



Patent dodatko-
wy do patentu _____

Zgłoszono: 15. I. 1964 (P 103 460)

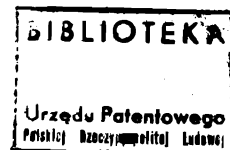
Pierwszeństwo:

Opublikowano: 28. IV. 1966

Kl. 12q, 16

MKP C 07 c 39/20

UKD



Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Marian Słoń, mgr Romana Wanicka

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób oczyszczania technicznych bisfenoli

1

Związki zwane ogólnie bisfenolami stanowiące chemicznie pochodne dwuhydroksy-dwufenylometanu są wyjściowymi surowcami do otrzymywania żywic epoksydowych przez kondensację ze związkami, zawierającymi grupy epoksydowe, bądź do wytwarzania poliwęglanów przez kondensację z fosgenem. Jakość tych produktów zależy w dużym stopniu od czystości wyjściowych bisfenoli.

Jak podano w opisie patentowym nr 50854 najlepsze wyniki ze względu na czystość produktów i ekonomikę procesu otrzymuje się w przypadku kondensacji fenoli ze związkami karbonylowymi w środowisku chlorowodoru lub kwasu solnego przy zastosowaniu katalizatorów typu Friedel-Crafts'a.

Według znanych sposobów techniczne bisfenole oczyszcza się przez ekstrakcję, lub wielokrotną krystalizację z rozpuszczalników jak na przykład toluen, benzen, rozcieńczony kwas octowy i inne, przez destylację z parą wodną lub destylację próżniową. Znany jest również sposób polegający na przeprowadzeniu bisfenoli technicznych w sole metali alkalicznych i następne wytrącenie bisfenoli z roztworów wodnych ich soli za pomocą kwasów mineralnych.

W przypadku gdy techniczny bisfenol występuje w postaci adduktu z fenolem, co ma miejsce przy prowadzeniu kondensacji związków karbonylowych z nadmiarem fenoli, oczyszczanie surowego bis-

2

fenolu przeprowadza się przez rozcieńczenie go gorącą wodą i następne oziębienie (brytyjski opis patentowy nr 829207). W tym przypadku zanieczyszczenia przechodzą do warstwy wodnej, przy czym w drugiej warstwie (organicznej) pozostaje równomolowa mieszanina bisfenolu i fenolu, z której bisfenol otrzymuje się przez destylację.

Wszystkie wyżej wymienione sposoby wykazują tę wadę, że albo nie pozwalają uzyskiwać bisfenoli o wymaganym wysokim stopniu czystości, albo są bardzo nieekonomiczne.

Wiadomo, że w czasie syntezy bisfenolu prowadzonej z nadmiarem fenoli obok izomeru p-p' powstają również inne izomery i związki, stanowiące bezwartościowe i uciążliwe zanieczyszczenia. Związki te wypadają z roztworów łącznie z adduktem bisfenolu p-p' i oddzielenie ich zwykłymi metodami jest bardzo trudne.

Wynalazek oparty jest na stwierdzeniu, że skład wydzielającej się mieszaniny kryształów zależy od wartości pH roztworu. Izomery towarzyszące bisfenolowi p-p' wydzielają się z roztworów silnie kwaśnych, obojętnych i alkalicznych, natomiast przy wartości pH = 3—6 pozostają w roztworze, a wytrąca się czysty addukt bisfenolu p-p'.

Według wynalazku, po zakończeniu procesu kondensacji wartość pH mieszaniny poreakcyjnej podnosi się do wartości najkorzystniejszej 3—6; mieszaninę schładza się do temperatury pokojowej

i następnie oddziela kryształy adduktów fenoli z bisfenolami, które poddaje się przemylaniu rozpuszczalnikami nierozpuszczającymi addukty fenoli z bisfenolami p-p', najkorzystniej tróchloroetylenem, po czym z oczyszczonych adduktów pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowuje się fenole i do pozostałości, zawierającej nie więcej jak 5% fenoli dodaje się rozpuszczalnik o temperaturze wrzenia niższej od temperatury wrzenia fenoli użytych do kondensacji, po czym z roztworu oddestylowuje się część rozpuszczalnika z całą ilością znajdujących się w roztworze fenoli i po prze-filtrowaniu na gorąco pozostałości wykrystalizowuje się czysty bisfenol. Odfiltrowany bisfenol pozbawia się resztek rozpuszczalnika przez suszenie pod próżnią.

