ.

Giai đoạn chưng cất và sấy chân không tách dung môi MEK và epiclohydrin dư ra khỏi hỗn hợp phản ứng:

Thực hiện chưng cất chân không hỗn hợp phản ứng ở nhiệt độ 120°C, tốc độ khuấy 120 vòng/phút trong 60 phút để tách hỗn hợp gồm dung môi MEK và epiclohydrin dư ra khỏi hỗn hợp phản ứng. Tiếp tục sấy chân không ở 110°C hỗn hợp phản ứng trong 8 giờ để tách triệt để dung môi MEK, epiclohydrin dư và nước ra khỏi hỗn hợp và thu được nhựa epoxy thành phẩm.

Giai đoạn chưng cất chân không để tách MEK và epiclohydrin:

Hỗn hợp dung môi MEK và epiclohydrin thu được ở giai đoạn trước được chưng cất chân không ở nhiệt độ 90°C, tốc độ khuấy 120 vòng/phút trong 60 phút để tách dung môi MEK và epiclohydrin với độ tinh khiết cao để tái sử dụng trong quá trình tổng hợp nhựa epoxy.

Việc sử dụng dung môi MEK thay thế cho các dung môi mạch vòng thơm toluen, xylen, v.v., để tổng hợp nhựa epoxy đã đạt được mục đích của giải pháp hữu ích. Dung môi MEK với nhiệt độ sôi 79,64°C cách xa nhiệt độ sôi của epiclohydrin nên dễ dàng thu hồi được epiclohydrin dư với độ tinh khiết cao, đáp ứng yêu cầu làm nguyên liệu tái sử dụng trong quá trình tổng hợp nhựa epoxy và sẽ không ảnh hưởng đến tính chất của nhựa epoxy nhận được. Bên cạnh đó, sau quá trình chưng cất, dung môi MEK thu được có độ tinh khiết cao, có thể tái sử dụng trong quá trình tổng hợp nhựa epoxy.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Sau đây, giải pháp hữu ích sẽ được minh họa bằng các ví dụ về thực hiện quá trình tổng hợp nhựa epoxy, nhưng các ví dụ này không được hiểu là làm giới hạn phạm vi của giải pháp hữu ích theo cách bất kỳ.

Ví dụ 1 (ví dụ so sánh): Tổng hợp nhựa epoxy sử dụng dung môi toluen:

Nạp 398,47g epichlorhydrin vào bình phản ứng, gia nhiệt hỗn hợp trong bình phản ứng lên nhiệt độ $40 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ và cài đặt tốc độ khuấy nằm trong khoảng từ 150 đến 200 vòng/phút. Tiếp đó, nạp 163,66g bisphenol A vào bình phản ứng, duy trì hỗn hợp phản ứng ở nhiệt độ $40 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ và khuấy hỗn hợp phản ứng cho đến khi bisphenol A tan hết tạo thành dung dịch trong suốt không màu.

Tiếp tục nâng nhiệt độ hỗn hợp phản ứng lên 50°C và duy trì tốc độ khuấy 200 vòng/phút. 315,84g dung dịch NaOH nồng độ 1mol/L được chia làm hai phần và được nạp phần thứ nhất từ từ vào hỗn hợp phản ứng trong thời gian 3 giờ với tốc độ nạp khoảng 1,2ml NaOH/phút. Tiếp đó, nâng nhiệt độ lên 55°C đồng thời tăng tốc độ khuấy đến nằm trong khoảng từ 200 đến 250 vòng/phút.

Bổ sung phần dung dịch NaOH nồng độ 1mol/L còn lại vào hỗn hợp phản ứng trong thời gian 3-4 giờ với tốc độ bổ sung khoảng 0,8ml NaOH/phút. Duy trì phản ứng ở 55°C trong thời gian 2 giờ rồi kết thúc quá trình phản ứng.

Bổ sung dung môi 122,00g toluen vào hỗn hợp phản ứng, khuấy hỗn hợp với tốc độ 150 vòng/phút trong thời gian 30 phút ở nhiệt độ 60°C cho tới khi hỗn hợp đồng nhất thì dừng khuấy để muối NaCl lắng xuống đáy bình trong thời gian 1 giờ. Tiến hành tách muối NaCl trong hỗn hợp phản ứng bằng cách xả lớp dưới đáy bình phản ứng và thu hỗn hợp phản ứng còn lại bao gồm nhựa epoxy, epichlorhydrin dư và dung môi toluen.

