Octrooiraad

(12) A Terinzagelegging (11) 8401687

Nederland (19) NL

(54) **Werkwijze ter bereiding van alkylideenbis(dibroomfenol).**

(51) Int.Cl⁴.: C07C39/16, C07C37/62.

(71) Aanvrager: The Dow Chemical Company te Midland, Michigan, Ver. St. v. Am.

(74) Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

(21) Aanvrage Nr. 8401687.

(22) Ingediend 25 mei 1984.

(32) - -

(33) - -

(31) - -

(62) - -

(43) Ter inzage gelegd 16 december 1985.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

VO 6318

Werkwijze ter bereiding van alkylideenbis(dibroomfenol).

De uitvinding heeft betrekking op een verbeterde werkwijze ter bereiding van tetrabroombisfenolen en het nevenprodukt methylbromide. De term "bisfenolen" als hierin toegepast, betekent de tweekernige fenolische verbindingen zoals 4,4'-methyleendifenol; 4,4'-ethylideendifenol; 4,4'-isopropylideendifenol; 4,4'-isobutylideendifenol; 4,4'-sec-butylideendifenol en 4,4'-dihydroxydifenyl.

Bisfenolen worden in de chemie veelvuldig toegepast, in het bijzonder voor de reactie met epichloorhydrien onder geschikte omstandigheden ter bereiding van epoxyharsen. Bisfenolen kunnen met fosgeen of difenylcarbonaten worden omgezet tot polycarbonaten. Gehalogeneerde bisfenolen, in het bijzonder tetrabroombisfenolen, produceren epoxyharsen die brandwerend zijn. Tetrabroombisfenolen zijn ook bruikbaar als voorlopers bij de bereiding van doorzichtige kunststoffen.

Methylbromide is een waardevol handelsprodukt met een groot aantal bekende toepassingen b.v. als een chemisch tussenprodukt, als een uitdroogmiddel en dergelijke.

Men heeft op verschillende manieren getracht tetrabroombisfenol in bevredigend hoge opbrengsten en in voldoende zuivere toestand te bereiden voor algemeen gebruik als tussenprodukt, b.v. bij de bereiding van epoxyharsen of ten gebruike in polycarbonaten. Het is gewenst dat de bereide tetrabroombisfenolen helder zijn. Bij gebruik in epoxyharsen is een lage kleur uit esthetisch oogpunt gewenst en voor toepassing als doorzichtige kunststoffen noodzakelijk.

De kleur in tetrabroombisfenolen wordt veroorzaakt door onzuiverheden. Bij de huidige methoden ter bereiding van tetrabroombisfenolen ontstaan problemen wat betreft de onzuiverheid en de kleur van het produkt.

Tetrabroombisfenolen zijn bereid door broom in een geschikt reactievat te mengen met bisfenol, of door broom met bisfenol opgelost in een organisch oplosmiddel, zoals een lagere alkanol, te mengen, alsmede in dergelijke organische oplosmiddelen gemengd met water. Geen van de

voornoemde methoden heeft succes gehad wat betreft de verwijdering van de onzuiverheden en de kleur uit het bereide tetrabroombisfenol.

Volgens het Amerikaanse octrooischrift 3.182.088 wordt broom in reactie gebracht met bisfenol in nagenoeg zuivere methanol ter bereiding van een tetrabroombisfenol. Aan het reactiemengsel wordt water toegevoegd om het tetrabroombisfenol neer te slaan. Het octrooischrift geeft een toevoegtijd van het broom van tenminste 0,5 uur, bij voorkeur tenminste 1 uur, bij een temperatuur tussen 15°C en 35°C, bij voorkeur van 20 tot 25°C. Daarna wordt de reactieoplossing gedurende een tijdsperiode tussen 0,5 en 4,0 uren op een temperatuur tussen 18°C en 65°C gehouden. Het octrooischrift vermeldt verder dat de hoeveelheid toegepast methanol niet kritisch is zo lang de aanwezige hoeveelheid voldoende is om als reactiemedium dienst te doen, b.v. tussen 1,0 en 2,0 gew.dln per dl bisfenol. Tevens wordt vermeld, dat de toepassing van een hogere nareactietemperatuur tot een produkt met lagere zuiverheid leidt.

