



MD 2705 B2 2005.02.28

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) **2705** <sup>(13)</sup> **B2**  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: C 07 C 39/16, 37/68,  
37/70, 37/88

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

| Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi<br>revocată în termen de 6 luni de la data publicării                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (21) Nr. depozit: a 2001 0161<br>(22) Data depozit: 1999.10.05<br><br>(31) Nr.: 198 48 026.1<br>(32) Data: 1998.10.17<br>(33) Țara: DE<br>(41) Data publicării cererii:<br>2001.09.30, BOPI nr. 9/2001                                                                         | (45) Data publicării hotărârii de<br>acordare a brevetului:<br>2005.02.28, BOPI nr. 2/2005<br><br>(85) 2001.04.10<br>(86) PCT/EP99/07358 1999.10.05<br>(87) WO 00/23410, 2000.04.27 |
| (71) Solicitant: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, DE<br>(72) Inventatori: KÜHLING, Steffen, BE; LANZE, Rolf, DE; NEUMANN, Rainer, DE; HEYDENREICH,<br>Frieder, DE; VAN OSSELAER, Tony, DE<br>(73) Titular: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, DE<br>(74) Reprezentant: SIMANENKOVA Tatiana, MD |                                                                                                                                                                                     |

(54) **Procedeu de obținere a bis(4-hidroxiaril)alcanilor din aducții bis(4-hidroxiaril)alcanilor și compușilor hidroxiaromatici**

(57) **Rezumat:**

1

Invenția se referă la un procedeu de obținere a bis(4-hidroxiaril)alcanilor.

Procedeu de obținere a bis(4-hidroxiaril)alcanilor din aducții bis(4-hidroxiaril)alcanilor și compușilor hidroxiaromatici prevede următoarele faze:

a) prin topitura unui aduct al bis(4-hidroxiaril)alcanului și a unui compus hidroxiaromatic la temperatura de 150...230°C se trece un gaz inert, totodată, fluxul de gaz inert elimină compusul hidroxiaromatic din topitură;

2

5

b) compusul hidroxiaromatic se înlătură din fluxul de gaz inert prin condensare;

c) fluxul de gaz inert se purifică, se comprimă și se reintroduce în faza (a).

10

Bis(4-hidroxiaril)alcanii obținuți prin procedeu solicitat se caracterizează printr-un grad minim de colorare, precum și prin puritate înaltă, datorită reducerii conținutului de compuși hidroxiaromatici și de produse de descompunere.

Revendicări: 6

MD 2705 B2 2005.02.28

## MD 2705 B2 2005.02.28

3

### Descriere:

Prezenta invenție se referă la procedeul de obținere a bis(4-hidroxiaril)alcanilor și compușilor hidroxicilici aromatici, care au fost obținuți prin reacția catalitică acidă de schimb a compușilor aromatici hidroxicilici cu cetonele.

5 Este cunoscută sinteza bis(4-hidroxiaril)alcanilor prin reacția catalitică acidă de schimb a compușilor aromatici hidroxicilici cu cetonele, de exemplu din US-A 2 775 620 și EP-A342-758.

De regulă, în calitate de produs intermediar este utilizat aductul bis(4-hidroxiaril) alcanului, iar în calitate de educt - hidroxicompușii aromatici, ulterior aductul fiind eliberat de la hidroxicompușii aromatici prin metoda de distilare. Exemplul principal tehnic semnificativ este obținerea bisfenolului A, în care în faza intermediară este obținut aductul bisfenolului A (BPA) și fenol. După purificare, de exemplu, prin procedeul de cristalizare, acest aduct conține încă în urma catalizei acide urme de acid (circa  $5 \times 10^{-6}$  mol acid/mol BPA). Aceste urme de acid la separarea fenolului de la bisfenolul A conduc la descompunerea parțială a bisfenolului din cauza tratamentului termic și formării unui produs secundar. În urma acestei reacții de dezintegrare se reduce puritatea și se

10 diminuează calitățile de culoare ale bisfenolului. Aceasta, la rândul său, se reflectă negativ asupra calității produselor obținute din bisfenol, cum ar fi rășina epoxidică, poliesterul, polietercarbonatul și policarbonatul, ceea ce condiționează apariția problemelor legate de culoare, transparența insuficientă a obiectelor străvezii pe suprafețele pieselor de formare din aceste produse finale. Probleme similare apar și în procesul obținerii altor bis(4-hidroxiaril)alcani.

