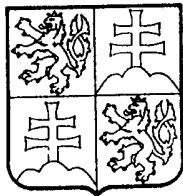


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 00307-91.B

(13) A3

5(51) C 07 C 39/16

(22) 08.02.91

(32) 09.02.90

(31) 90/478072

(33) US

(40) 15.09.91

(71) HOECHST CELANESE CORPORATION, North Somerville, New Jersey, US

(72) Strutz Heinz, Frankfurt/M, DE
Mueller Werner H., Corpus Christi, Texas, US

(54) Způsob čištění 1,1,1-tris (4'-hydroxyfenyl)
ethanu

(57) Způsob čištění 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu promýváním surové směsi obsahující tuto uvedenou látku a znečišťující látky nasyceným roztokem 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu ve vodě a methanolu, přičemž následuje oddělení takto získané promyté surové směsi od tohoto proudu a rozpustění této surové promyté směsi v methanolu a dále přidání vody a borohydridu sodného k této rozpustěné promyté surové směsi za vzniku sraženiny 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu. Tato sraženina se potom odfiltruje, čímž se získá výsledný vyčištěný 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethan a filtrát. Podle dalšího provedení postupu podle vynálezu se používá vzájemně se opakujících mezistupňů, při kterých se promývá přídatný podíl surové směsi filtrátem z předchozího čištění.

- 1 -

PRIL	UŘAD PRO VYNA A OBLI	08. II. 91	006233	čj.
------	----------------------------	------------	--------	-----

Způsob čištění 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu, pro který se používá všeobecně zkratka THPE, a konkrétně způsobu čištění tohoto 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu.

Dosavadní stav techniky

Pokud se týče dosavadního stavu techniky, potom je všeobecně známo, že 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethan je možno vyrobit reakcí 4-hydroxyacetofenonu s fenolem. Obvykle se tato reakce provádí takovým způsobem, že tento fenol slouží rovněž jako rozpouštědlo pro uvedenou reakční směs. Tato výše uvedená reakce se provádí za kyselých katalytických podmínek, jako je například použití kokatalytického systému sestávajícího z kyseliny chlorovodíkové a kyseliny beta-merkaptopropionové. Nevýhoda této reakce spočívá v tom, že výtěžek je relativně malý, jako například výtěžek pohybující se v rozmezí od asi 70 do 80 %, přičemž takto vyrobený produkt nadto obsahuje značné množství znečišťujících látek. Mezi tyto znečišťující látky je možno zařadit iso-THPE (to znamená iso-1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethan), což je směs ortho-tris(hydroxyfenyl)ethanového a para-tris(hydroxyfenyl)ethanového isomeru, 1,1-bis(hydroxyfenyl)ethanových isomerů, fenolu, 4-hydroxyacetofenonu, chloridů a rovněž tak je možno zařadit mezi tyto znečišťující látky neidentifikovatelné barevné látky a lehké a těžké koncové produkty této reakce. Přestože je čistý 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethan, neboli THPE, barvy bílé, představuje reakční produkt připravený shora

uvedeným postupem červenavě-hnědou směs čistého a znečištěného produktu. Tento výše uvedený 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethan (THPE) se používá jako tužidlo pro epoxidy a jako zesíťovací činidlo pro polykarbonáty. Jestliže se ale používá pro tyto uvedené účely, potom musí být barva tohoto produktu jako takového bílá.

Podstata vynálezu

Cílem postupu podle uvedeného vynálezu je odstranit výše uvedené nedostatky postupů podle dosavadního stavu techniky. Podstata tohoto způsobu čištění 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu, při kterém se vychází ze v podstatě pevné surové směsi, která obsahuje 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethan a znečišťující látky, které pocházejí z katalytické výroby 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu ze 4-hydroxyacetonu a fenolu, podle uvedeného vynálezu spočívá v tom, že zahrnuje následující stupně :

- a) promývání výše uvedené surové směsi nasyceným roztokem 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu v roztoku, který obsahuje asi 60 % hmotnostních až asi 75 % hmotnostních vody a asi 25 % hmotnostních až asi 40 % hmotnostních methanolu,
- b) oddělení takto získané promyté surové směsi od takto vzniklého promývaného materiálu odváděného z předchozího stupně a rozpuštění uvedené promyté surové směsi v methanolu,
- c) přidání dostatečného množství vody a borohydridu sodného k uvedenému promytému surovému produktu, přičemž vznikne sraženina 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu,
- d) odfiltrování takto vzniklé sraženiny, přičemž se získá vyčištěný 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethan a filtrát,
- e) opláchnutí takto získané výsledné zfiltrované sraženiny 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu roztokem obsahujícím dostatečné množství methanolu a vody, který případně obsahuje 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethan v množství až do

bodů nasycení, přičemž toto oplachování se provádí po dostatečně dlouhý časový interval za účelem odstranění v podstatě veškerého podílu barevných znečišťujících látek z uvedené sraženiny.