Er is nu gevonden, dat de toevoegtijd voor broom kleiner kan zijn dan 0,5 uur. Er is verder gevonden, dat de reactie bij een temperatuur boven 50°C kan worden uitgevoerd en een hogere naverhittingstemperatuur geen afbreuk doet aan de zuiverheid van het produkt. Er is verder gevonden dat de naverhittingsperiode, hoewel gewenst, niet noodzakelijk is voor de vorming van zuiver kleurloos tetrabroombisfenol. Verder is de in verhouding tot bisfenol toegepaste hoeveelheid methanol kritisch voor de opbrengst van het produkt en de zuiverheid daarvan. Voorts is bij deze bereiding van tetrabroombisfenol minder energie vereist.

De bovengenoemde beschrijving van de bijzonderheden van de werkwijze van de uitvinding is niet volledig en verdere bijzonderheden zullen uit de nu volgende beschrijving duidelijk worden.

De uitvinding betreft een werkwijze ter bereiding van alkylideenbis(dibroomfenol) omvattende:

(a) het oplossen van alkylideendifenol in methanol waarbij het methanol minder dan 5 gew.% water bevat;

(b) het aan de oplossing toevoegen tussen 4,0 en 4,1 mol broom per mol alkylideendifenol bij een verhoogde temperatuur;

(c) het toevoegen van water voor het in de oplossing achterblijvende alkylideenbis(dibroomfenol) nadat de toevoeging van het broom in

trap (b) is voltooid; en

(d) het isoleren van het alkylideenbis(dibroomfenol) uit de methanoloplossing, welke werkwijze daardoor is gekenmerkt, dat in trap (a) tussen 17 en 25 mol methanol op elke mol alkylideendifenol wordt toegepast en dat in trap (b) het broom gedurende een periode van minder dan 0,5 uur wordt toegevoegd.

Verder kan naar keuze de oplossing van alkylideendifenol in methanol gedurende tot een uur op verhoogde temperatuur worden gehouden, nadat de toevoeging van het broom aan de oplossing is voltooid. Verder kan eventueel verdampt methanol worden gecondenseerd en het ontwikkelde bijprodukt methylbromide worden verzameld. De werkwijze kan tevens het wassen van het alkylideenbis(dibroomfenol) met een oplossing van methanol in water omvatten. Volgens deze werkwijze worden tetrabroombisfenolen met grotere zuiverheid en minder kleur verkregen dan met elk van de bovengenoemde werkwijzen.

In de werkwijze worden tegelijk tetragebromeerde bisfenolen en methylbromide bereid. De volgende vergelijkingen demonstreren hoe deze gezamenlijke vorming plaats vindt. De vergelijking volgens reactieschema A van het formuleblad demonstreert de bereiding van tetrabroombisfenol.

In dit schema is R steeds onafhankelijk een C_{1-4}-alkylgroep, bij voorkeur methyl. In de voorkeursuitvoeringsvorm is het uitgangsbisfenol isopropylideenbis(dibroomfenol), tetrabroombisfenol A. Het in de beschreven reactie gevormde waterstofbromide lost op in het methanoloplosmiddel en treedt met methanol in reactie en vormt methylbromide. Deze reactie wordt aangegeven in vergelijking 2 van reactieschema B van het formuleblad.

Het oplossen van waterstofbromide in methanol is exotherm. De gevormde warmte is voldoende om de temperatuur van de reactieoplossing op de refluxtemperatuur van methanol te brengen. In de hierin beschreven werkwijze laat men de reactie bij de refluxtemperatuur van methanol, ongeveer 65°C, verlopen. In de stand van de techniek wordt aangegeven, dat de reactie tussen 15 en 35°C moet worden uitgevoerd. Teneinde de reactie bij dergelijke temperaturen uit te voeren moet de reactieoplossing gewoonlijk door een of ander koelmiddel worden gekoeld. Hierbij is

een significante hoeveelheid energie vereist. Door de reactie te laten verlopen zonder koeling door middel van enig koelmiddel is een significant lagere hoeveelheid energie vereist.