Tiến hành chung cất hỗn hợp phản ứng thu được ở trên ở nhiệt độ 120°C, tốc độ khuấy 120 vòng/phút trong thời gian 60 phút để tách hỗn hợp gồm dung môi toluen và epiclohydrin dư ra khỏi nhựa epoxy. Sấy chân không ở nhiệt độ 110°C nhựa epoxy thu được trong thời gian 16 giờ để tách triệt để dung môi toluen, epiclohydrin dư và nước ra khỏi hỗn hợp và thu được nhựa epoxy thành phẩm.

Tiến hành chung cất chân không hỗn hợp dung môi toluen và epiclohydrin thu được ở trên sau phản ứng ở nhiệt độ 110°C, tốc độ khuấy 120 vòng/phút trong thời gian 60 phút để tách dung môi toluen và epiclohydrin.

Các kết quả về nhựa epoxy thành phẩm, lượng dung môi và epiclohydrin thu hồi cũng như hiệu suất phản ứng được thể hiện trong bảng 1.

Ví dụ 2: Tổng hợp nhựa epoxy sử dụng dung môi MEK:

Nạp 398,47g epiclohydrin vào bình phản ứng, gia nhiệt hỗn hợp trong bình phản ứng lên nhiệt độ $40 \pm 0,5^\circ\text{C}$ và cài đặt tốc độ khuấy nằm trong khoảng từ 150 đến 200 vòng/phút. Tiếp đó, nạp 163,66g bisphenol A vào bình phản ứng, duy trì hỗn hợp phản ứng ở nhiệt độ $40 \pm 0,5^\circ\text{C}$ và khuấy hỗn hợp phản ứng cho đến khi bisphenol A tan hết tạo thành dung dịch trong suốt không màu.

Tiếp tục nâng nhiệt độ hỗn hợp phản ứng lên 50°C và duy trì tốc độ khuấy 200 vòng/phút. 315,84g dung dịch NaOH nồng độ 1mol/L được chia làm hai phần và được nạp phần thứ nhất từ từ vào hỗn hợp phản ứng trong thời gian 3 giờ với tốc độ nạp khoảng 1,2ml NaOH/phút. Tiếp đó, nâng nhiệt độ lên 55°C đồng thời tăng tốc độ khuấy đến nằm trong khoảng từ 200 đến 250 vòng/phút.

Bổ sung phần dung dịch NaOH nồng độ 1mol/L còn lại vào hỗn hợp phản ứng trong thời gian 3-4 giờ với tốc độ bổ sung khoảng 0,8ml NaOH/phút. Duy trì phản ứng ở 55°C trong thời gian 2 giờ rồi kết thúc quá trình phản ứng.

Bổ sung dung môi 122,00g MEK vào hỗn hợp phản ứng, khuấy hỗn hợp với tốc độ 150 vòng/phút trong thời gian 30 phút ở nhiệt độ 60°C cho tới khi hỗn hợp đồng nhất thì dừng khuấy để muối NaCl lắng xuống đáy bình trong thời gian 1 giờ. Tiến hành tách muối NaCl trong hỗn hợp phản ứng bằng cách xả lớp dưới đáy bình phản ứng và thu hỗn hợp phản ứng còn lại bao gồm nhựa epoxy, epiclohydrin dư và dung môi MEK.

Tiến hành chưng cất hỗn hợp phản ứng thu được ở trên ở nhiệt độ 120°C, tốc độ khuấy 120 vòng/phút trong thời gian 60 phút để tách hỗn hợp gồm dung môi MEK và epiclohydrin dư ra khỏi nhựa epoxy. Sấy chân không ở nhiệt độ 110°C nhựa epoxy thu được trong thời gian 8 giờ để tách triệt để dung môi MEK, epiclohydrin dư và nước ra khỏi hỗn hợp và thu được nhựa epoxy thành phẩm.

Tiến hành chưng cất chân không hỗn hợp dung môi MEK và epiclohydrin thu được ở trên sau phản ứng ở nhiệt độ 90°C, tốc độ khuấy 120 vòng/phút trong thời gian 60 phút để tách dung môi MEK và epiclohydrin với độ tinh khiết cao để tái sử dụng trong quá trình tổng hợp nhựa epoxy.

Các kết quả về nhựa epoxy thành phẩm, lượng dung môi và epiclohydrin thu hồi cũng như hiệu suất phản ứng được thể hiện trong bảng 1.