Uvedený vynález rovněž zahrnuje ve svém rozsahu způsob vzájemně mezistupňově působícího čištění 1,1,1-tris-(4'-hydroxyfenyl)ethanu, při kterém se vychází ze v podstatě pevné surové směsi obsahující 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)-ethan a znečišťující látky, které pocházejí z katalytické výroby tohoto 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu ze 4-hydroxyacetofenonu a fenolu, přičemž podstata tohoto postupu spočívá v tom, že zahrnuje následující stupně :

a) promývání výše uvedené surové směsi nasyceným roztokem 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu v roztoku, který obsahuje asi 60 % hmotnostních až asi 75 % hmotnostních vody a asi 25 % hmotnostních až asi 40 % hmotnostních methanolu,

b) oddělení takto získané promyté surové směsi od takto získaného promývaného materiálu odváděného z předchozího stupně a rozpuštění uvedené promyté surové směsi v methanolu,

c) přidání dostatečného množství vody a borohydridu sodného k uvedenému promytému surovému produktu, přičemž vznikne sraženina 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu,

d) odfiltrování takto vzniklé sraženiny, přičemž se získá vyčištěný 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethan a filtrát ,

e) opláchnutí takto získané výsledné zfiltrované sraženiny 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu roztokem obsahujícím dostatečné množství methanolu a vody, který případně obsahuje 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethan v množství až do bodu nasycení, přičemž toto oplachování se provádí po dostatečně dlouhý časový interval za účelem odstranění v podstatě veškerého podílu barevných znečišťujících látek z uvedené sraženiny,

f) promývání dalšího podílu surové směsi filtrátem odváděným z výše uvedeného stupně d), který je případně spojen s kapalným proudem z oplachování ze stupně e) ,

g) oddělování takto získaného promytého surového produktu od takto vzniklého promývaného materiálu odváděného z předchozího stupně a rozpuštění uvedené promyté surové směsi v methanolu,

h) přidání dostatečného množství vody a borohydridu sodného k uvedené rozpuštěné, promyté přídatné surové směsi, přičemž se získá další podíl sraženiny 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu,

i) zfiltrování takto získaného dalšího podílu sraženiny, přičemž se získá podíl vyčištěného 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu a další podíl filtrátu, a

j) opláchnutí takto získané výsledné sraženiny 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu roztokem obsahujícím dostatečné množství methanolu a vodu, který případně obsahuje 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethan v množství až do bodu nasycení, přičemž toto oplachování se provádí po dostatečně dlouhý časový interval za účelem odstranění v podstatě veškerého podílu barevných znečišťujících látek z uvedené sraženiny.

Tento postup podle uvedeného vynálezu může rovněž zahrnovat provedení, při kterém se opakují postupy podle stupňů f) až h) přinejmenším jednou, přičemž filtrát získaný při provádění stupně i) se případně spojí s oplachovým vypouštěným proudem ze stupně j) a takto spojený proud se použije v promývacím stupni f)

Podle ještě dalšího provedení postupu podle uvedeného vynálezu se ještě před provedením stupně a), který je specifikován výše, a/nebo mezi stupni e) a f) obsah fenolu v surové zpracovávané směsi upraví na množství pohybující se v rozmezí od asi 1 % hmotnostního do asi 30 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost surové směsi.

Jak již bylo výše uvedeno, postup výroby 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu se provádí tak, že se do reakce uvádí 4-hydroxyacetofenon s fenolem, přičemž tento fenol se používá jednak jako doplňkové rozpouštědlo a jednak jako reakční složka. Tato reakce probíhá za katalytických podmínek, přičemž ve výhodném provedení postupu této výroby se jako kokatalyzátoru používá kyselina chlorovodíková a kyselina beta-merkaptopropionová. Takto získaný reakční produkt obsahuje značné množství znečišťujících látek, které je možno odstranit postupem podle uvedeného vynálezu. Takto získaná znečištěná, v podstatě pevná surová směs obsahuje 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethan (to znamená THPE), zbytkové množství 4-hydroxyacetofenonu, fenol, chloridy, THPE isomery, bis-(hydroxyfenyl)ethenové isomery, barevné látky a ostatní neidentifikovatelné částice, které je nutno z této směsi odstranit.

V prvním stupni tohoto čistícího procesu se promývá takto získaná surová směs nasyceným roztokem 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu v roztoku tvořeném asi 60 % hmotnostními až asi 75 % hmotnostními vody a asi 25 % hmotnostními až asi 40 % hmotnostními methanolu. Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu se toto promývání provádí v několika promývacích stupních. Při provádění postupu podle uvedeného vynálezu bylo zjištěno, že při použití nasyceného roztoku 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu (neboli THPE) se ztráty tohoto THPE ze surové směsi podstatně sníží. Před promýváním tato surová směs v obvyklém provedení obsahuje asi 15 % hmotnostních až asi 30 % hmotnostních zbytkového fenolu. Vzhledem k tomu, že fenol představuje dobré rozpouštědlo pro 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethan je vhodné snížit obsah fenolu v tomto surovém produktu ještě před promýváním, t. zn. ještě před provedením prvního promývacího stupně, což je možno provést jednoduchým vakuovým odsáním tohoto fenolu. Ovšem na druhé straně bylo při provádění postupu podle vynálezu