Het volgens reactieschema A gevormde tetrabroombisfenol is in methanol oplosbaar maar de oplosbaarheid daarvan is zeer gevoelig ten opzichte van de hoeveelheid water in de reactieoplossing. Wanneer waterstofbromide en methanol in reactie treden, zoals beschreven in reactieschema B, wordt water gevormd. Wanneer de concentratie van het water toeneemt zal een deel van het tetrabroombisfenol neerslaan.

In de onderhavige werkwijze wordt methanol in een hoeveelheid tussen 17 en 25 mol methanol per mol te bromeren bisfenol aan het reactievat toegevoegd. Bij toepassing van te weinig methanol ontstaat een voortijdig neerslag van een onzuiver tetrabroombisfenol met een verlaagd smeltpunt. Het is gewenst om bepaalde redenen zo weinig mogelijk methanol te gebruiken. Aangezien methylbromide oplosbaar is wordt door toepassing van overmaat methanol de hoeveelheid gewonnen methylbromide-bijprodukt verminderd. Tevens worden door de toepassing van overmaat methanol de produktiekosten verhoogd doordat het terugwinnen van het oplosmiddel duurder wordt en de afmeting van de reactor moet worden vergroot.

Het toegepaste methanol dient minder dan 5 gew.% water, bij voorkeur minder dan 2 gew.% water te bevatten. Die bisfenolen die niet volledig zijn gebromeerd tot de tetragebromeerde verbinding zijn tevens gevoelig voor de hoeveelheid water in de reactieoplossing. Wanneer de begin-waterconcentratie te hoog is zullen deze minder gebromeerde verbindingstypen gaan neerslaan voordat al het broom is toegevoegd, hetgeen leidt tot een verminderde zuiverheid in de gevormde tetrabroombisfenolen. Door toepassing van methanol dat minder dan 2 gew.% water bevat, wordt het neerslaan van niet voldoende gebromeerde bisfenolverbindingen voorkomen.

In één uitvoeringsvorm wordt het bisfenol, wanneer het methanol in de reactor is gebracht, daarin opgelost. Op dit moment is het gewenst de oplossing snel te gaan roeren.

Men voegt tussen 4,0 en 4,1 mol broom aan de oplossing toe. Een grotere overmaat broom voorbij een stoechiometrische hoeveelheid, is

niet nodig gebleken daar de toepassing van een kleinere hoeveelheid tot een onvoldoende bromering leidt. Er is gevonden dat het voordelig is het broom snel toe te voegen. De enige beperking is dat de toevoeging niet zo snel mag zijn dat broomdampen door een eventueel in de werkwijze toegepaste refluxcondensor worden geleid. Het heeft de voorkeur dat de toevoegtijden kleiner zijn dan 0,5 uur, met de meeste voorkeur kleiner dan 0,25 uur. Gevonden is dat bij kortere toevoegtijden produkten met significant minder kleur, minder bijprodukten alsmede een produkt met een hoger smeltpunt wordt verkregen.

De reactie kan bij een temperatuur tussen -95°C en 200°C worden uitgevoerd. Boven 50°C verkrijgt men goede resultaten waarbij deze nog beter zijn tussen 60°C en 65°C. 65°C is ongeveer de refluxtemperatuur van methanol. Bij temperaturen boven 65°C moet de druk worden opgevoerd om het reactiemengsel onder reflux te houden. Deze werkwijze kan bij atmosferische en superatmosferische temperaturen worden uitgevoerd. Het produkt heeft significant minder kleur wanneer hogere temperaturen worden toegepast.

