



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28. 03. 77 (P. 196 976)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04. 12. 78

Opis patentowy opublikowano: 15. 01. 1982

Int. Cl.² C07C 39/27

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Alina Kowalska-Kiedik, Zdzisław Janowski, Edward Grzywa, Zenon Schneider, Maciej Kiedik, Gerard Bekierz, Marian Sosnowski, Zdzisława Więckowska, Maria Torzecka

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób wytwarzania czterobromodianu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania czterobromodianu przez bromowanie dianu. Produkt ten stosowany jest jako dodatek obniżający palność tworzyw sztucznych i włókien syntetycznych.

Wiadomym jest, że 2,2'-dwu(4-hydroksyfenylo)propan, zwany dianem lub bisfenolem A, rozpuszczony w lodowatym kwasie octowym reaguje z bromem. Reakcja zakończona jest po 1—2 dniach i należy wtedy 2,2'-dwu(3,5-dwubromo-4-hydroksyfenylo)propan oddzielić od ługu macierzystego. Metoda ta ma szereg wad takich, jak długi czas reakcji, konieczność specjalnego uzdatniania ługu pokrywającego oraz duże zużycie bromu, z którego połowa przechodzi w bromowodór. Szukając dróg rozwiązania tych problemów stwierdzono, że na cały szereg związków aromatycznych można działać jednocześnie bromem i chlorem w ilościach równomolarnych; powstają przy tym czyste aromatyczne związki bromu i chlorowodór. Metoda ta podana jest w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 607 802.

Z opisu patentowego RFN nr 1 129 957 znana jest metoda bromowania polegająca na tym, że do roztworu względnie zawiesiny dianu w 70—100% kwasie octowym, w temperaturze 10—100°C, najlepiej 20—60°C wprowadza się na 1 mol dianu 2,0—2,75, najlepiej 2,1—2,4 mola bromu i chloru, przy czym podczas reakcji utrzymuje się niewielki nadmiar bromu w stosunku do chloru. W metodzie tej obojętne jest, czy chlor będzie wprowadzany razem

2

z bromem, czy też po wprowadzeniu całej wymaganej ilości bromu do mieszaniny reakcyjnej. Istotne w tej metodzie jest to, żeby podczas reakcji było więcej bromu niż chloru, aby zapobiec chlorowaniu dianu. Po zakończeniu reakcji z mieszaniny poreakcyjnej usuwa się chlorowodór przez działanie gazem inertnym, a wydzielony 2,2'-dwu(3,5-dwubromo-4-hydroksyfenylo)propan oddziela się od ługu macierzystego i przemywa kwasem octowym. Otrzymany opisanym sposobem produkt zawiera najwyżej 3% chloru.

Inna metoda bromowania alkilodwufenoli została podana w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 029 291. Według niej proces wytwarzania dwubromofenoli z alkilodwufenoli prowadzi się przy użyciu 4—4,5 moli bromu na mol alkilodwufenoli, w środowisku wodno-alkoholowym w temperaturze 0—50°C, a alkohol zawiera 1—3 atomów węgla. Reakcja trwa 1—18 godzin.

W opisanych metodach wytwarzania czterobromodianu wydajność reakcji bromowania zależy nie tylko od parametrów reakcji danego sposobu, ale również od jakości dianu, poddanego bromowaniu. Najkorzystniejsze wyniki uzyskuje się oczywiście wówczas, gdy bromowanie poddaje się czysty chemicznie dian. W handlu najczystszy dian, zwany dianem „S”, zawiera 99,8—99,9% 2,2'-dwu(4-hydroksyfenylo)propanu i z tego dianu uzyskuje się najlepszy czterobromodian. Dian techniczny, nie poddawany specjalnym operacjom oczyszczania, za-

wiera 96–99% 2,2'-dwu-(4-hydroksyfenylo)-propanu, można go poddawać bromowaniu, niektórymi metodami, jednak wydajność reakcji jest o wiele niższa, a uzyskany czterobromodan jest zanieczyszczony ubocznymi produktami reakcji.

Istota wynalazku polega na tym, że w sposobie bromowania dianu w środowisku alkoholowo-wodnym ewentualnie w obecności utleniaczy w temperaturze 10–80°C, stosując 4–5 moli bromu zastosowano rozpuszczalnik, zawierający 10–80% zobojętnionego rozpuszczalnika, z którego uprzednio wydzielono czterobromodan, poddając bromowaniu mieszaninę zawierającą co najmniej 82% wagowych 2,2'-dwu-(4-hydroksyfenylo)-propanu, fenol, izomery dianu i inne produkty, powstające w syntezie dianu.

