

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

100 082

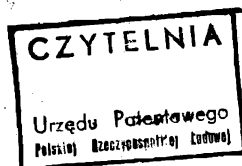
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 21.08.75 (P. 182884)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.03.77

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1979



Int. Cl.² C07C 39/06

Twórcy wynalazku: Józef Kołt, Jerzy Czyż, Maciej Kiedik,
Franciszek Niezborala, Anna Niezgoda, Ryszard Sikociński
Uprawniony z patentu: Zakłady Chemiczne „Blachownia”,
Kędzierzyn (Polska)

Sposób odbarwiania i stabilizacji barwy alkilowanych fenoli oraz dwufenylopropanu

Wstęp. Przedmiotem wynalazku jest sposób odbarwiania i stabilizacji barwy alkilowanych fenoli oraz dwufenylopropanu. W szczególności wynalazek stosuje się do odbarwiania i stabilizacji barwy alkilowanych fenoli zawierających od 4 do 12 atomów węgla w grupie alkilowej, to jest szeregu od butylofenolu do dodecylofenolu, otrzymywanych w reakcji fenoli z olefinami wobec kationitów jako katalizatorów, zwłaszcza silnie kwaśnych sulfonowanych kopolimerów styrenu i dwuwinylobenzenu. Wynalazek stosuje się również do odbarwiania i stabilizacji barwy dwufenylopropanu, otrzymanego w reakcji fenolu z acetonem wobec wyżej wymienionych katalizatorów.

Stan techniki. Ważnym parametrem jakościowym alkilowanych fenoli i dwufenylopropanu jest barwa. Od produktu wysokiej jakości wymagana jest jak najjaśniejsza barwa — na ogół poniżej 100 jednostek w skali Hazena i jej stabilność w czasie długotrwałego przechowywania. Zabarwienie alkilowanych fenoli i dwufenylopropanu przenosi się bowiem na końcowe produkty z nich otrzymywane, pogarszając ich jakość, a nawet dyskwalifikując je dla określonych zastosowań. Barwa produktu może być wynikiem niezbyt dokładnego usunięcia resztek katalizatora przed końcową destylacją i powstawania, w warunkach wysokiej temperatury podczas destylacji, barwnych związków, żywic i produktów rozkładu katalizatora. Prawdopodobną przyczyną powstawania barwy alkilowanych fenoli oraz dwufenylopropanu i dalszego ciemnienia tych produktów w czasie długotrwałego przechowywania w stanie ciekłym może być obecność reaktywnych grup, nienasyconych wiązań i wolnych rodników wchodzących w reakcje prowadzące do powstawania wielkocząsteczkowych związków powodujących zabarwienie produktu. Rodzaj tych reaktywnych grup jest prawdopodobnie zależny od zastosowanego w procesie produkcyjnym katalizatora, co tłumaczy stwierdzony fakt, że niektóre sposoby poprawiania i stabilizacji barwy alkilowanych fenoli i dwufenylopropanu są skuteczne w odniesieniu do tych produktów otrzymanych tylko wobec określonego katalizatora.

Znanych jest wiele sposobów odbarwiania i stabilizacji barwy alkilowanych fenoli i dwufenylopropanu. W zależności od przyczyny powstawania barwy są to sposoby fizyczne, jak filtracja i destylacja próżniowa

w zachowawczych warunkach temperaturowych oraz sposoby chemiczne, polegające na stosowaniu dodatków odbarwiających i stabilizujących barwę i odnoszące się na ogół do określonej metody wytwarzania i określonego katalizatora.