Het is gewenst een refluxcondensor boven het reactievat toe te passen om het vervluchtigde methanol te laten condenseren en te voorkomen dat de hoeveelheid methanol in het reactievat te laag wordt. Een dergelijke condensor dient zodanig te zijn bemeten dat methanol wordt gecondenseerd en het bereide methylbromide wordt doorgeleid naar een andere condensor die bij een lagere temperatuur werkt. De condensor wordt bij voorkeur op een temperatuur tussen 5°C en 8°C gehouden waardoor het methylbromide kan passeren en het methanol wordt gecondenseerd.

Wanneer eenmaal de broomtoevoeging is voltooid stopt de vorming van significante hoeveelheden waterstofbromide en de oplossing daarvan in methanol hetgeen leidt tot een verlaging van de reactietemperatuur. Op dit punt kan de reactieoplossing door uitwendige middelen worden verhit. Deze facultatieve verhitting is voordelig aangezien de in reactieschema B aangegeven reactie een evenwichtsreactie is, die warmte nodig heeft om de vorming van de produkten methylbromide en water te bevorderen. Een voortgezette verhittingsperiode doet de opbrengst van methylbromide verhogen. Verder resulteert een verhoging van de hoeveelheid water in oplossing in een verder neerslaan van het tetrabroombisfe-

nol. Gevonden is dat wanneer naverhitting wordt toegepast de door het neerslaan gevormde kristallen van verbeterde kwaliteit zijn en groter zijn. Een naverhittingsperiode van 3,0 uren of minder is geschikt. 20 minuten blijkt voldoende te zijn om een zeer goed produkt te leveren. De naverhittingsperiode is voor de produktie van tetrabroombisfenolen niet noodzakelijk, het enige voordeel daarvan is de vorming van grotere kristallen.

Het bovenbeschreven Amerikaanse octrooischrift 3.182.088 vermeldt een natoevoegverhittingsperiode waarbij de toegepaste temperatuur tot ten hoogste 65°C zal zijn. Bij de onderhavige werkwijze wordt verder energie bespaard doordat de reactieoplossing reeds bij of op die temperatuur is bij de toevoeging van het broom, terwijl het daarentegen in de bovenbeschreven werkwijze noodzakelijk is de oplossing te verhitten tot de verhittingstemperatuur bij de latere toevoeging. Bij een eventuele naverhittingsperiode in de onderhavige werkwijze is aldus minder energie vereist dan in de laatstgenoemde werkwijze. Een naverhittingsperiode betekent hier die periode van verhitting nadat het broom is toegevoegd en voordat het water is toegevoegd om het bereide tetrabroombisfenol A te doen neerslaan.

De roersnelheid dient gedurende elke naverhittingsperiode te worden verminderd tot een intensiteit die juist voldoende is om de neergeslagen produkten in suspensie te houden. Aangenomen wordt, dat een te sterke roering op dit tijdstip de kristalgroei belemmert.

Wanneer het methylbromide wordt gevormd, lost het op in methanol. Wanneer het methanol verzadigd wordt vormt het methylbromide vluchtige stoffen en kan worden verzameld. Vanwege de oplossing in methanol is de praktische bovengrens van de methylbromideopbrengst 80%. Er dient te worden opgemerkt, dat teneinde de opbrengst aan gewonnen methylbromide te optimaliseren een periode van naverhitting noodzakelijk is.

Voor het winnen van het tetrabroombisfenol dat in de methanoloplossing achterblijft, wordt water toegevoegd om het produkt te doen neerslaan. Het heeft de voorkeur voldoende water toe te voegen zodat de reactieoplossing een molaire verhouding van methanol tot water van bij benadering 1 : 1 heeft. Indien te weinig water wordt toegevoegd is de opbrengst van het gewonnen produkt te laag. Indien teveel water

wordt toegepast heeft het gewonnen produkt teveel onzuiverheden en een onaanvaardbare kleur.

Het neergeslagen produkt kan uit de reactie door gebruikelijke middelen, met inbegrip van filtratie, worden gewonnen. Het is gewenst het gewonnen tetrabroombisfenol met een water/methanoloplosmiddel te wassen. Het heeft de voorkeur dat het oplosmiddel bestaat uit 50 vol.% methanol in water. Door deze wassing worden onzuiverheden verwijderd die tot de kleur bijdragen en tot ontleding van het produkt kunnen leiden. Het is derhalve gewenst het produkt met water te wassen ter verwijdering van eventueel methanol dat met het produkt is geassocieerd, aangezien methanol onder bepaalde droogomstandigheden ontvlambaar is.