Sposobem według wynalazku reakcję prowadzi się w ten sposób, że mieszaninę, zawierającą co najmniej 82% wagowych 2,2'-dwu-(4-hydroksyfenylo)-propanu, fenol, izomery dianu i inne produkty, powstające w syntezie dianu rozpuszcza się w wodno-alkoholowym roztworze, zawierającym 10–80% wagowych zobojętnionego rozpuszczalnika zawracanego, korzystnie 50–80%, po czym dozuje się 4–5,0 moli bromu na 1 mol dianu w temperaturze 10–80°C w czasie 1/2–5 godzin. Ilość bromu oblicza się w ten sposób, jakby w mieszaninie znajdował się czysty 2,2'-dwu-(4-hydroksyfenylo)-propan. Po zakończeniu reakcji z mieszaniny poreakcyjnej w temperaturze pokojowej oddziela się od rozpuszczalnika krystaliczny czterobromodan. Rozpuszczalnik po zobojętnieniu, na przykład stałym wodorotlenkiem sodu, zawracany jest do reakcji. Krystaliczny produkt po neutralizacji i wysuszeniu zawiera powyżej 92% czterobromodanu. Produkt ten nadaje tworzywom sztucznym i włóknom syntetycznym własności obniżające ich palność. Aby obniżyć zużycie bromu reakcję można prowadzić w obecności utleniacza, jakim może być chlor. W tym przypadku ilość moli chloru wynosi 1:1,3 na 1:1,5 moli bromu, a temperatura reakcji zależy od szybkości odprowadzania ciepła reakcji.

Zastosowanie w sposobie według wynalazku zawracanego zobojętnionego rozpuszczalnika zupełnie nieoczekiwanie wpłynęło na otrzymanie produktu o wysokiej czystości z dużą wydajnością, nawet z produktu, zawierającego tylko 82% 2,2'-dwu-(4-hydroksyfenylo)-propanu. Dzięki temu w sposobie według wynalazku stosować można wszystkie gatunki dianu, uzyskując lepsze wydajności czterobromodanu, niż gdyby poddawać bromowaniu czysty dian bez użycia zawracanego rozpuszczalnika.

W sposobie według wynalazku stosować można również dian regenerowany z odpadów. Zastosowane parametry procesu zapewniają uzyskanie produktu o zawartości czterobromodanu powyżej 92%. Stosowany zawracany rozpuszczalnik nie wymaga specjalnego uzdatniania i nadaje się do następnej syntezy czterobromodanu, po oddzieleniu kryształów czterobromodanu i zobojętnieniu.

Dodatkową zaletą sposobu według wynalazku jest szybka i całkowita krystalizacja czterobromodanu; dowodem tego jest fakt, że w rozpuszczalniku po oddzieleniu wykrysztalizowanego czterobromodanu nie stwierdza się już jego obecności.

Przykład I. W 132 g roztworu, zawierającego 66 g (50%) zobojętnionego stałym NaOH do pH = 6,5 rozpuszczalnika zawracanego, z którego uprzednio wydzielono czterobromodan i 66 g (50%) metanolu, zawierającego 25% wody rozpuszczono 43 g mieszaniny, zawierającej 82% 2,2'-dwu-(4-hydroksyfenylo)-propanu, fenol, izomery dianu oraz inne produkty, powstające w syntezie dianu. Do takiej mieszaniny wdozowano przy ciągłym mieszanii 119,3 g bromu. Ilość bromu została obliczona tak, jakby w mieszaninie znajdował się tylko 2,2'-dwu-(4-hydroksyfenylo)-propan. Stosunek molowy dianu do bromu wynosił 1:4. Brom dozowano w temperaturze 40°C, a po jego wdozowaniu temperaturę mieszaniny utrzymywano na poziomie 65–70°C przez 1 godzinę. W wyniku reakcji wydzielili się krystaliczny czterobromodan, który odfiltrowano w temperaturze otoczenia. Po zneutralizowaniu i wysuszeniu w znany sposób uzyskano 96 g produktu, zawierającego 94% czterobromodanu. Uzyskany produkt stosuje się jako dodatek obniżający palność tworzyw sztucznych i włókien syntetycznych. Filtrat nie zawierał czterobromodanu. Dla porównania wykonano syntezę czterobromodanu w warunkach takich jak opisano w przykładzie powyżej, z tym, że zastosowano czysty 2,2'-dwu-(4-hydroksyfenylo)-propan i czysty rozpuszczalnik. Uzyskano 96 g produktu zawierającego 84% czterobromodanu. Następnie wykonano syntezę czterobromodanu z czystego 2,2'-dwu-(4-hydroksyfenylo)-propanu przy użyciu 50% rozpuszczalnika zawracanego, pochodzącego z opisanej wyżej prób porównawczej. Uzyskano 97 g produktu, zawierającego 95% czystego czterobromodanu.