Opisany w patencie Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2752398 sposób odbarwiania zaleca stosowanie dodatku kwasu fosforowego do wyjściowego fenolu. Opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3168578 obejmuje stosowanie dodatku kwasu podfosforowego, podfosforynu sodu lub potasu do wsadowej mieszaniny reakcyjnej zawierającej fenol, czynnik alkilujący i katalizator alkilacji o charakterze nieorganicznym dla uzyskania w efekcie alkilofenolu o poprawionej barwie. Opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3256346 obejmuje stosowanie dodatków fosforynów organicznych do mieszaniny poreakcyjnej w procesie otrzymywania bisfenolu przy użyciu nieorganicznych katalizatorów, po neutralizacji mieszaniny poreakcyjnej. Opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3553272 obejmuje również stosowanie dodatków fosforynów organicznych w odniesieniu do alkilofenoli z tym, że następuje to w końcowej fazie produkcyjnej w warunkach zabezpieczających przed hydrolizą dodawanych związków. Opis patentowy Wielkiej Brytanii nr 1022583 zaleca dla poprawy stabilności barwy bisfenoli wprowadzanie w czasie procesu produkcyjnego bardzo niewielkich dodatków kwasu szczawiowego, cytrynowego, winowego lub ich soli, w ilości od 0,0001 do 0,005% wagowych przed oddestylowaniem fenolu.

Sposoby te nie są jednak skuteczne w odniesieniu do alkiłowanych fenoli oraz dwufenylolopropanu otrzymywanych wobec silnie kwaśnego kationitu typu sulfonowanego kopolimeru styrenu i dwuwinylobenzenu jako katalizatora, gdyż wprowadzone do układu reakcyjnego dodatki zostają pochłonięte przez kationit i obniżają jego aktywność katalityczną. Wprowadzenie zaś dodatków do surowego lub gotowego produktu daje albo bardzo nieznaczną poprawę barwy, albo jej nie poprawia, a nawet w przypadku zastosowania kwasów szczawiowego, winowego, cytrynowego lub ich soli w podwyższonej temperaturze powoduje ciemnienie produktu.

W trakcie badań nad zastosowaniem dodatków odbarwiających do mieszaniny poreakcyjnej lub alkiłowanego fenolu lub dwufenylolopropanu stosunkowo dobry efekt uzyskano w przypadku kwasu podfosforowego lub podfosforynów stwierdzając pewną nieznaczną poprawę barwy, natomiast znaczną poprawę stabilności barwy podczas przechowywania alkiłowanych fenoli w podwyższonych temperaturach i dwufenylolopropanu w stanie stopionym. Zastosowanie w tych przypadkach kwasów dwukarboksylowych, np. kwasu szczawiowego, lub ich soli nie tylko nie dawało żadnej poprawy barwy, ale przy podgrzaniu powodowało wyraźne ciemnienie produktu.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że kompozycja dodatków odbarwiających o odpowiednim składzie, zastosowana w odpowiednich warunkach temperaturowych jest skuteczna w odniesieniu do alkiłowanych fenoli i dwufenylolopropanu otrzymywanych wobec silnie kwaśnych kationitów.

Istota wynalazku. Według wynalazku, sposób odbarwiania i stabilizacji barwy alkiłowanych fenoli otrzymywanych w reakcji fenoli z olefinami wobec silnie kwaśnego kationitu typu sulfonowanego kopolimeru styrenu i dwuwinylobenzenu oraz dwufenylolopropanu, otrzymywanego w reakcji fenolu z acetonem wobec tego samego typu kationitu, przez zastosowanie dodatków odbarwiających i stabilizujących barwę polega na tym, że dwuskładnikową kompozycję odbarwiającą, zawierającą podfosforyn sodu lub potasu albo kwas podfosforowy oraz kwas szczawiowy w stosunku wagowym tych dwu składników od 1 : 5 do 5 : 1, dodaje się do mieszaniny poreakcyjnej po wyprowadzeniu jej ze strefy reakcji lub do alkiłowanego fenolu lub do dwufenylolopropanu, w ilości od 0,01% wag. do 2% wag. w stosunku do mieszaniny poreakcyjnej lub alkiłowanego fenolu lub dwufenylolopropanu, a następnie całość podgrzewa do temperatury powyżej 120°C, najkorzystniej do temperatury od 180°C do 220°C, po czym wydziela się gotowy produkt znanymi sposobami. Stosowanie większej ilości niż 2% wag. powyższej kompozycji odbarwiającej wchodzi także w zakres wynalazku, jest jednak nieuzasadnione, gdyż nie daje dalszej poprawy i stabilizacji barwy.