Het is niet noodzakelijk het tetrabroombisfenol te drogen. Het is gewenst het produkt te verhitten ter verdamping van het water zodat het produkt vrijvloeiend zal zijn. Drogen gedurende lange tijdsperioden op de excessieve temperaturen dient te worden vermeden.

De volgens deze werkwijze gevormde tetrabroombisfenolen hebben significant lagere kleurgetallen dan die welke volgens de bekende methoden worden geproduceerd. Tetrabroombisfenolen met lagere kleurgetallen hebben voor industrieel gebruik de voorkeur terwijl voor gebruik in doorzichtige kunststof in hoofdzaak heldere produkten vereist zijn. De hierin toegepaste kleurgetallen komen overeen met die als toegepast door de APHA. De procedure toegepast voor het vaststellen van de kleurgetallen komt overeen met ASTM-procedure D-1209 "Kleur van heldere vloeistoffen (platina-kobaltschaal)". Bij voorkeur hebben de alkylideenbis(dibroomfenolen) als bereid volgens de werkwijze van deze uitvinding APHA-kleurgetal van 20 of lager.

De nu volgende voorbeelden geven een nadere toelichting van de uitvinding. Voor alle voorbeelden en vergelijkende proeven bestond de toegepaste reactor uit een 3-liter glazen pot met mantel. Door middel van de mantel was het mogelijk verhitte of gekoelde warmteuitwisselvloeistof rondom de reactor te laten circuleren zonder de inhoud van de reactor te verduisteren. De reactor werd uitgerust met een thermometer, een roerder met variabele snelheid en een 250 ml valtrechter. De valtrechter werd gemodificeerd met een polytetrafluorethyleen (PTFE) dompelpijp waardoor broom in de reactorwand enigszins boven de roteren-

de PTFE roerbladen kon worden ingevoerd. De reactor werd voorzien van een adaptor en een verticale condensor die als een deelcondensor werkte. Aan de adaptor was een tweede valtrechter bevestigd, toegepast voor het invoeren van onder reflux neergeslagen water. De adaptor was tevens uitgerust met een bemonsteringspunt dat werd toegepast om monsters van het condensaat af te voeren en de condensaatstroom uit de reactor af te takken. De deelcondensor werd bevestigd aan een tweede adaptor, tevens voorzien van een thermometer, die de opwaarts stromende dampen omkeerde en hen op de bodem van een koudevingercondensor, geladen met droog ijs/aceton, terugleidde. Gecondenseerd produkt stroomde afwaarts in een maatcilinder ondergedompeld in een ijsbad, waardoor de hoeveelheid verzameld methylbromide kon worden gevolgd.

Voorbeelden I en II en vergelijkende proeven A en B

Voor de vergelijkende proef A werd de reactor geladen met 20 mol methanol en 1,00 mol parabisfenol A (4,4'-isopropylideendifenol), waarbij werd geroerd om de para-bisfenol A op te lossen. De toegepaste methanol was van analytische kwaliteit en bevatte minder dan 0,03 gew.% water. Onder voortgezet krachtig roeren werden 4,05 mol broom gedurende een periode van 60 minuten onder het oppervlak toegevoegd, waarbij de reactortemperatuur op 30°C werd gehouden. Daarna werd de inhoud van de reactor gedurende 30 minuten geroerd. Vervolgens werd de reactortemperatuur opgevoerd tot de oplosmiddelrefluxtemperatuur gedurende ongeveer 50 minuten. Gedurende deze gehele werkwijze werd het ontwikkelde methylbromide verzameld. Water werd toegevoegd tot de verhouding van methanol tot water in de reactor 1 : 1 was, teneinde het produkt neer te slaan. Dit mengsel werd gedurende ongeveer 25 minuten onder terugvloeikoeling gekookt. De reactor werd gekoeld en het produkt onder vacuum op een filter verzameld. Het produkt werd gewassen met een oplossing van 50 vol.% methanol, daarna met water. Het produkt werd onder vacuum en ongeveer 100°C gedroogd.