Przykład II. Reakcję prowadzono zgodnie z przykładem I, stosując jako czynnik bromujący mieszaninę bromu i chloru w proporcji (1:1,5): (1:1,3), utrzymując w trakcie dozowania temperaturę 10–30°C w czasie 5 godzin. Za pomocą gazu inertnego usuwano powstający chlorowodór. Oddzielenie czterobromodanu od ługu macierzystego i następne operacje wykonano tak samo, jak w przykładzie I. Uzyskano 94 g produktu, zawierającego 92% czterobromodanu.

Przykład III. 43 g mieszaniny, zawierającej 90% 2,2'-dwu-(4-hydroksyfenylo)-propanu, fenol, izomery dianu i inne produkty uboczne rozpuszcza się w 132 g rozpuszczalnika zobojętnionego stałym NaOH do pH = 8,5 składającego się z 92,4 g (70%) rozpuszczalnika zawracanego i 39,6 g (30%) metanolu, zawierającego 25% wody. Do takiej mieszaniny wdozowano 151 g bromu (5 moli). Ilość bromu została tak obliczona, jak w przykładzie I. Po wdozowaniu bromu temperaturę reakcji utrzymywano przez 5 godzin na poziomie 40° ± 5°C. Po oddzieleniu produktu i przeprowadzeniu końcowych operacji uzyskano 95 g produktu, zawierającego 94% czterobromodanu.

Przykład IV. Reakcję prowadzi się w warunkach przedstawionych w przykładzie I, stosując jako surowiec mieszaninę, zawierającą 99% 2,2'-dwu-(4-hydroksyfenylo)-propanu. Uzyskany produkt zawiera 95% czterobromodanu.

Przykład V. W 132 g roztworu, zawierającego 13,2 g (10%) zobojętnionego stałym NaOH do pH =

= 6,5 rozpuszczalnika zawracanego, z którego uprzednio wydzielono czterobromodian i 118,8 g (90%) metanolu, zawierającego 50% wody rozpuszczono 43 g mieszaniny, zawierającej 87% 2,2'-dwi-(4-hydroksyfenylo)-propanu, izomery dianu, fenol oraz inne produkty uboczne. Do takiej mieszaniny wdozowano przy ciągłym mieszaniu 119,3 g bromu. Ilość bromu została obliczona tak, jakby w mieszaninie znajdował się tylko dian; tak obliczony stosunek molarowy dianu do bromu wynosił 1 : 4. Po wdozowaniu bromu temperaturę mieszaniny utrzymywano na poziomie $75 \pm 5^\circ\text{C}$ w czasie 1/2 godziny, po czym odfiltrowano produkt, który po zneutralizowaniu i wysuszeniu zawierał 92% czterobromodianu.

Przykład VI. Reakcję prowadzi się w warunkach opisanych w przykładzie IV, stosując rozpuszczalnik, zawierający 80% rozpuszczalnika zawracanego. Uzyskany produkt zawierał 95% czterobromodianu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania czterobromodianu w reakcji bromowania dianu w środowisku alkoholowo-wodnym ewentualnie w obecności utleniaczy, w temperaturze $10-80^\circ\text{C}$, stosując 4—5 moli bromu, **znamienny tym**, że bromowanie prowadzi się w rozpuszczalniku, zawierającym 10—80% zobojętnionego rozpuszczalnika, z którego uprzednio wydzielono czterobromodian, poddając bromowaniu mieszaninę, zawierającą co najmniej 82% wagowych 2,2'-dwi-(4hydroksyfenylo)-propanu, fenol, izomery dianu i inne produkty, powstające w syntezie dianu.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się rozpuszczalnik, zawierający 50—80% zawracanego rozpuszczalnika, zobojętnionego wodorotlenkiem sodu.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako utleniacz stosuje się chlor w proporcji 1 : 1,3 na 1 : 1,5 mola bromu.