zjištěno, že jestliže se odsaje příliš velké množství fenolu, potom se nedosáhne dostatečné čistoty konečného produktu, i přesto, že množství regenerovaného 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu je dobré. Ztráty 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu během provádění promývacího stupně jsou v zásadě způsobeny přítomností fenolu, a k těmto ztrátám dochází i přesto, že se pro promývání používá nasyceného roztoku 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu. Obsah fenolu v surovém materiálu určeném k promývání v prvním stupni je možno kontrolovat odsáváním fenolu ze surové směsi před prováděním promývacího stupně nebo použitím proudu horkého dusíku, který se vede touto surovou směsí, čímž se dosáhne toho, že se fenol, který představuje nejtěžavější složku tohoto systému, odstraňuje z tohoto systému. Všeobecně je možno uvést, že cílem tohoto opatření je získat 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethan o čistotě větší než 99,5 % nebo ještě větší, přičemž míra bělosti (podle APHA) by měla být 200 nebo menší, ve výhodném provedení podle vynálezu 150 nebo menší. K tomu, aby bylo možno dosáhnout tohoto cíle postupu podle vynálezu je třeba aby obsah fenolu v tomto surovém zpracovávaném materiálu na bázi 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu byl upraven na hodnotu v rozmezí od přinejmenším asi 1,0 % hmotnostního do asi 30,0 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost surového zpracovávaného materiálu. Ještě výhodnější je upravit tento obsah surového fenolu ve výchozím zpracovávaném materiálu na asi 4,0 % hmotnostní až asi 10 % hmotnostních, přičemž nejvýhodnější obsah fenolu v surovém zpracovávaném materiálu na bázi 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu se pohybuje v rozmezí od asi 4,5 % hmotnostních do asi 7,5 % hmotnostních. V případě nejvýhodnějšího provedení postupu podle uvedeného vynálezu je obsah fenolu ve výchozím surovém zpracovávaném materiálu asi 5,0 % hmotnostních. Vzhledem k výše uvedenému se podle nejvýhodnějšího provedení postupu podle vynálezu nejprve upraví obsah fenolu ve zpracovávaném surovém materiálu na bázi 1,1,1-tris(4'-

hydroxyfenyl)ethanu na tyto výše uvedené hodnoty ještě předtím než se provede první promývací stupeň.

Potom, po provedení tohoto promývacího stupně, se oddělí surová promytá směs od takto vzniklé promyté suroviny odváděné z prvního promývacího stupně. Toto je možno jednoduše provést například tak, že se promývání surové výchozí látky provádí na filtračním materiálu za míchání, přičemž potom se ponechá tato směs zfiltrovat a filtrát se odvede. Takto získaná pevná, promytá surová směs se potom rozpustí v dostatečném množství methanolu, aby bylo zajištěno rozpuštění tohoto materiálu.

Po provedení výše uvedeného stupně se potom přidá dostatečné množství vody a borohydridu sodného za účelem zredukování této výše uvedené rozpuštěné, promyté surové směsi a za účelem vytvoření sraženiny 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)-ethanu. Tento borohydrid sodný rovněž účinkuje jako činidlo pro úpravu hodnoty pH během provádění rekrystalizačního procesu. Ve výhodném provedení postupu podle uvedeného vynálezu je množství tohoto borohydridu sodného v rozmezí od asi 0,0003 % hmotnostních do asi 0,3 % hmotnostních, přičemž ještě výhodněji se množství tohoto přidávaného borohydridu sodného pohybuje v rozmezí od asi 0,003 % do asi 0,07 % hmotnostních a nejvýhodněji je toto přidávané množství borohydridu sodného v rozmezí od asi 0,1 % hmotnostního do asi 0,03 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost methanolu a vody. Jestliže se použije postupu, při kterém se sníží obsah fenolu ve zpracovávané surové směsi před samotným promýváním, potom je výhodné přidávat borohydrid sodný k methanolickému roztoku THPE-roztoku (t. zn. k roztoku 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu). Po promýchání této směsi se k methanolickému THPE-roztoku (roztok 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu) přidá uhlík ve formě aktivního uhlí, přičemž tato směs se potom zfiltruje ještě před přidáním dalšího podílu borohydridu sodného a vody.

Toto provedení je nejvýhodnější v případech, kdy byl obsah fenolu snížen na asi 15 % hmotnostních v předběžně promyté surové směsi nebo na množství ještě menší. Ve výhodném provedení postupu podle vynálezu je množství přidávaného aktivního uhlí, neboli uhlíku, v rozmezí od asi 0,001 % hmotnostních do asi 1,0 % hmotnostního, přičemž podle ještě výhodnějšího provedení je množství tohoto přidávaného uhlíku v rozmezí od asi 0,01 % hmotnostního do asi 0,8 % hmotnostního, a v nejvýhodnějším provedení postupu podle vynálezu je toto množství v rozmezí od asi 0,05 % hmotnostních do asi 0,3 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost methanolu.