Các ví dụ 3 và 4 được tiến hành tương tự với ví dụ 2 để đánh giá sự lặp lại và các thông số được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1

Thông số	Đơn vị	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ 4
Bisphenol A	g	163,66	163,66	163,66	163,66
Epiclohydrin	g	398,47	398,47	398,47	398,47
Dung dịch NaOH	g	315,84	315,84	315,84	315,84
Dung môi Toluen	g	122,00	-	-	-
Dung môi MEK	g	-	122,00	122,00	122,00
Tổng	g	1000	1000	1000	1000

Nhựa epoxy thu được	g	252,26	322,56	326,62	325,48
Dung dịch muối thu được	g	356,12	425,16	426,12	425,86
Toluen	g	82,0			
MEK	g		106,16	108,18	107,62
Epiclohydrin thu hồi	g	62,16	70,56	72,56	71,85
Hiệu suất phản ứng	%	75,32	92,50	93,40	93,14
Thời gian sấy chân không	Giờ	16	8	8	8

Các chỉ tiêu kỹ thuật, tính chất cơ lý của nhựa epoxy nhận được thể hiện ở bảng 2, kết quả phân tích phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) nhựa epoxy lỏng được so sánh với mẫu nhựa Epikote 828 hãng Shell Chemical- Mỹ nêu tại Hình 2:

Bảng 2: thông số kỹ thuật của nhựa epoxy lỏng

Chỉ tiêu kỹ thuật	Nhựa Epikote 828	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ 4
Màu sắc, Hazen	52	108	80	75	86
Đương lượng nhóm epoxy, g/đương lượng	190,26	185,98	188,92	186,87	191,1
Hàm lượng nhóm epoxy, %	22,60	23,12	22,76	23,01	22,50
Tỷ trọng lỏng 25°C, g/ml	1,162	1,172	1,168	1,165	1,159
Độ nhớt ở 25°C, cP	15.000	16.800	16.650	16.080	16.200
Thời gian đông rắn, phút	18,83	16,67	18,0	17,83	18,67
Nhiệt độ tỏa nhiệt cực đại, °C	199,0	196,0	201,6	188,6	192,0
Độ trùng lặp phổ so với Epikote 828	100	98,62	99,12	99,01	99,25

Từ kết quả bảng 1 và bảng 2 nhận thấy, khi sử dụng dung môi toluen làm dung môi pha loãng nhựa trong quá trình tổng hợp cho hiệu suất phản ứng thấp hơn các mẫu dùng dung môi MEK là 16%. Mẫu nhựa epoxy lỏng nhận được ở ví dụ 1 có màu vàng hơn và độ trùng lặp phổ FTIR thấp hơn so với các mẫu ở ví

dụ 2 ÷ ví dụ 4. Các mẫu nhựa epoxy lỏng nhận được ở ví dụ 2 ÷ ví dụ 4 có các thông số kỹ thuật tương đương với mẫu nhựa epoxy thương mại Epikot 828 của hãng Shell Chemical- Mỹ. Đồng thời, độ trùng lặp phổ FTIR cao (>99%). Điều này cho thấy, quy trình tổng hợp nhựa epoxy khi sử dụng dung môi MEK theo giải pháp hữu ích có độ lặp lại cao và nhựa epoxy có các chỉ tiêu kỹ thuật tốt.

Các chỉ tiêu kỹ thuật của các mẫu epichlorhydrin thu hồi ở các ví dụ 1 ÷ ví dụ 4 được thể hiện ở bảng 3, phổ FTIR của các mẫu epichlorhydrin thu hồi ở các ví dụ 1 ÷ ví dụ 4 so sánh với mẫu epichlorhydrin chuẩn Hình 3 và Hình 4.

Bảng 3

Chỉ tiêu kỹ thuật	Đơn vị	Mẫu epichlorhydrin	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ 4
Màu sắc	Hazen	5,60	8,20	5,20	5,32	5,12
Tỷ trọng	g/ml	1,183	1,176	1,182	1,186	1,181
Độ trùng lặp phổ FTIR so với mẫu epichlorhydrin tiêu chuẩn	%	100	86,12	99,56	99,18	99,68

Từ kết quả bảng 3 nhận thấy, epichlorhydrin thu được ở ví dụ 1 có độ trùng lặp phổ so với mẫu chuẩn là 86,12%. Bên cạnh đó, phổ FTIR của mẫu epichlorhydrin thu hồi ở ví dụ 1 (Hình 3) cho thấy: Phổ FTIR của epichlorhydrin thu hồi ở ví dụ 1 xuất hiện đỉnh tại tần số 1604 cm^{-1} và 1490 cm^{-1} đặc trưng cho dao động C-C trong vòng thơm của dung môi toluen và tần số $731,03\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của nhóm - CH_3 đính với vòng thơm. Điều này chứng tỏ epichlorhydrin thu hồi sau ví dụ 1 vẫn còn chứa dung môi toluen.