Poprawę i stabilizację barwy uzyskuje się zarówno w przypadku wprowadzania kompozycji odbarwiającej do półproduktów uzyskiwanych po wyprowadzeniu mieszaniny reakcyjnej ze strefy reakcji, w której stosowano kationit, jako katalizator, jak i surowych produktów zawierających fenol, a także w przypadku gotowych produktów.

Wymienione dodatki odbarwiające pod wpływem ogrzewania częściowo rozkładają się z wydzielaniem lotnych związków, a w odbarwionym produkcie pozostaje osad, który może być wydzielony znanymi sposobami.

Korzystne skutki wynalazku. Zaletą sposobu według wynalazku jest wielokrotnie większy efekt odbarwiania i znaczna poprawa stabilności barwy alkiłowanych fenoli i dwufenylolopropanu, otrzymywanych wobec silnie kwaśnego kationitu typu sulfonowanego kopolimeru styrenu i dwuwinylobenzenu, niż to można było uzyskać stosując znane sposoby odbarwiania.

Przykłady wykonania. Sposób według wynalazku ilustrują następujące przykłady odnoszące się do alkilowanych fenoli i dwufenylolopropanu otrzymanych wobec kationitu „wofatit KPS” jako katalizatora, przy czym przykłady I i VI przedstawiają dla celów porównawczych, proces prowadzony analogicznie jak w pozostałych przykładach ale bez dodatków odbarwiających według wynalazku. Barwa produktów w przykładach określona jest w skali jodowej dla produktów ciemniejszych, nie mieszczących się w zakresie 300 jednostek skali Hazena oraz w skali Hazena dla produktów jaśniejszych nie mieszczących się w skali jodowej. Barwa około 250 jednostek w skali Hazena odpowiada w przybliżeniu 1 jednostce w skali jodowej.

Przykład I. Surowy nonylofenol o składzie: 4,1% wagowych fenolu, 95,9% wagowych nonylofenolu wraz z produktami ubocznymi o barwie w skali jodowej 12 jednostek, przedestylowano pod próżnią 40 mm Hg uzyskując nonylofenol, o barwie 250 jednostek w skali Hazena i zawartość wolnego fenolu 0,25% wagowych. Po 3 tygodniowym przechowywaniu tego produktu w butelce szklanej w nasłonecznionym miejscu, w temperaturze otoczenia, stwierdzono wyraźne ściemnienie produktu. Barwa jego wyniosła 3 jednostki w skali jodowej.

Przykład II. Do surowego nonylofenolu według przykładu I dodano 0,1% wagowych mieszaniny podfosforynu sodu i kwasu szczawowego w stosunku wagowym 1 : 1. Całość podgrzano do temperatury 200°C, po ochłodzeniu zmierzono barwę, która wyniosła 5 jednostek w skali jodowej. Następnie przedestylowano pod próżnią 40 mm Hg uzyskując nonylofenol o barwie 90 jednostek w skali Hazena i zawartość wolnego fenolu 0,18% wagowych.

Przykład III. Do surowego nonylofenolu według przykładu I dodano 1,5% wagowych mieszaniny podfosforynu sodu i kwasu szczawowego w stosunku wagowym 1 : 2. Całość podgrzano do temperatury 220°C i po ochłodzeniu zmierzono barwę, która wyniosła 3 jednostki w skali jodowej. Po przedestylowaniu pod próżnią 40 mm Hg uzyskano nonylofenol o barwie 40 jednostek w skali Hazena, zawartość wolnego fenolu 0,14% wagowych. Produkt ten przechowywano przez 24 godziny w temperaturze 100°C – po tym okresie barwa wynosiła 70 jednostek w skali Hazena. W czasie przechowywania przez 3 tygodnie w nasłonecznionym miejscu w szkle, w temperaturze otoczenia stwierdzono zmianę barwy z 40 do 60 jednostek w skali Hazena.