V dalším stupni postupu podle uvedeného vynálezu se takto získaná sraženina zfiltruje, přičemž se získá vyčištěný rekrytalovaný 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethan a filtrát. V dalším stupni postupu podle uvedeného vynálezu se provádí oplachování takto získané výsledné sraženiny 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu roztokem obsahujícím v dostatečném množství methanol a vodu, přičemž tento roztok případně obsahuje i 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethan v množství až do bodu nasycení, přičemž toto oplachování se provádí po dostatečně dlouhý časový interval za účelem odstranění v podstatě veškerého množství barevných znečišťujících látek z této sraženiny. Tato oplachovací směs ve výhodném provedení postupu podle vynálezu obsahuje vodu a methanol v poměru v rozmezí od asi 2 : 1 do asi 6 : 1, přičemž se jedná o hmotnostní poměr. Rovněž je možno v tomto stupni provést případně tak zvané stabilizační oplachování za pomoci vodného roztoku dithionátu sodného. V obvyklém provedení se koncentrace tohoto dithionátu sodného ve vodném roztoku pohybuje v rozmezí od asi 0,01 % hmotnostních do asi 1,0 % hmotnostního, přičemž ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu se tato koncentrace pohybuje v rozmezí od asi 0,05 % hmotnostních do asi 0,5 % hmotnostního. Nakonec se takto získaný opláchnutý produkt usuší.

Podle dalšího provedení postupu podle uvedeného vynálezu, tvořícího podstatný znak uvedeného vynálezu, bylo zcela neočekávaně zjištěno, že je možno takto získaný zbyvený konečný filtrát použít jako promývací roztok pro provedení promývacího stupně, ve kterém se jako vstupní suroviny použije další vsázky surové výchozí směsi. Podle uvedeného vynálezu bylo zjištěno, že i když tento filtrát obsahuje borohydrid sodný a odstraněné barevné látky a ostatní znečišťující složky kromě vody, methanolu a THPE (t. zn. 1,1,1-tris-(4'-hydroxyfenyl)ethanu), tyto látky se v podstatě odstraní s odváděným proudem z promývacího stupně. Jestliže má tento filtrát růžové zabarvení, potom je možno zpracovat tento filtrát dithionátem sodným, čímž se jeho zabarvení změní na světle žlutou barvu, a tento filtrát je možno potom použít k promývání dalšího podílu vstupní surové směsi. V tomto případě je vhodné množství asi 0,1 procenta hmotnostního nasyceného vodného roztoku dithionátu sodného. Z výše uvedeného je patrné, že v celkovém procesu podle uvedeného vynálezu slouží tento filtrát ke dvěma účelům a tím je možno významně snížit množství kapalin, které je nutno jinak recyklovat nebo jinak zpracovávat před konečným odváděním.

Příklady provedení vynálezu

V následujících příkladech je ilustrován postup podle uvedeného vynálezu detailněji, přičemž tyto příklady slouží pouze k ilustrování tohoto postupu podle vynálezu a nijak neomezují rozsah tohoto vynálezu.

P ř í k l a d y 1 - 5

Postup čištění surového 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu

bez předchozího odstraňování fenolu.

Promývání surového 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu :

Při provádění postupu podle tohoto provedení byl pod atmosférou dusíku (ochranný prostor) promýván surový 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethan, t. zn. THPE, v rukávovém filtru filtrátem z předchozí rekrystalizace poté, co byl upraven obsah vody. Předtím, než byl filtrát z tohoto promývání odsát, byla suspenze na filtru intenzivně promíchávána. Poslední podíl filtrátu z tohoto promývání vykazoval pouze mírně růžovou barvu. Takto získaný zbytek byl potom sušen po dobu přes noc při teplotě 40 °C/16,625 kPa, přičemž při tomto provedení byl získán produkt žlutohnědé barvy až světle oranžového zabarvení. Výsledky postupů podle těchto příkladů jsou uvedeny v následující tabulce č. 1.

P ř í k l a d y 6 - 11

Postup rekrystalizace promytého 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)-ethanu.

Podle tohoto provedení byl pod atmosférou dusíku (ochranný kryt) promytý surový 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)-ethan rozpuštěn v methanolu, přičemž vznikl roztok tmavě-žlutého zabarvení. Potom byl přidán borohydrid sodný, přičemž zabarvení roztoku se změnilo tak, že nejdříve byl roztok bezbarvý a potom se zabarvení změnilo na světle oranžovo-žluté. Tento roztok byl potom promícháván po dobu 0,5 hodiny a potom byl přidán vodný roztok obsahující borohydrid sodný NaBH_4 (mírné uvolňování plynu), přičemž toto přidávání bylo prováděno během jedné hodiny za míchání. Takto získaná suspenze byla potom zfiltrována, přičemž získaný zbytek byl promyt dvakrát směsí nasyceného vodného roztoku 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu a methanolu (v poměru 5,1 : 1) a

potom byl takto získaný produkt sušen po dobu přes noc (při teplotě 40 °C/16,625 kPa), čímž byl získán vyčištěný 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethan. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce č. II .

P ř í k l a d y 12 - 17

Postup čištění surového 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu s nízkým obsahem fenolu.

