



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45052

Kl. 12 ⁹/₈ 20/01

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“

C04c 3/100

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób otrzymywania czystego 4,4'-dwydroksydwufenyldwumetylometanu

Patent trwa od dnia 2 czerwca 1960 r.

Pierwszeństwo: 15 stycznia 1960 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna).

Jak wiadomo z nadmiaru fenolu i acetonu w roztworze silnie kwaśnym od kwasu mineralnego otrzymuje się produkt kondensacji 4,4'-dwydroksydwufenyldwumetylometanu, zwany poniżej dianem. Nadmiar fenolu po zobojętnieniu kwasu odpędza się za pomocą destylacji z parą wodną. Pozostały produkt kondensacji jest jednak zawsze mniej lub bardziej zanieczyszczony przez kleiste, ciemne produkty rozkładu i niepożądane produkty uboczne, które obniżają temperaturę topnienia produktu. Wprawdzie aromatyczne węglowodory jak toluen i ksylen rozpuszczają te żywicowate ciemne produkty, jednak rozpuszczają równocześnie także dian, tak że znaczne ilości oczyszczanego produktu kondensacji pozostają w roztworze.

Wiadomo, iż tego rodzaju produkty kondensacji można otrzymać z wysoką czystością, jeżeli do rozdzielania produktów kondensacji fenolu wykorzystuje się różną rozpuszczalność ich soli. W tym celu surowe produkty kondensa-

cji traktuje się wodorotlenkami alkaliów lub ziem alkalicznych w roztworze wodnym. Produkty kondensacji przechodzą przy tym w łatwo rozpuszczalne pierwszorzędowe lub drugorzędowe sole, a fenol — w łatwo rozpuszczalne fenolany, które łatwo można rozdzielić za pomocą wirówki. W celu zwiększenia nierozpuszczalności dodaje się nasyconego roztworu soli kuchennej. Z otrzymanych tak soli można otrzymać wolne produkty kondensacji przez dodanie kwasów.

Według innego sposobu czysty 4,4'-dwydroksydwufenyldwumetylometan otrzymuje się przez przekryształizowanie z mieszaniny fenolu i wody (stosunek 76:24). Wodne roztwory fenolu rozpuszczają produkty kondensacji na gorąco bardzo dobrze, a na zimno tylko słabo. Żywicowate, zabarwione zanieczyszczenia pozostają praktycznie całkowicie w ługu macierzystym. Przy ochłodzeniu gorących roztworów produktów kondensacji wytrącają się kry-

staliczne produkty kondensacji, które jednak zawierają jeszcze fenol, usuwany następnie przez destylację z parą wodną.

Obydwa wymienione sposoby wykazują jednak następujące wady.

Rozpuszczanie produktu kondensacji za pomocą ługu i powtórne wytrącenie za pomocą kwasu jest kłopotliwe i pracochłonne z powodu wielu operacji w procesie. Wprawdzie przekrystalizowanie z wodnego roztworu fenolu jest bardziej proste i daje się przeprowadzić w stosunkowo krótszym okresie czasu, jednak nie udaje się przy tym otrzymać produktu całkowicie wolnego od fenolu. Do wielu celów otrzymywany stopień czystości jest wprawdzie wystarczający; podstawą do wytwarzania estru kwasu poliwęglowego (z dianu i fosgenu) jest jednak konieczny dian o najwyższym stopniu czystości, czego według tego sposobu nie można uzyskać.

Stwierdzono, że otrzymuje się 4,4'-dwyhydroksydwufenyldwumetyloetan o wysokiej czystości, jeżeli surowy produkt jeszcze zawierający zanieczyszczenia przekrystalizuje się z mieszaniny składającej się z 85—95% benzenu ewentualnie jego homologów (rozpuszczalniki niepolarne) i 15—5% jednowartościowych alifatycznych alkoholi z 1—5 atomami węgla lub ich estrów albo alifatycznych lub cykloalifatycznych ketonów (rozpuszczalniki polarne).

Szczególnie czysty produkt końcowy otrzymuje się, jeżeli produkt techniczny przed przekrystalizowaniem podda się znanej obróbce za pomocą węgla aktywnego lub ziemi bielącej.

Jako niepolarny rozpuszczalnik szczególnie korzystny okazał się ksylen. Jako polarne rozpuszczalniki stosuje się korzystnie etanol, propanol, butanol, octan butylu lub aceton i cykloheksanon.

Przekrystalizowanie następuje przez rozpuszczenie technicznego dianu w wymienionej mieszaninie rozpuszczalników w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Następnie roztwór mieszając oziębia się do temperatury 20°C, odsącza kryształy dianu i przemycza mieszaniną rozpuszczalników. Zabarwione produkty przechodzą przy tym całkowicie do ługu macierzystego. Suszenie następuje w temperaturze 100—120°C podczas kilku godzin.