Men verkreeg een 97% opbrengst van polycarbonaatkwaliteit tetrabroombisfenol A met een smeltpunt van 182°C en een APHA-kleurgetal van 22, tezamen met 74% opbrengst van methylbromide.

Voor voorbeeld I werd de werkwijze van de vergelijkende proef A uitgevoerd met broom dat gedurende een periode van 6 minuten werd toege-

voegd. De reactor werd niet gekoeld. Er werd een opbrengst van 96% tetrabroombisfenol A gewonnen. Het smeltpunt was 183°C bij een kleurgetal van 11.

Voor voorbeeld II werd de werkwijze van vergelijkende proef A uitgevoerd, waarbij het broom gedurende een periode van 29 minuten werd toegevoegd. De reactor werd niet gekoeld. Men verkreeg een opbrengst van 96% tetrabroombisfenol A. Het smeltpunt was 180°C bij een kleurgetal van 12.

Voor vergelijkende proef B werd een experiment gelijk aan vergelijkende proef A uitgevoerd met uitzondering dat de reactietijd 123 minuten was en de reactietemperatuur 50°C. Het gevormde tetrabroombisfenol A had een smeltpunt van 182 en een kleurgetal van 26. Het kleurgetal is veel hoger dan dat van voorbeeld II.

De resultaten van de voorbeelden I en II en vergelijkende proeven A en B worden samengevat in tabel A.

Tabel A

	Duur van de broomtoevoeging min	Opbrengst %	Smeltpunt °C	Kleur	Reactietemperatuur °C
vergelijkende proef A	60	97	182	22	65
voorbeeld I	6	96	183	11	65
voorbeeld II	29	96	180	12	65
vergelijkende proef B	123	97	182	26	50

Tabel A demonstreert dat snellere toevoegtijden tot een beter kleurgetal leiden.

Voorbeelden III, IV en V

Er werden drie voorbeelden uitgevoerd onder toepassing van de werkwijze van vergelijkende proef A waarbij de hoeveelheid water, toegevoegd om het tetrabroombisfenol A te doen neerslaan, werd gevarieerd en het broom gedurende een periode tussen 7 en 29 minuten werd toegevoegd. De reactor werd niet gekoeld. De resultaten worden samengevat in tabel B.

Tabel B

Voorbeeld	*	Opbrengst %	Smeltpunt °C	Kleur	Duur van de broomtoevoeging min
III	6,25 : 1	81	183	8	11
IV	2,83 : 1	87	183	10	7
V	0,41 : 1	99	182	146	29

* Eind-molverhouding methanol/water.

Tabel B demonstreert dat de toevoeging van teveel water op significante wijze het kleurgetal doet toenemen, terwijl daarentegen de toevoeging van een onvoldoende hoeveelheid water tot slechte opbrengsten leidt.

Voorbeeld VI en vergelijkende proef C

Voorbeeld VI en vergelijkende proef C onder toepassing van de werkwijze van de vergelijkende proef A werden uitgevoerd onder variatie van de hoeveelheid water in het methanoloplosmiddel, terwijl de bromeringstijden tussen 15 en 29 minuten lagen. De reactor werd niet gekoeld.

Verder werd de verhittingsperiode na de toevoeging voortgezet tot een 54% opbrengst van methylbromide was verzameld. De resultaten worden samengevat in tabel C.

Tabel C

	Toegevoegd water %	Opbrengst %	Smeltpunt °C	Kleur	*	Duur van de broomtoevoeging (min)
voorbeeld VI	0	96	180	12	35	29
vergelijkende proef C	10	96	178	15	150	15

* Benaderde duur in minuten om 64% opbrengst van CH_3Br te bereiken.