Odstraňování fenolu ze surového 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)-ethanu :

Při provádění postupu podle tohoto provedení byl surový 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethan uložen na filtrační materiál ve filtrační nálevce (průměr 3,81 centimetru a výška 12,7 centimetru), přičemž tato nálevka byla připojena na na spodním konci na mikroventil pro přívod dusíku a na horní konci byla tato nálevka připojena k zásobní nádrži. Potom byla tato nálevka, včetně spojovacího kusu vedoucího k zásobní nádrži, zahřívána na teplotu 55 °C, přičemž samotná zásobní nádoba byla ochlazována na lázni tvořené suchým ledem a acetonem. Potom bylo vytvořeno vakuum v rozsahu 3,99 kPa až 4,655 kPa pomocí vysocevýkonného vakuového čerpadla připojeného na zásobní nádrž a potom byl kontrolován slabý dusíkový proud procházející dnem uvedené filtrační nálevky a koláčem na filtru vytvořeným 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanem. Po asi 5 hodinách provádění tohoto postupu již nebyla pozorována žádná sublimace dalšího fenolu. Takto vzniklý filtrační koláč, jehož zabarvení se po tomto zpracovávání jevílo světlejší, byl potom ochlazen na teplotu místnosti pod atmosférou dusíku a potom byl tento materiál převeden do rukávového filtru za účelem promývání filtrátem. Získané výsledky jsou uvedeny přehledně v následující tabulce č. III .

P ř í k l a d y 18 - 28

Promývání surového 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu se sníženým obsahem fenolu filtrátem :

Podle tohoto provedení byl surový 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethan pod atmosférou dusíku (ochranný kryt) intenzivně promícháván s fenolem za účelem zvýšení obsahu fenolu. Tyto směs byla potom promývána po částech ve filtrační nálevce filtrátem z předchozí rekrytalizace (obsah vody po úpravě : viz tabulka č. IV) . Před promýváním byl filtrát odsát a suspenze byla intenzivně promíchávána. Poslední podíl filtrátu vykazoval pouze slabé růžové zabarvení . Takto získaný filtrační koláč byl potom sušen po dobu přes noc při teplotě 40 °C/16,625 kPa , čímž byl získán žlutohnědě až slabě růžově zbarvený produkt. Filtrát získaný z tohoto jednostupňového rekrytalizačního postupu je možno zejména výhodně využít jestliže se předběžně zpracuje dithionátem sodným (v množství asi 0,7 mililitru nasyceného vodného roztoku na 619 gramů filtrátu) ke změně zabarvení tohoto filtrátu z růžové barvy na světle žlutou. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce č. IV .

P ř í k l a d y 29 - 34

Jednostupňová rekrytalizace surového 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu s nízkým obsahem fenolu:

Podle tohoto provedení byl pod atmosférou dusíku (ochranný kryt) promytý surový 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)-ethan rozpuštěn ve 37,2 gramu methanolu, přičemž byl získán roztok zeleně-jantarové barvy. Po přípravku 20 miligramů boro-hydridu sodného se zabarvení tohoto roztoku změnilo na oranžovo-jantarové, přičemž tento roztok byl promícháván po dobu 30 minut a potom byl zpracován 100 miligramy uhlíku, přičemž toto zpraco-

vávání probíhalo po dobu 1 hodiny. Použitý uhlík byl potom odfiltrován za použití Celitu jako filtračního prostředku. Takto získaný uhlík/Celitový koláč byl potom opláchnut 31,7 gramy methanolu. Takto získané spojené filtráty byly potom zpracovány dalším podílem 9 miligramů borohydridu sodného NaBH_4 a směs byla promíchávána po dobu 15 minut. Nakonec bylo přidáno během intervalu 1 hodiny 140 ~~mg~~ gramů vody obsahující 12 miligramů borohydridu sodného NaBH_4 (mírný vývoj plynu). Tato suspenze byla potom zfiltrována a zbytek byl promyt dvakrát směsí nasyceného vodného roztoku 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu a methanolu v poměru 5,1 : 1 v celkovém množství 85,4 gramu a potom byl tento produkt sušen po dobu přes noc při teplotě $40^\circ\text{C}/16,625\text{ kPa}$, za vzniku vyčištěného 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu. Získané výsledky podle tohoto provedení jsou přehledně uvedeny v tabulce č. V.

T a b u l k a I

Promývání surového 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu

Příklad	W (g)	1-THPE (hmot. %)	2-fenol (hmot. %)	3-H ₂ O (hmot. %)	4-F/THPE (%)	5-THPE (%)	6-THPE (hmot.%)	7-fenol (hmot.%)	8-Cl (ppm)
1	80,4	75,3	23,2	63	9,0	84,4	97,8	0,65	70
2	80,7	75,3	23,2	63	5,3	81,4	96,0	0,65	40
3	29,8	75,3	23,2	63	5,5	83,3	98,2	0,52	< 1
4	273,2	75,3	23,2	67,1	5,4	82,7	96,9	0,67	79
5	296,0	73,1	19,7	64,8	5,4	92,1	97,2	0,73	30

W : hmotnost surového výchozího materiálu

1. THPE : obsah THPE ve výchozím materiálu

2. fenol : obsah fenolu ve výchozím materiálu

3. H₂O : obsah vody ve filtrátu

4. F/THPE : hmotnostní poměr filtrátu k výchozímu materiálu

5. THPE : výtěžek regenerovaného THPE vztaženo na obsah v surovém materiálu

6. THPE : čistota THPE v promytém materiálu

7. fenol : obsah fenolu v promytém materiálu

8. Cl : obsah chloridů v promytém materiálu

THPE = 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethan

T a b u l k a II

Jednostupňová rekrystalizace promytého surového THPE +

Příklad	Promytý THPE z příkladu	1 ^{THPE} (g)	2 ^{THPE} (hmot.%)	3 ^{oplach/ THPE}	4 ^{THPE} (hmot.%)	5 ^{THPE} (%)	APHA
6	4	20,05	96,9	1,3 ⁺⁺	99,4	98,6	115
7	4	20,07	96,9	2,8	99,5	98,2	105
8	4	20,02	96,9	2,9	99,6	98,0	145
9	5	20,38	97,2	3,4	99,8	97,5	120
10	5	20,33	97,2	2,9	99,6	99,0	120
11 ⁺⁺⁺	5	20,08	97,2	3,5	99,7	98,9	140