20 Separarea hidroxicompușilor aromatici, așa-numita "distilare" din bis(4-hidroxiaril) alcan este cunoscută din literatură și descrisă în exemplul EP-A343349. Aici cu ajutorul vaporilor în coloana cu umplutură la temperatura de 160...200°C și la presiune redusă are loc separarea hidroxicompușului aromatic de la bis(4-hidroxiaril)alcan.

25 Din brevetul US-PS 5,091,159 este cunoscut, de asemenea, că în procesul separării hidroxicompușului aromatic de la bis(4-hidroxiaril)alcan începe reacția de dezintegrare termică.

Cea mai apropiată soluție constă în defenolizarea procesului prin obținerea policarbonatului calitativ [1].

A fost găsit un procedeu, în care este inhibată reacția de dezintegrare în procesul distilării hidroxicompușului aromatic ("monofenolului") din bis(4-hidroxiaril)alcan. La separarea monofenolului de la bis(4-hidroxiaril)alcan cu un gaz inert, după condensarea monofenolului, gazul inert, introdus în proces, este purificat într-atât încât se reduce gradul de descompunere a bis(4-hidroxiaril) alcanului.

30

În procedeul conform invenției, aducții bis(4-hidroxiaril)alcanilor introduși și hidroxicompușii aromatici sunt obținuți prin substituția hidrocompusilor aromatici, care nu se substituie în poziția p și nu conțin substituenți de ordinul doi, cum ar fi ciano-, carboxi- sau grupele nitro, de exemplu fenol, o- și m-crezol, 2,6-dimetilfenol, o-terț-butilfenol, 2-metil-6-terț-butilfenol, o-ciclohexilfenol, o-fenil-fenol, o-izopropil-fenol, 2-metil-6-ciclofenil-fenol, o- și m-clorfenol, 2,3,6-trimetilfenol, preferabil fenol, o- și m-crezol, 2,6-dimetilfenol, o-terț-butilfenol și o-fenil-fenol, cel mai preferabil fenol și cetone cu cel puțin o grupă alifatică în funcție de carbonil, de exemplu acetona, metiletiletetonă, metilpropilcetonă, metilizopropilcetonă, dietilcetonă, acetofenonă, ciclohexanonă, ciclopentanonă, metil-, dimetil și trimetilciclohexanonele, care pot conține grupele metil, de exemplu 3,3-dimetil-5-metilciclohexanona (hidroizoforon), preferabil acetona, acetofenona, ciclohexanona și grupele metilice ale acestora dotate cu omologi: în special preferabilă este acetona. În calitate de educt este utilizat aductul bisfenolului A și fenolul.

40

45 Obiectul invenției reprezintă procedeul de obținere a bis(4-hidroxiaril)alcanilor din aducții bis(4-hidroxiaril)alcanilor și hidroxicompușilor aromatici, în care:

a) prin topitura aductului din bis(4-hidroxiaril)alcan și hidroxicompușul aromatic la temperatura 150...230°C se trece un gaz inert, totodată fluxul de gaz inert înlătură hidroxicompușul aromatic din topitură,

50 b) hidroxicompușul aromatic se înlătură din fluxul gazului inert prin condensare,

c) fluxul de gaz inert se purifică, se comprimă și se introduce repetat în procesul a).

Separarea monofenolilor din bis(4-hidroxiaril)alcan din topitura aductului din bis(4-hidroxiaril)alcan și hidroxicompușul aromatic se realizează la temperatura 150...230°C, preferabil la temperatura 170...210°C, la care monofenolul este evacuat prin introducerea gazului inert (de exemplu azot). Raportul gazului la cantitatea aductului constituie preferabil circa 10...1000 m<sup>3</sup> pe o tonă de aduct.

55

Procesul de distilare poate fi simplificat prin reducerea presiunii în agregat pentru separarea monofenolului, dar preferabil are loc la presiune normală. Distilarea monofenolului cu gaz inert este realizată în dispozitive cunoscute, de exemplu într-o coloană închisă de tip echicurent cu umplutură.