Vergelijkende proef C toont aan dat 10% water in het methanol tot een minder zuiver produkt leidt, zoals blijkt uit het lagere smeltpunt. Hierdoor wordt verder de tijd verlengd die noodzakelijk is om een gewenste hoeveelheid methylbromide te bereiden en te verzamelen. Gevonden is dat 2% water in het methanoloplosmiddel geen schade doet aan de produkten.

Voorbeeld VII en vergelijkende proef D

Voorbeeld VII en vergelijkende proef D onder toepassing van de werkwijze van vergelijkende proef A werden uitgevoerd onder verandering van de methanol tot para-bisfenol A verhouding. De bromeringstijden lagen tussen 17 en 24 minuten. De reactor werd niet gekoeld. De resultaten worden aangegeven in tabel D.

Tabel D

	*	Opbrengst %	Smeltpunt °C	Kleur	Duur van de broomtoevoeging min
voorbeeld VII	17,0/1,00	97	181	11	24
vergelijkende proef D	15,0/1,00	97	180	13	17

* Methanol/PB-A verhouding

Vergelijkende proef D toont aan dat het kleurgetal hoger en de zuiverheid van het produkt lager is, wanneer de verhouding van methanol tot para-bisfenol A (PB-A) 15 : 1 is.

Voorbeelden VIII, IX en X

Voorbeelden VIII, IX en X onder toepassing van de werkwijze van vergelijkende proef A werden uitgevoerd zonder verandering van de verhittingstrap na de toevoeging. De bromeringstijden lagen tussen 9 en 29 minuten. De resultaten worden samengevat in tabel E.

Tabel E

Voorbeeld	Verhittingstrap na toevoeging	Opbrengst, %	Smeltpunt °C	Kleur	Duur van de broomtoevoeging min
VIII	naverhitting, 20 min bij reflux	97	183	14	9
IX	geen naverhitting	97	183	15	13
X	naverhitting, 20 min bij reflux	97	181	11	29

Voorbeeld IX toont aan dat zonder naverhitting een goed produkt kan worden verkregen.

Conclusies :

1. Werkwijze ter bereiding van alkylideenbis(dibroomfenol) omvattende:

(a) het oplossen van alkylideendifenol in methanol waarbij het methanol minder dan 5 gew.% water bevat;

(b) het aan de oplossing toevoegen tussen 4,0 en 4,1 mol broom per mol alkylideendifenol bij een verhoogde temperatuur;

(c) het toevoegen van water voor het in de oplossing achterblijvende alkylideenbis(dibroomfenol) nadat de toevoeging van het broom in trap (b) is voltooid; en

(d) het isoleren van het alkylideenbis(dibroomfenol) uit de methanoloplossing,

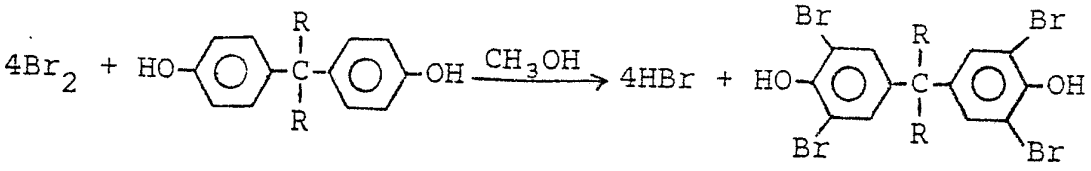
met het kenmerk, dat in trap (a) tussen 17 en 25 mol methanol op elke mol alkylideendifenol wordt toegepast en dat in trap (b) het broom gedurende een periode van minder dan 0,5 uur wordt toegevoegd.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de temperatuur in trap (b) boven 50°C ligt.

3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de temperatuur tussen 60°C en 65°C ligt.

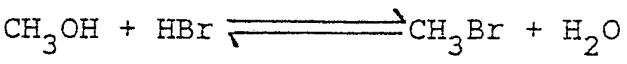
4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat in trap (c) water wordt toegevoegd tot de eind-molverhouding van water tot methanol in de oplossing ongeveer 1 : 1 is.

A



I

B



II

8401687