Từ kết quả Hình 4 nhận thấy, phổ FTIR của các mẫu epichlorhydrin ở các ví dụ 1 đến ví dụ 4 nhận thấy: Phổ FTIR xuất hiện các đỉnh đặc trưng tại bước sóng 914 cm^{-1} là dao động liên kết C-O trong vòng oxirane; đỉnh hấp thụ tại bước sóng 3040 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C-H trong vòng oxirane. Không xuất hiện pic tại tần số 1715 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết keton - C=O- của methyl ethyl keton, chứng tỏ epichlorhydrin thu hồi được không lẫn ethyl

methyl keton. Mặt khác, độ trùng lặp phổ FTIR của các mẫu epilohidrin thu hồi so với mẫu epiclohydrin tiêu chuẩn cao ($> 99,0\%$), như vậy quy trình tổng hợp nhựa epoxy có độ lặp và tạo ra các mẫu epiclohydrin thu được có độ tinh khiết cao.

Các chỉ tiêu kỹ thuật của các mẫu MEK thu hồi ở các ví dụ 2 ÷ ví dụ 4 được thể hiện ở bảng 4, phổ FTIR của các mẫu MEK thu hồi ở các ví dụ 2 ÷ ví dụ 4 so sánh với mẫu MEK tiêu chuẩn thể hiện ở Hình 5.

Bảng 4

Chỉ tiêu kỹ thuật	Đơn vị	Mẫu MEK đối chứng	VD2	VD3	VD4
Màu sắc	Hazen	4	4,16	4,58	5,02
Tỷ trọng	g/ml	0,805	0,800	0,808	0,81
Độ trùng lặp phổ FTIR so với mẫu MEK tiêu chuẩn	%	100	99,36	99,62	99,12

Từ kết quả bảng 4 nhận thấy, MEK thu hồi ở các ví dụ 2 ÷ ví dụ 4 có độ tinh khiết cao, độ trùng lặp phổ so với mẫu chuẩn $> 99,0\%$. Như vậy, khi sử dụng MEK trong quá trình tổng hợp nhựa epoxy theo giải pháp hữu ích có độ lặp lại cao. Ngoài ra, phổ FTIR của mẫu MEK thu hồi ở ví dụ 2 ÷ ví dụ 4 trên Hình 5 nhận thấy, không xuất hiện các pic tại tần số 914 cm^{-1} , 3040 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C-O và C-H trong vòng oxirane, chứng tỏ MEK thu hồi được không lẫn epiclohydrin. Như vậy, quy trình tổng hợp nhựa epoxy có độ lặp và tạo ra các mẫu MEK thu được có độ tinh khiết cao.

Hiệu quả của giải pháp hữu ích

Hiệu quả có lợi của giải pháp hữu ích về mặt khoa học là sử dụng dung môi MEK trong quá trình tổng hợp nhựa epoxy để thu được nhựa epoxy có độ tinh khiết cao, các chỉ tiêu kỹ thuật đáp ứng yêu cầu.

Hiệu quả có lợi của giải pháp hữu ích về mặt kinh tế là sử dụng dung môi MEK cho hiệu suất phản ứng cao, giảm thời gian sấy chân không, làm tăng năng suất trong quá trình tổng hợp nhựa epoxy, giảm chi phí giá thành sản xuất nhựa epoxy. Ngoài ra, việc sử dụng dung môi MEK trong quy trình tổng hợp nhựa epoxy theo giải pháp hữu ích dễ dàng thu hồi được epiclohydrin và dung môi MEK có độ tinh khiết cao, đáp ứng yêu cầu để làm nguyên liệu đầu vào của quá trình sản xuất nhựa epoxy.

YÊU CẦU BẢO BỘ

1. Quy trình tổng hợp nhựa epoxy sử dụng dung môi methyl ethyl keton (MEK) bao gồm các bước:

(i) nạp epiclohydrin vào bình phản ứng, gia nhiệt hỗn hợp trong bình phản ứng lên nhiệt độ $40 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ và cài đặt tốc độ khuấy nằm trong khoảng từ 150 đến 200 vòng/phút;

(ii) nạp bisphenol A vào bình phản ứng, duy trì hỗn hợp phản ứng ở nhiệt độ $40 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ và khuấy hỗn hợp phản ứng cho đến khi bisphenol A tan hết tạo thành dung dịch trong suốt không màu;

(iii) nâng nhiệt độ hỗn hợp phản ứng lên 50°C và duy trì tốc độ khuấy 200 vòng/phút;

(iv) nạp từ từ dung dịch NaOH nồng độ 1mol/L vào hỗn hợp phản ứng trong thời gian 3 giờ với tốc độ nạp 1,2ml NaOH/phút;