## MD 2705 B2 2005.02.28

4

Monofenolul se elimină din sistemul de circulație a gazului inert, de exemplu, prin procedeul de condensare în schimbătorul de căldură.

Purificarea gazului inert, care circulă în sistem, poate fi realizată prin trecerea lui printr-un adsorbant din straturi solide (cărbune activat, ceolit etc.) sau prin spălare intensivă. Astfel de spălare  
5 poate avea loc de exemplu în scrubber. Unul din procedee reprezintă comprimarea gazului inert, care  
circulă în flux, în compresor, unde mediul de spălare este lichidul de etanșare. În calitate de mediu  
de spălare este utilizată o soluție apoasă slab alcalină. pH-ul soluției apoase utilizate este 7...12,  
preferabil 7,5...11, cel mai preferabil 8...10. Pentru obținerea unei astfel de soluții apoase pot fi  
10 utilizate orice substanțe, care acționează ca baze, preferabil hidroxizi alcalini sau alcalino-  
pământoși. Este de dorit, ca până la și după spălare să fie controlat pH-ul pentru a preveni  
supradozarea sau dozarea insuficientă la purificarea gazului inert. Fluxul gazului inert poate fi  
spălat repetat. Totodată pH-ul mediului de spălat este neutru.

Bis(4-hidroxiaril)alcanii, obținuți prin procedeul conform invenției, diferă prin gradul de  
culoare minim, precum și prin gradul înalt de puritate, în particular, prin conținutul redus al  
15 hidroxicompușilor aromatici (<100 ppm, preferabil <50 ppm) și produselor de dezintegrare (de  
exemplu al izoprofenilfenolului, dimerilor izoprofenilfenolului).

Din bis(4-hidroxiaril)alcani, obținuți prin procedeul conform invenției, se pot obține astfel de  
polimeri cum ar fi policarbonații slab colorați sau epoxizii.

### *Exemple*

#### *Exemplul 1*

În desorber se introduce 1 t/oră de amestec topit de BPA fenol (60/40% mas.). Se introduc în  
absorber în mod continuu 225 m<sup>3</sup> azot pe oră (flux circulant). Fenolul se elimină cu ajutorul  
azotului și se condensează în schimbătorul de căldură. Apoi azotul se avansează în compresor,  
25 lichidul de etanșare al căruia cu o soluție foarte diluată de NaOH (pH=10) se comprimă și se  
avansează în scrubber, care conține apa - VE. Azotul tratat în așa mod iarăși se introduce în desorber  
pentru distilarea fenolului. În consecință se obține topitura BPA de o nuanță deschisă cu indicele de  
culoare a topiturii 8, Hazen (unități de turbureală) cu un conținut mic de fenol (40 ppm).

#### *Exemplu comparativ 1*

Ca și în exemplul 1, dar azotul nu este supus spălării. Se obține topitura BPA cu indicele de  
culoare 17 Hazen. Numărul fenolic constituie 90 ppm, ceea ce indică descompunerea.

#### *Exemplu comparativ 2*

Ca și în exemplul 1, dar pentru spălarea azotului este utilizată o soluție neutră de apă VE  
(pH=6,9). În acest caz se obține topitura BPA cu indicele de culoare 14 Hazen. Numărul fenolic  
constituie 75 ppm, ceea ce totuși indică descompunerea.

#### *Exemplu comparativ 3*

Ca și în exemplul 1, dar pentru spălarea azotului este utilizată o soluție lichefiată de NaOH  
(pH=13). Topitura BPA este obținută cu indicele de culoare 12 Hazen. Numărul fenolic constituie  
35 60 ppm, ceea ce încă indică descompunerea.