THPE = 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethan

1. : hmotnost promytého surového THPE

2. THPE : obsah THPE v surovém THPE

3. oplach/THPE : hmotnostní poměr oplachového roztoku (voda : methanol = 5,1, nasycený roztok THPE) k surovému THPE

Tabulka II (pokračování)

4. THPE : čistota rekrystalovaného THPE

5. THPE : výtěžek regenerovaného THPE při rekrystalizace, vztaženo na THPE

APHA : číslo zabarvení

+ ze směsi 36,8 gramů methanolu, 20 miligramů borohydridu sodného NaBH_4 /98 gramů vody,
12 miligramů borohydridu sodného NaBH_4 ;

++ promývací kapalina obsahující dithionát sodný po oplachu (70 gramů, 0,14 % hmotnostních
dithionátu sodného $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) ;

+++ pouze 6 miligramů borohydridu sodného NaBH_4 v 98 gramech vody.

T a b u l k a III
Odstranění fenolu ze surového 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu na filtrační nálevce

Příklad	W (g)	¹ fenol (hmot. %)	² nálevka (cm)	³ Prod. (g)	⁴ fenol (hmot. %)
12	46,5	27,2	3,81	32,4	1,4
13	111,0	29,2	3,81		1,2
14	101,0	27,2	3,81	69,5	1,1
15	103,0	28,5	3,81	71,05	1,2
16	116,0	27,2	3,81	80,9	0,9
17	215	28,2	7,87	152,2	3,9

W : hmotnost výchozího materiálu THPE = 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethan
 1. fenol : obsah fenolu ve výchozím materiálu
 2. nálevka : průměr filtrační nálevky
 3. Prod. : hmotnost surového THPE po odstranění fenolu
 4. fenol : obsah fenolu v surovém THPE po odstranění fenolu
 Podmínky : 55 °C , 3,99 - 4,65 kPa , kontinuální proud dusíku filtračním materiálem.

T a b u l k a IV

Promývání surového 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu se sníženým obsahem fenolu filtrátem

Příklad	W (g)	1 _{THPE} (hmot.%)	2 _{fenol} (hmot.%)	3 _{H₂O} (hmot.%)	4 _{F/THPE}	5 _{THPE} (%)	6 _{THPE} (hmot.%)	7 _{fenol} (hmot. %)
18	296,0	73,1	19,7	64,8	5,4	92,1	97,2	0,73
19	59,93	88,5	5,1	66,3	9,1	98,3	97,1	0,41
20	32,65	89,7	7,5	65,8	6,4	95,9	98,3	neanal.
21	32,08	91,9	7,5	66,6	7,0	94,5	99,1	0,48
22	32,97	89,4	10,0	66,0	6,9	93,1	99,2	neanal.
23	65,07	92,2	5,0	65,8	9,6	96,3	98,6	0,40
24	76,39	91,6	5,0	67,5	10,2	95,2	98,2	0,46
25	53,35	91,6	5,2	63,8	9,8	94,8	97,0	0,49
26	53,36	91,2	5,0	63,8	9,6	97,2	99,4	0,47

Tabulka č. IV (pokračování)

Příklad	W (g)	1 _{THPE} (hmot.%)	2 _{fenol} (hmot.%)	3 _{H₂O} (hmot.%)	4 _{F/THPE}	5 _{THPE} (%)	6 _{THPE} (hmot.%)	7 _{fenol} (hmot.%)
27	38,57	91,6	5,0	64,7	9,6	96,5	98,4	0,43
28 ⁺	63,95	91,0	5,0	64,7	9,7	94,2	97,7	0,43

Vysvětlení použitých zktatek : viz tabulka č. I

Filtráty z předchozích jednostupňových rekrystalizací

⁺ filtrát z předchozí jednostupňové rekrystalizace, který byl zpracován asi 0,7 gramy nasyceného vodného roztoku dithionanu sodného Na₂S₂O₄.

T a b u l k a V

Jednostupňová krystalizace 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu po stripování fenolu a po promývání filtrátem +

Příklad	Promytý THPE z příkladu	¹ THPE (g)	² THPE (hmot.%)	³ oplach/THPE	⁴ THPE (hmot.%)	⁵ THPE (%)	KPHA
29	25	20,14	97,0	4,4	99,6	95,4	100
30	25	20,13	97,0	3,9	99,6	97,7	130
31	26	20,07	99,4	4,2	99,7	95,0	133
32	26	20,04	99,4	4,2	99,6	94,7	123
33	28	20,27	97,7	4,6	99,7	95,9	180
34	28	20,14	97,7	4,4	99,7	95,4	120

Vysvětlení použitých zkratek : viz tabulka č. II

+ ze 68,9 gramů methanolu, 0,029 gramů borohydridu sodného NaBH₄, 0,1 gramu uhlíku/140 gramů vody, 0,012 gramu borohydridu sodného NaBH₄.