(v) nâng nhiệt độ lên 55°C đồng thời tăng tốc độ khuấy đến nằm trong khoảng từ 200 đến 250 vòng/phút;

(vi) bổ sung thêm dung dịch NaOH nồng độ 1mol/L vào hỗn hợp phản ứng trong thời gian 3 giờ với tốc độ bổ sung là 0,8ml NaOH/phút;

(vii) duy trì phản ứng ở 55°C trong thời gian 2 giờ rồi kết thúc quá trình phản ứng;

(viii) bổ sung dung môi MEK vào hỗn hợp phản ứng, khuấy hỗn hợp với tốc độ 150 vòng/phút trong thời gian 30 phút ở nhiệt độ 60°C cho tới khi hỗn hợp đồng nhất thì dừng khuấy để muối NaCl lắng xuống đáy bình trong thời gian 1 giờ;

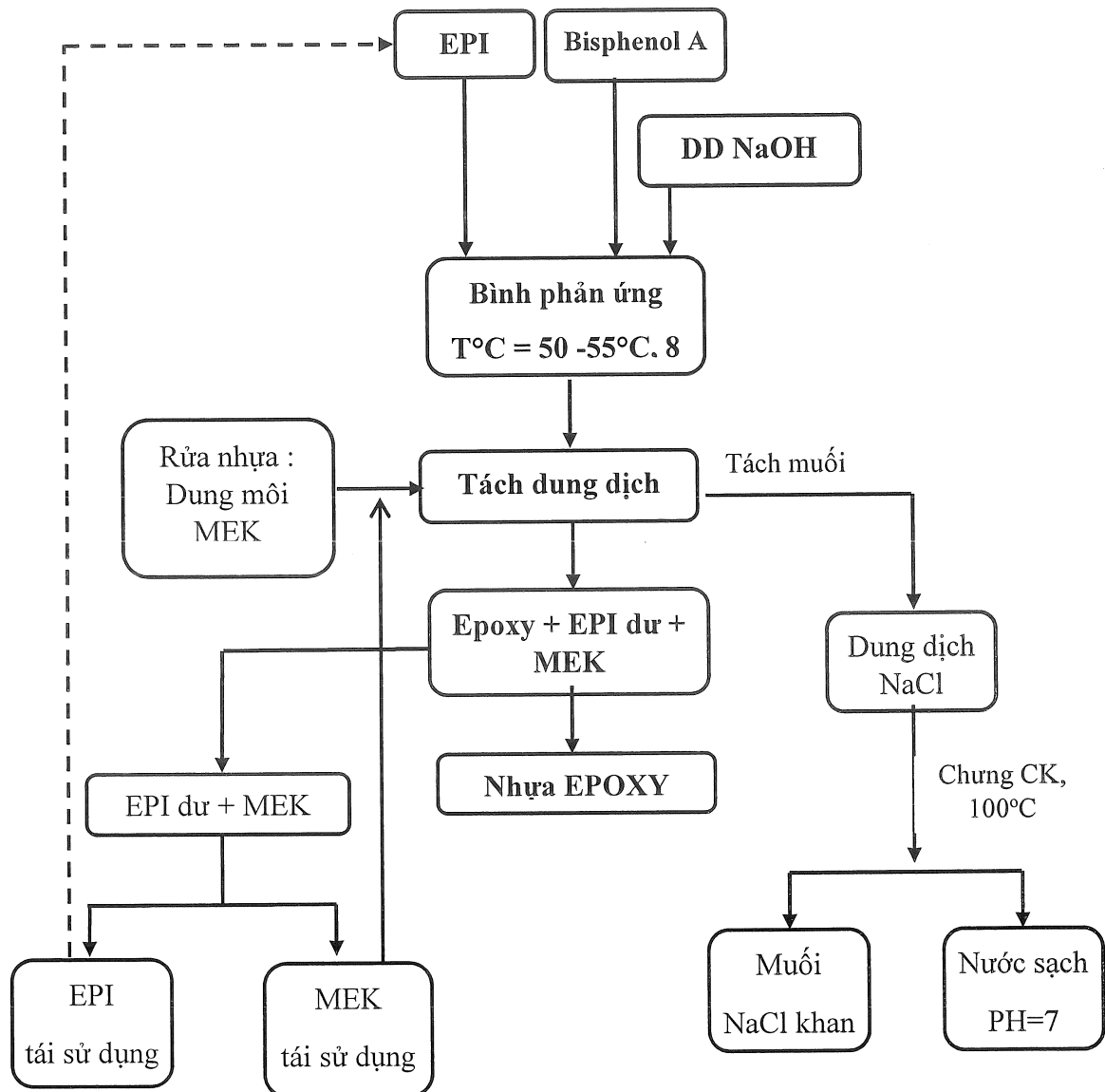
(ix) tiến hành tách muối NaCl trong hỗn hợp phản ứng bằng cách xả lớp dưới đáy bình phản ứng và thu hỗn hợp phản ứng còn lại bao gồm nhựa epoxy, epiclohydrin dư và dung môi MEK;