40

## MD 2705 B2 2005.02.28

5

### (57) Revendicări:

1. Procedeu de obținere a bis(4-hidroxiaril)alcanilor din aducții bis(4-hidroxiaril)alcanilor și compușilor hidroxiaromatici, care prevede următoarele faze:
- 5 a) prin topitura unui aduct al bis(4-hidroxiaril)alcanului și a unui compus hidroxiaromatic la temperatura de 150...230°C se trece un gaz inert, totodată, fluxul de gaz inert elimină compusul hidroxiaromatic din topitură;
- b) compusul hidroxiaromatic se înlătură din fluxul de gaz inert prin condensare;
- c) fluxul de gaz inert se purifică, se comprimă și se reintroduce în faza a).
- 10 2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** purificarea fluxului de gaz inert se realizează prin spălarea într-un mediu apos cu pH în limitele 7...12.
3. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** lichidul de etanșare pentru compresorul care comprimă gazul inert este utilizat în calitate de mediu de spălare.
- 15 4. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** fluxul de gaz inert, după spălarea alcalină și înainte de reintroducerea în faza a), este supus unei spălări repetate într-un mediu apos cu pH neutru.
5. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** purificarea gazului inert este realizată prin trecerea acestuia printr-un strat fixat de adsorbant.
- 20 6. Procedeu conform revendicării 5, **caracterizat prin aceea că** în calitate de adsorbant este utilizat cărbune activat sau zeolit.

25

### (56) Referințe bibliografice:

1. US 5 629 457 A 1997.05.13

Director-adjunct  
Departament Invenții:

JOVMIR Tudor

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

CANȚER Svetlana

## RAPORT DE DOCUMENTARE

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (21) Nr. depozit: a 2001 0161                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                | (85) Data fazei naționale PCT: 2001.04.10                                                                                                                                                                                                                                    |
| (22) Data depozit: 1999.10.05                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                | (86) Cerere internațională PCT: PCT/EP99/07358 1999.10.05                                                                                                                                                                                                                    |
| Prioritatea invocată :<br>(31) nr.: 198 48 026.1                      (32) data : 1998.10.17                      (33) țara : DE<br>(51) <sup>7</sup> : C 07 C 39/16, 37/68, 37/70, 37/88<br>Alți indici de clasificare:<br>(54) <b>Titlul : Procedeu de obtinere a bis(4-hidroxiaril)alcanilor din aductii bis(4-hidroxiaril)alcanilor si compusilor hidroxiaromatici</b><br>(71) Solicitantul : <b>BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, DE</b><br>Termeni caracteristici :<br>a) limba română: <b>Procedeu de obtinere a bis(4-hidroxiaril)alcanilor din aductii bis(4-hidroxiaril)alcanilor si compusilor hidroxiaromatici</b><br>b) limba engleză: Method for the production of bis(4-hidroxyaryl)alkanes |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| I. Minimul de documente consultate ( sistemul clasificării și indici de clasificare Int. Cl. - 7)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Int. Cl. <sup>7</sup> C 07 C 39/16, 37/68, 37/70, 37/88<br>MD 1994-2001 baza de date<br>EA 1995-2001 buletine oficiale<br>SU 1970-2001 certificat de autor                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| II. Literatura tehnico-științifică consultată adăugător la minim de documentație (autori, titluri, editura, țara și data publicării)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| III. Baze de date electronice consultate (denumirea BD și termen de documentare)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| BD FIBS(RU)<br>Oficial European de Brevete (ep. espacenet. com)<br>SUA ( <a href="http://www.uspto.gov">www.uspto.gov</a> )<br>Romania ( <a href="http://www.osim.ro">www.osim.ro</a> )<br>CD-rom (Rusia, SUA)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| IV. Documente considerate ca relevante                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Categoria*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente | Numărul revendicării vizate                                                                                                                                                                                                                                                  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | US 5 629 457 1997.05.13                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| <input type="checkbox"/> Documentele următoare sunt indicate în rubrica IV                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                | <input type="checkbox"/> Informația referitoare la brevete paralele se anexează                                                                                                                                                                                              |
| * categoriile speciale ale documentelor consultate:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                | P - document publicat înainte de data depozit, dar după data priorității invocate                                                                                                                                                                                            |
| A - document care definește stadiul anterior general                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                | T - document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria pe care se bazează invenția                                                    |
| E - document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                | X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat de unul singur                                                                                                           |
| L - document care poate pune în discuție data priorității invocate sau poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres ( se va indica motivul)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                | Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate |
| O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă divulgare                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                | & - document care face parte din aceeași familie de documente                                                                                                                                                                                                                |
| Data finalizării documentării                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                | 2004.07.16                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Examinatorul                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                | EGOROVA Tamara                                                                                                                                                                                                                                                               |