PRIL	PRO VYHLEDÁVÁNÍ A OBJEVY	ÚŘAD	08. II. 61	006287	č.j.
------	-----------------------------	------	------------	--------	------

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob čištění 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu ze v podstatě pevné, surové směsi obsahující 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethan a znečišťující látky pocházející z katalytické výroby 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu ze 4-hydroxyacetofenonu a fenolu, v y z n a č u j í c í s e t í m , že zahrnuje následující stupně :

a) promývání výše uvedené surové směsi nasyceným roztokem 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu v roztoku, který obsahuje asi 60 % hmotnostních až asi 75 % hmotnostních vody a asi 25 % hmotnostních až asi 40 % hmotnostních methanolu,

b) oddělení takto promyté surové směsi od takto vzniklého promývaného materiálu odváděného z předchozího stupně a rozpuštění uvedené promyté surové směsi v methanolu,

c) přidání dostatečného množství vody a borohydridu sodného k uvedenému promytému surovému produktu, za vzniku sraženiny 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu,

d) odfiltrování takto vzniklé sraženiny, přičemž se získá vyčištěný 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethan a filtrát,

e) oplachování takto získané výsledné zfiltrované sraženiny 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu roztokem obsahujícím dostatečné množství methanolu a vodu, který případně obsahuje 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethan v množství až do bodu nasycení, přičemž toto oplachování se provádí po dostatečně dlouhý časový interval za účelem odstranění v podstatě veškerého podílu barevných znečišťujících látek z uvedené sraženiny.

2. Způsob podle bodu 1 , v y z n a č u j í c í

s e t í m , že obsah fenolu v surové směsi ve stupni a) se pohybuje v rozmezí od asi 4,0 % do asi 27,0 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost celé směsi.

3. Způsob podle bodu 1 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsah fenolu v surové směsi ve stupni a) se pohybuje v rozmezí od asi 4,0 % hmotnostní do asi 15,0 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost celé směsi.

4. Způsob podle bodu 1 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsah fenolu v surové směsi ve stupni a) se pohybuje v rozmezí od asi 4,5 % hmotnostního do asi 7,0 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost celé směsi.

5. Způsob podle bodu 1 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že nejprve dodatečně přidá k surové promyté směsi rozpuštěné v methanolu po provedení stupně b) borohydrid sodný a potom uhlík a potom se tento uhlík zfiltruje před provedením stupně c) .

6. Způsob podle bodu 1 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že dále obsahuje následný stupeň oplachování zfiltrované sraženiny vodným roztokem dithionátu sodného.

7. Způsob čištění 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu ze v podstatě pevné, surové směsi obsahující 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethan a znečišťující složky pocházející z katalytické výroby 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu ze 4-hydroxyacetofenonu a fenolu , v y z n a č u j í c í s e t í m , že zahrnuje následující stupně :

a) promývání výše uvedené surové směsi nařyceným

roztokem 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu v roztoku, který obsahuje asi 60 % hmotnostních až asi 75 % hmotnostních vody a asi 25 % hmotnostních až asi 40 % hmotnostních methanolu,

b) oddělení takto vzniklé promyté surové směsi od promývaného materiálu odváděného z předchozího stupně a rozpuštění uvedené promyté surové směsi v methanolu,

c) přidání dostatečného množství vody a borohydridu sodného k uvedené promyté surové směsi, přičemž vznikne sraženina 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu,

d) odfiltrování takto vzniklé sraženiny, přičemž se získá vyčištěný 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethan a filtrát,

e) opláchnutí takto získané výsledné zfiltrované sraženiny 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu roztokem obsahujícím dostatečné množství methanolu a vodu, který případně obsahuje 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethan v množství až do bodu nasycení, přičemž toto oplachování se provádí po dostatečně dlouhý časový interval za účelem odstranění v podstatě veškerého podílu barevných znečišťujících látek z uvedené sraženiny,

f) promývání dalšího podílu surové směsi filtrátem odváděným z výše uvedeného stupně d), který je případně spojen s kapalným proudem z oplachování ze stupně e),

g) oddělení takto získaného promytého surového produktu od takto vzniklého promývaného materiálu odváděného z předchozího stupně a rozpuštění uvedené promyté surové směsi v methanolu,

h) přidání dostatečného množství vody a borohydridu sodného k uvedené rozpuštěné promyté přídavné surové směsi, přičemž se získá další podíl sraženiny 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu,

i) zfiltrování uvedeného získaného dalšího podílu sraženiny, přičemž se získá podíl vyčištěného 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu a další podíl filtrátu, a

j) opláchnutí takto získané výsledné sraženiny 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu roztokem obsahujícím dostatečné množství methanolu a vodu, který případně obsahuje 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethan v množství až do bodu nasycení, přičemž toto oplachování se provádí po dostatečně dlouhý časový interval za účelem odstranění v podstatě veškerého podílu barevných znečišťujících látek z uvedené sraženiny.