Przykład IV. Do gotowego nonylofenolu o barwie 250 jednostek Hazena dodano 0,5% wagowych mieszaniny podfosforynu potasu i kwasu szczawowego w stosunku wagowym 2 : 1, całość podgrzano do temperatury 220°C i po odfiltrowaniu osadu ochłodzono i zmierzono barwę – wynosiła ona 120 jednostek w skali Hazena. Produkt ten przechowywano w szklanej butelce w temperaturze otoczenia, w nasłonecznionym miejscu przez 3 tygodnie. Po tym okresie barwa wyniosła 140 jednostek w skali Hazena.

Przykład V. Do gotowego nonylofenolu o barwie 250 jednostek w skali Hazena dodano 0,5% wagowych mieszaniny kwasów podfosforowego i szczawowego w stosunku 1 : 1. Całość podgrzano do temperatury 220°C, ochłodzono i zmierzono barwę – wynosiła ona 130 jednostek w skali Hazena.

Przykład VI. Z adduktu dwufenylolopropanu z fenolem, zawierającego około 35% wagowych fenolu, wydzielono przez oddestylowanie pod próżnią około 50 mm Hg i przedmuchiwanie żywą parą wodną dwufenylolopropan, charakteryzujący się po stopieniu barwą 8 jednostek skali jodowej, a w stanie stałym szaroróżową i zawartością wolnego fenolu około 0,5% wagowych. Po przekrystalizowaniu tego dwufenylolopropanu z wodnego roztworu metanolu uzyskano produkt biały, którego barwa w stanie stopionym wynosiła 300 jednostek w skali Hazena.

Przykład VII. Do adduktu dwufenylolopropanu z fenolem według przykładu VI dodano 0,5% wagowych mieszaniny podfosforynu sodu i kwasu szczawowego w stosunku 1 : 1. Całość podgrzano do 200°C. Następnie z adduktu wydzielono dwufenylolopropan w identycznych warunkach jak w przykładzie VI i otrzymano produkt biały, którego barwa w stanie stopionym wynosiła 280 jednostek w skali Hazena. Po przekrystalizowaniu tego dwufenylolopropanu z wodnego roztworu metanolu w sposób identyczny jak w przykładzie VI uzyskano produkt o barwie w stanie stopionym 150 jednostek w skali Hazena.

Przykład VIII. Do dwufenylolopropanu według przykładu VI o barwie szaroróżowej, a w stanie stopionym, w temperaturze 160°C, wynoszącej 8 jednostek w skali jodowej, dodano 1,5% wagowych podfosforynu sodu i kwasu szczawowego w stosunku wagowym 1 : 2. Całość podgrzano do temperatury 200°C, a następnie oznaczono barwę w temperaturze 160°C – wynosiła ona 4 jednostki w skali jodowej. Następnie dwufenylolopropan ten przekrystalizowano z wodnego roztworu metanolu w warunkach identycznych jak w przykładach VI i VII uzyskując produkt o barwie w stanie stopionym 110 jednostek w skali Hazena.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób odbarwiania i stabilizacji barwy alkilowanych fenoli, otrzymywanych w reakcji fenoli z olefinami wobec silnie kwaśnego kationitu typu sulfonowanego kopolimeru styrenu i dwuwinylobenzenu, oraz dwufenylopropanu, otrzymywanego w reakcji fenolu z acetonem wobec tego samego typu kationitu, przez zastosowanie dodatków odbarwiających i stabilizujących barwę z n a m i e n n y t y m, że dwuskładnikową kompozycję odbarwiającą, zawierającą podfosforyn sodu lub potasu albo kwas podfosforawy oraz kwas szczawiowy w stosunku wagowym tych dwu składników od 1 : 5 do 5 : 1 dodaje się do mieszaniny poreakcyjnej po wyprowadzeniu jej ze strefy reakcji, lub do alkilowanego fenolu lub do dwufenylopropanu, w ilości od 0,01% wag. do 2% wag. w stosunku do mieszaniny poreakcyjnej lub alkilowanego fenolu lub dwufenylopropanu, a następnie całość podgrzewa do temperatury powyżej 120°, najkorzystniej do temperatury od 180°C do 220°C.