(x) tiến hành chưng cất hỗn hợp phản ứng thu được ở bước (ix) ở nhiệt độ 120°C, tốc độ khuấy 120 vòng/phút trong thời gian 60 phút để tách hỗn hợp gồm dung môi MEK và epiclohydrin dư ra khỏi nhựa epoxy;

(xi) sấy chân không ở nhiệt độ 110°C nhựa epoxy thu được trong thời gian 8 giờ để tách triệt để dung môi MEK, epiclohydrin dư và nước ra khỏi hỗn hợp và thu được nhựa epoxy thành phẩm;

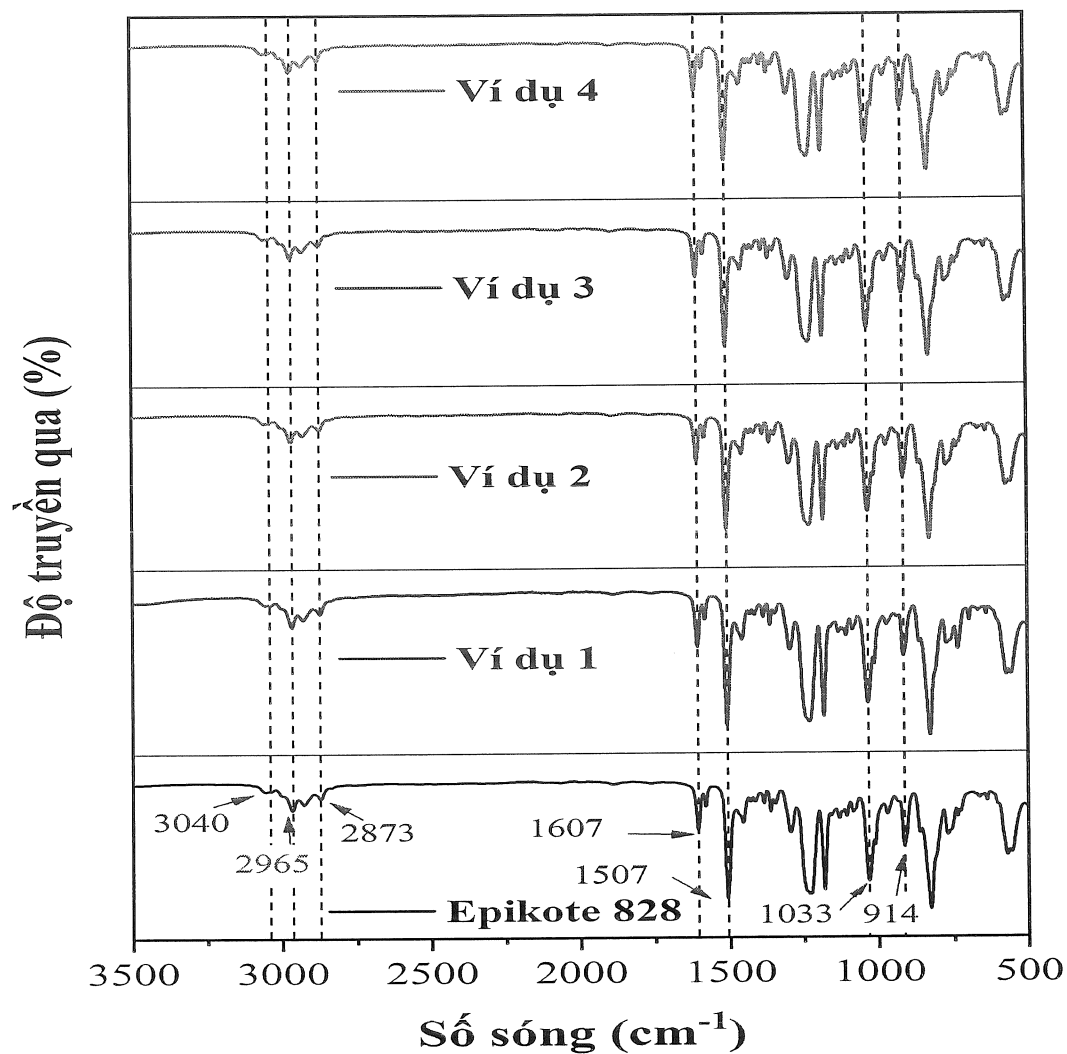
(xii) tiến hành chưng cất chân không hỗn hợp dung môi MEK và epiclohydrin thu được ở bước (x) ở nhiệt độ 90°C, tốc độ khuấy 120 vòng/phút trong thời gian 60 phút để tách dung môi MEK và epiclohydrin với độ tinh khiết cao để tái sử dụng trong quá trình tổng hợp nhựa epoxy.