Sposób według wynalazku wykazuje szereg zalet w stosunku do wszystkich znanych dotychczas sposobów oczyszczania bisfenoli. Przez wydzielenie surowego produktu z mieszaniny poreakcyjnej po zakończeniu kondensacji fenoli ze związkami karbonylowymi otrzymuje się od razu dobrze wykrystalizowane produkty pozbawione prawie całkowicie powstających w syntezie izomerów, innych niż izomery p-p', które są najbardziej przydatne do syntezy związków wysokocząsteczkowych. Usunięcie resztek niepożądanych izomerów oraz zanieczyszczeń fenolem odbywa się w prosty sposób przez wymywanie odpowiednimi rozpuszczalnikami, to jest takimi, które rozpuszczają fenol i izomery o-o' i o-p, oraz inne zanieczyszczenia, natomiast nie rozpuszczają związków addycyjnych bisfenoli p-p' z fenolami. Dalszą zaletą sposobu według wynalazku jest fakt, że oczyszczone addukty bisfenoli p-p' z fenolami rozkładają się w podwyższonych temperaturach z odszczepieniem fenoli, jednakże temperatury te leżą o wiele niżej od temperatur rozkładu bisfenoli. Odporność termiczna bisfenoli w podwyższonych temperaturach poprawia się na skutek stabilizującego działania resztek soli, zawartych w związkach addycyjnych, a pochodzących z rozkładu użytych do kondensacji katalizatorów. Ta okoliczność umożliwia uwolnienie się od wydzielonych fenoli przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem.

Wprowadzenie odpowiedniego lotnego rozpuszczalnika w procesie uwalniania bisfenoli od resztek fenoli ułatwia destylację i umożliwia uwolnienie się od ich śladów w stosunkowo niskich temperaturach, w których bisfenole są termicznie stabilne. Proces ten przy zastosowaniu znanych sposobów jest trudny do przeprowadzenia, zwłaszcza przy stosowaniu zwykłej destylacji. Dalszą zaletą jest to, że w całym procesie otrzymywania i oczyszczania bisfenoli nie stosuje się wody, co stanowi pomyślną okoliczność ze względu na niewystępowanie w cyklu produkcyjnym uciążliwych ścieków fenolowych. Jak wiadomo w dotychczas stosowanych sposobach oczyszczania bisfenoli, a zwłaszcza przez wyodrębnienie ich z soli metali alkalicznych, jak również w metodzie destylacji z parą wodną i innych nie daje się uniknąć olbrzymich ilości zafenolowanych ścieków.

Sposobem według wynalazku oczyszczanie bisfenoli można prowadzić również w sposób ciągły w połączeniu z metodą otrzymywania bisfenoli. W tym przypadku mieszaninę poreakcyjną zawierającą produkty kondensacji bisfenoli, otrzymane np. sposobem według opisu patentowego nr 50854 wprowadza się w sposób ciągły do reaktora, do którego jednocześnie wpływa roztwór alkaliów podwyższający pH do wartości 3,5—6 i następnie przelewem kieruje do chłodzonego zbiornika, w którym wykrystalizowują addukty fenoli z bisfenolami. Stosując znane urządzenia, w których krystalizację prowadzi się w sposób ciągły z jednoczesnym oddzielaniem i przemylaniem kryształów dalsze oczyszczanie, to jest oddestylowanie fenoli i krystalizację z rozpuszczalników można również prowadzić w sposób ciągły.