8. Způsob podle bodu 7 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsah fenolu v surové směsi ve stupni a) se pohybuje v rozmezí od asi 4,0 % hmotnostních do asi 27,0 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost směsi.

9. Způsob podle bodu 7 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsah fenolu v surové směsi ve stupni a) se pohybuje v rozmezí od asi 4,0 % hmotnostních do asi 15,0 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost směsi.

10. Způsob podle bodu 7 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsah fenolu v surové směsi ve stupni a) se pohybuje v rozmezí od asi 4,5 % hmotnostního do asi 7,0 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost směsi.

11. Způsob podle bodu 7 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že dále zahrnuje opakování stupňů f) až j) přinejmenším jednou, přičemž filtrát oddádný ze stupně i), který je případně spojený s oplachovou oddádnou kapalinou ze stupně j), se použije pro promývání ve stupni f) .

12. Způsob podle bodu 7 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že se k surové promyté směsi rozpuštěné v

methanolu po provedení stupňů b) a g) přidá dodatečně borohydrid sodný a potom uhlík, přičemž potom se uhlík zfiltruje před provedením stupňů c) a h) .

13. Způsob podle bodu 7 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že dále zahrnuje následný stupeň oplachování zfiltrované sraženiny vodným roztokem dithionátu sodného.

14. Způsob čištění 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)-ethanu ze v podstatě pevné surové směsi, která obsahuje 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethan a znečišťující látky, které pocházejí z katalytické výroby 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)-ethanu ze 4-hydroxyacetofenonu a fenolu, přičemž se nejdříve získá filtrát provedením následujících stupňů :

a) promývání výše uvedené surové směsi nasyceným roztokem 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu v roztoku, který obsahuje asi 60 % hmotnostních až asi 75 % hmotnostních vody a asi 25 % hmotnostních až asi 40 % hmotnostních methanolu,

b) oddělení takto vzniklé promyté surové směsi od promývaného materiálu odváděného z předchozího stupně a rozpuštění uvedené promyté surové směsi v methanolu,

c) přidání dostatečného množství vody a borohydridu sodného k uvedenému promytému surovému produktu, přičemž vznikne sraženina 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu,

d) odfiltrování takto vzniklé sraženiny, přičemž se získá vyčištěný 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethan a filtrát,

e) opláchnutí takto získané výsledné zfiltrované sraženiny 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu roztokem obsahujícím dostatečné množství methanolu a vody, který případně obsahuje 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethan v množství až do bodu nasycení, přičemž toto oplachování se provádí po dostatečně dlouhý časový interval za účelem odstranění v podstatě veškerého podílu barevných znečišťujících látek z uvedené sraženiny, v y z n a č u j í c í s e t í m , že tento proces

zahrnuje následující stupně :

i) promývání dalšího podílu surové směsi filtrátem odváděným ze stupně d) , který je případně spojen s oplachovou kapalinou odváděnou ze stupně e) ,

ii) oddělování takto vzniklé promyté surové směsi od promyté směsi odváděné z předchozího stupně a rozpuštění uvedené promyté surové směsi v methanolu,

iii) přidání dostatečného množství vody a borohydridu sodného k uvedené rozpuštěné promyté přídavné surové směsi za vzniku dalšího podílu sraženiny 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)-ethanu,

iv) odfiltrování uvedeného přídavného podílu sraženiny za vzniku vyčištěného podílu 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)-ethanu a dalšího podílu filtrátu, a

v) opláchnutí takto získané výsledné zfiltrované sraženiny 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethanu roztokem obsahujícím dostatečné množství methanolu a vodu, který případně obsahuje 1,1,1-tris(4'-hydroxyfenyl)ethan v množství až do bodu nasycení, přičemž toto oplachování se provádí po dostatečně dlouhý časový interval za účelem odstranění v podstatě veškerého podílu barevných znečišťujících látek z uvedené sraženiny.

15. Způsob podle bodu 14 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsah fenolu v surové směsi ze stupňů a) a i) se pohybuje v rozmezí od asi 4,0 % hmotnostních do asi 27,0 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost směsi.

16. Způsob podle bodu 14 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsah fenolu v surové směsi ze stupňů a) a i) se pohybuje v rozmezí od asi 4,0 % hmotnostní do asi 15,0 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost směsi.

17. Způsob podle bodu 14 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsah fenolu v surové směsi ze stupňů a) a i) se pohybuje v rozmezí od asi 4,5 % hmotnostního do asi 7,0 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost směsi.

18. Způsob podle bodu 14 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že se stupně i) až v) opakují přinejmenším jednou, přičemž filtrát získaný ve stupni iv) se případně spojí s oplachovou kapalinou odváděnou ze stupně v) a použije se v promývacím stupni i) .

19. Způsob podle bodu 14 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že k surové promyté směsi rozpuštěné v methanolu se po provedení stupňů b) a ii) přidá nejdříve dodatečně borohydrid sodný a potom uhlík a potom se tento uhlík odfiltruje před provedením stupňů c) a iii) .

20. Způsob podle bodu 14 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že dále zahrnuje následný stupeň oplachování zfiltrované sraženiny ze stupňů d) a iv) vodným roztokem dithionátu sodného.

Zastupuje :

JUDr. Miloš Všetečka