1/5



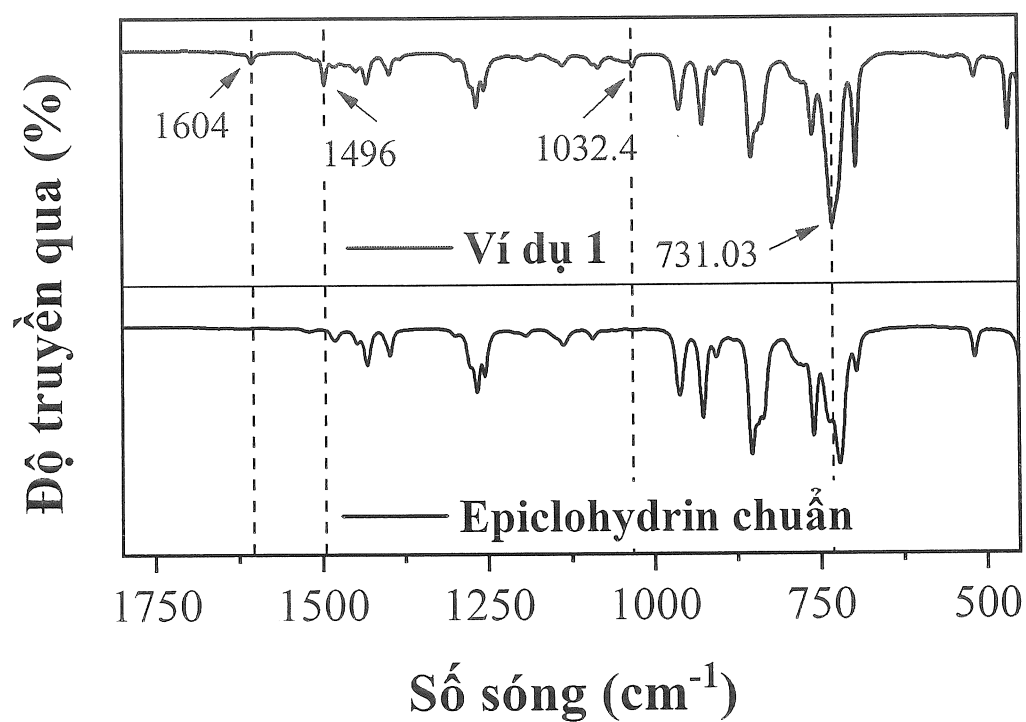
Hình 1: Sơ đồ nguyên lý tổng hợp nhựa epoxy