Przykład I. Do mieszaniny poreakcyjnej, otrzymanej z kondensacji 58 g acetonu i 470 g fenolu w środowisku chlorowodoru z dodatkiem 0,7 g BF_3 w kompleksie eterowym dodaje się 30% roztwór NaOH aż mieszanina osiągnie wartość $\text{pH} = 6$. Następnie mieszaninę schładza się do temperatury pokojowej. Wydzieloną masę krystaliczną, będącą związkiem addycyjnym bisfenolu z fenolem odsąca się i przemywa 3 razy po 125 g tróchloroetylenem. Dokładnie odsączone kryształy przenosi się do kolby destylacyjnej i poddaje destylacji próżniowej przy 20 mm Hg. Temperatura w kolbie nie powinna przekroczyć 170°C . Do pozostałości po oddestylowaniu w przedgonie resztek tróchloroetylenem oraz wydzielonego fenolu dodaje się 750 g chlorobenzenu i roztwór ten poddaje się destylacji prostej. Po odebraniu około 150 g destylatu pozostałość, która jest praktycznie wolna od śladów fenolu filtruje się na gorąco i pozostawia do krystalizacji, następnie sący i suszy. Otrzymuje się chromatograficznie czysty p-p'-(dwyhydroksydwufenylo)-propan o temperaturze topnienia 158°C .

Przykład II. Do mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej z kondensacji 98 g cykloheksanonu i 376 g fenolu w środowisku chlorowodoru z dodatkiem 1,75 g BF_3 w kompleksie anizolowym dodaje się roztworu nasyconego Na_2CO_3 aż mieszanina osiągnie wartość $\text{pH} = 5$. Następnie mieszaninę schładza się do temperatury pokojowej. Wytrącone kryształy odsąca się, dokładnie przemywa 3 razy po 200 g chlorobenzenu i tak oczyszczony związek addycyjny bisfenolu z fenolem przenosi się do kolby destylacyjnej i poddaje destylacji próżniowej przy 20 mm Hg.

Po oddestylowaniu resztek rozpuszczalnika i wydzielonego fenolu do pozostałości dodaje się 820 g chlorobenzenu i następnie postępuje się jak opisano w przykładzie I. Otrzymuje się czysty 1,1-bis(4-hydroksyfenylo)cykloheksan o temperaturze topnienia $187,5^\circ\text{C}$.

Przykład III. Do mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej z kondensacji 58 g acetonu i 376 g

fenolu w środowisku chlorowodoru z dodatkiem 0,7 g BF_3 w kompleksie eterowym dodaje się mleko wapienne do wartości $\text{pH} = 3,5$. Następnie zawartość soli schładza się do temperatury pokojowej, odsącza kryształy stanowiące związek addycyjny bisfenolu z fenolem. Odsączony produkt krystaliczny przemywa się 3 razy po 125 g cykloheksanu, przenosi do kolby destylacyjnej i poddaje destylacji próżniowej. Po odpędzeniu w przedgonie resztek cykloheksanu i następnie wydzielonego fenolu do pozostałości dodaje się 750 g chlorobenzenu i następnie postępuje się jak podano w przykładzie I. Otrzymuje się chromatograficznie czysty p-p'-(dwyhydroksy-dwufenolo)propan o temperaturze topnienia 158°C .

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oczyszczania technicznych bisfenoli otrzymywanych w postaci adduktów z fenolami przez

kondensację fenoli ze związkami karbonyłowymi w środowisku kwaśnym, **znamienny tym**, że po zakończeniu procesu kondensacji wartość pH mieszaniny poreakcyjnej podnosi się do wartości najkorzystniej 3,5—6, mieszaninę schładza do temperatury pokojowej i następnie oddziela kryształy adduktów fenoli z bisfenolami, które poddaje się przemywaniu rozpuszczalnikami nierozpuszczającymi addukty fenoli z bisfenolami p-p', najkorzystniej trójchloroetylenem, po czym z oczyszczonych adduktów pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowuje się fenole i do pozostałości, zawierającej nie więcej jak 5% fenoli dodaje się rozpuszczalnik o temperaturze wrzenia niższej niż temperatury wrzenia fenoli użytych do kondensacji, po czym z roztworu oddestylowuje się część rozpuszczalnika z całą ilością znajdujących się w roztworze fenoli i po przefiltrowaniu na gorąco pozostałości wykrystalizowuje się czysty bisfenol.