Z ługu macierzystego można wydzielić przez krystalizację drugi rzut dianu, który jest również czystym produktem nadającym się do wytwarzania estrów kwasu poliwęglowego. Znajdujący się w ługu macierzystym dian uwalnia się od rozpuszczalników na drodze destylacji,

przy czym może on być dalej przerabiany na żywice lakiernicze albo epoksydowe tak, że praktycznie nie ma żadnej straty produktu, w przeciwieństwie do znanych sposobów, które wykazują straty 10—20%.

Mieszaninę rozpuszczalników można regenerować na drodze destylacji i ponownie stosować do tego samego celu. Sposób jest prosty. Odpadają wszystkie czasochłonne czynności znanych sposobów. Poza tym produkt schnie w znacznie krótszym czasie, ponieważ nie zawiera wody lecz tylko nieznaczne ilości łatwopalnych rozpuszczalników.

Wydajności w sposobie według wynalazku wynoszą 70—78% przy pierwszej krystalizacji i 83—98% przy drugiej krystalizacji z ługu macierzystego. Temperatura topnienia otrzymanego produktu wynosi 154—157°C.

Badanie stopnia czystości 4,4'-dwyhydroksydwufenyldwumetyloetanu przeprowadzono w znany sposób metodą pomiaru temperatury topnienia. Pewniejszy wynik otrzymano, kiedy produkt rozpuszczono w etanolu w stosunku 1:1 i porównano zabarwienie mieszaniny z barwną skalą jodową. Liczby barwy produktu otrzymanego sposobem według wynalazku zawarte są między 4 i 10.

Przykład I. 700 g 4,4'-dwyhydroksydwufenyldwumetyloetanu zwanego dalej dianem, o temperaturze mięknienia 146—153°C rozpuszczono w temperaturze około 100°C w 500 g mieszaniny rozpuszczalników składającej się z 90% toluenu i 10% izobutanolu i przy zastosowaniu chłodnicy zwrotnej i przy mieszaniu po czym chłodzono do temperatury 20—25°C. Kryształy odsączono, przemyto 100 ml mieszaniny rozpuszczalników, a ług macierzysty zastosowano do rozpuszczania dalszej ilości dianu. Po wysuszeniu w temperaturze 100—120°C w piecu obiegowym otrzymano jasny, krystaliczny produkt (liczba barwy 8) z wydajnością 76%, o temperaturze topnienia 154—157°C.

Przykład II. W ługu macierzystym wymienionym w przykładzie I rozpuszczono jeszcze raz 500 g dianu w temperaturze 100°C i roztwór przerabiano dalej, jak w przykładzie I. Otrzymano jasny, krystaliczny produkt (liczba barwy 10) z wydajnością 93%, o temperaturze topnienia 155—157°C.

Przykład III. 700 g dianu o temperaturze mięknienia 152—154°C rozpuszczono w 500 g mieszaninie rozpuszczalników składającej się z 90% ksylenu i 10% propanolu. Roztwór ochłodzono podczas mieszania do temperatury 20—25°C i przerabiano dalej, jak w przykładzie

I. Wydajność wynosiła 77%, po drugim dodaniu dianu 80%. Jasny, krystaliczny produkt (liczba barwy 4) posiadał temperaturę topnienia 156—157°C.

Przykład IV. 400 g technicznego dianu przekrystalizowano z mieszaniny 380 g ksylenu i 20 g octanu butylowego i przerabiano, jak w przykładzie I. Wydajność: 74%, temperatura topnienia 154—157°C, liczba barwy: 7.

Przykład V. 350 g technicznego dianu przekrystalizowano z mieszaniny 190% ksylenu i 10% acetonu i przerabiano, jak w przykładzie I. Wydajność: 70%, temperatura topnienia 154—157°C, liczba barwy: 8.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania czystego 4,4'-dwydroksydwufenyłodwumetylometanu, znamien-ny tym, że otrzymany w znany sposób, jeszcze zanieczyszczony produkt przekrystalizowuje się z mieszaniny składającej się z 85—95% ben-

zenu ewentualnie jego homologów i 15—5% jednowartościowych alifatycznych alkoholi z 1—5 atomami węgla lub ich estrów albo alifatycznych i cykloalifatycznych ketonów.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tym, że jako pochodną benzenu stosuje się ksylen.
3. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tym, że jako jednowartościowe alifatyczne alkohole stosuje się etanol, propanol, butanol, a jako estry octan butylu.
4. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tym, że jako alifatyczne i cykloalifatyczne ketony stosuje się aceton i cykloheksanon.

V E B Leuna — Werke „Walter Ulbricht“

Zastępca: mgr Józef Kamiński,
rzecznik patentowy