2/5



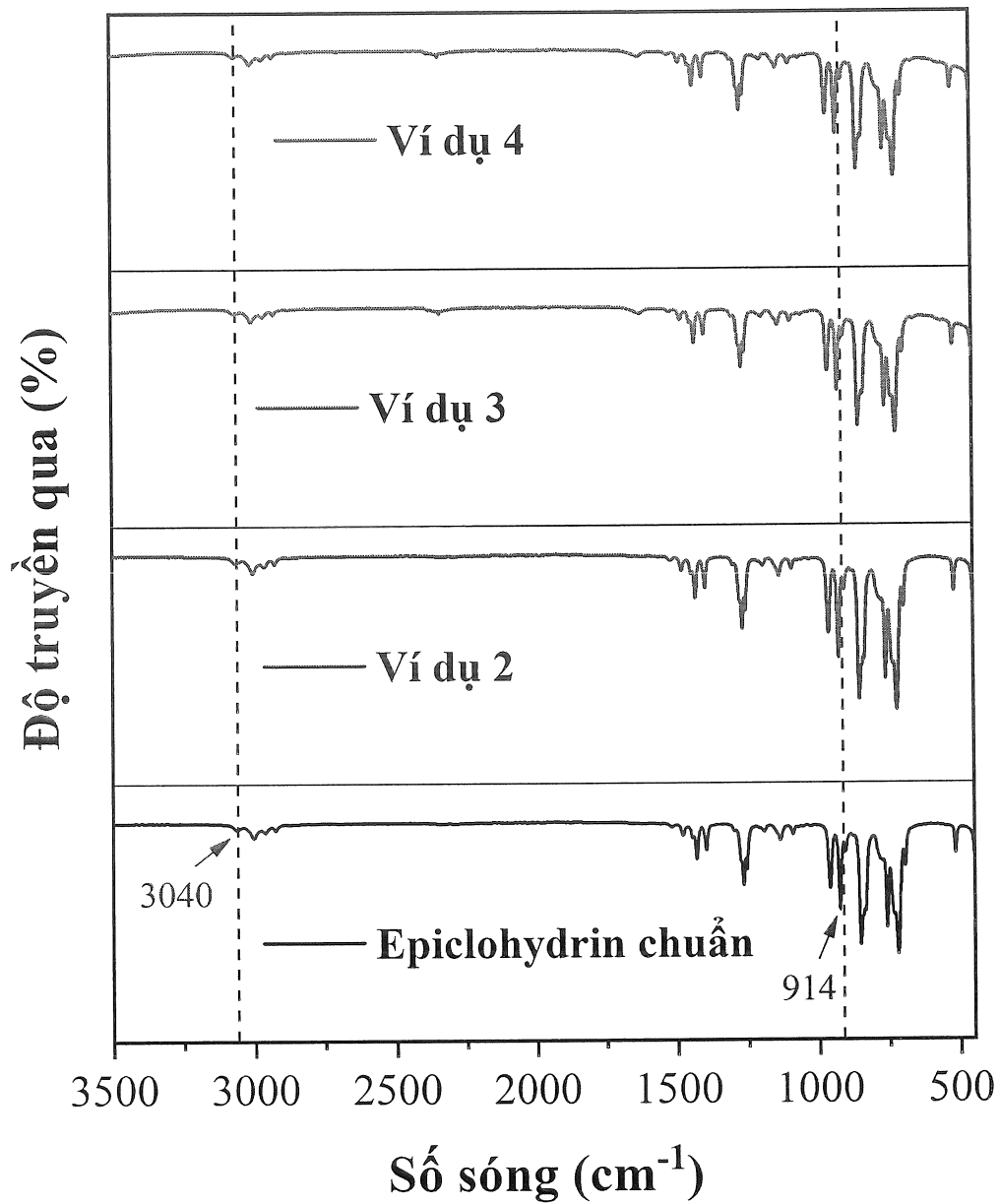
Hình 2: Phổ FTIR của các mẫu nhựa epoxy ở các ví dụ 1 – ví dụ 4 so với mẫu nhựa epoxy thương mại Epikote 828

3/5



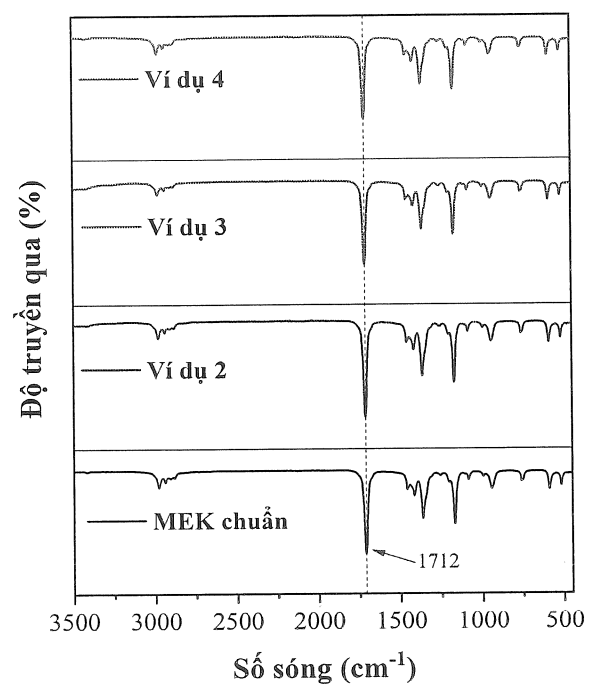
Hình 3: Phổ FTIR của các mẫu epiclohydrin thu hồi ở các ví dụ 1 so với mẫu epiclohydrin chuẩn (mẫu đối chứng).

4/5



Hình 4: Phổ FTIR của các mẫu epiclohydrin thu hồi ở các ví dụ 2 – ví dụ 4 so với mẫu epiclohydrin chuẩn

5/5



Hình 5: Phổ FTIR của các mẫu MEK thu hồi ở các ví dụ 2 – ví dụ 4 so với mẫu MEK chuẩn