

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWAURZĄD  
PATENTOWY  
PRL

## OPIS PATENTOWY

66 103

Patent dodatkowy  
do patentu 50 855

Zgłoszono: 27.XI.1969 (P 137 147)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Opublikowano: 15.X.1972

Kl. 12q, 14/03

MKP C07c 37/22

CZYTELNIJA

UKD  
Urząd Patentowy  
Polskiej Rzeczypospolitej LudowejWspółtwórcy wynalazku: Marian Słoń, Romana Wanicka, Grzegorz Le-  
wandowski, Edward Smarzyński, Zdzisław  
Malicki

Właściciel patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

## Sposób oczyszczania technicznych bisfenoli

1

W patencie Nr 50 855 opisany jest sposób oczyszczania technicznych bisfenoli otrzymywanych przez kondensację związków karbonylowych z fenolami w środowisku kwaśnym. W przypadku prowadzenia kondensacji z użyciem nadmiaru fenoli techniczne bisfenole wytrącają się w postaci adduktów z fenolami.

Według patentu 50 855, po zakończeniu procesu kondensacji pH mieszaniny poreakcyjnej podwyższa się do wartości 3—6, mieszaninę schładza się do temperatury pokojowej, oddziela wytrącone kryształy adduktu i następnie przemywa się je rozpuszczalnikiem nierozpuszczającym adduktu fenolu z bisfenolem p—p', najkorzystniej tróchloroetylenem. Tak odmyty addukt poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem i po oddestylowaniu fenolu, do pozostałości zawierającej nie więcej jak 5% fenolu dodaje się rozpuszczalnika o temperaturze wrzenia niższej od temperatury wrzenia fenolu użytego do kondensacji, po czym z roztworu oddestylowuje się część rozpuszczalnika z całą ilością znajdującego się w roztworze fenolu i po przefiltrowaniu pozostałości na gorąco wykryształizowuje się czysty bisfenol.

Odfiltrowany bisfenol pozbawia się resztek rozpuszczalnika przez suszenie pod próżnią.

W toku prowadzenia dalszych prac nad doskonaleniem metody oczyszczania technicznych bisfenoli stwierdzono, że w przypadku występowania w środowisku reakcyjnym dużych ilości zanieczysz-

2

czeń, a zwłaszcza soli, względnie połączeń kompleksowych metali ciężkich, zanieczyszczenia te okładowane są przez wytrącone kryształy adduktów i powierzchniowe ich odmywanie nie daje pożądanych rezultatów.

Dzieje się to zwłaszcza przy produkcji bisfenoli na skalę przemysłową, wskutek niedoskonałości użytej aparatury, jak również w wyniku zagęszczania się zanieczyszczeń w przypadku wielokrotnej recyrkulacji ługów pokryształicznych, co stosowane jest powszechnie dla podwyższenia wydajności procesu syntezy bisfenoli.

W efekcie, mimo przeprowadzenia dalszych operacji oczyszczania, zgodnie z patentem nr 50 855, otrzymuje się bisfenole o obniżonym stopniu czystości, co objawia się głównie niepożądanym zabarwieniem kryształów.

Znane są sposoby oczyszczania technicznych bisfenoli przez zastosowanie przemywania wydzielonego kryształicznego produktu kondensacji rozpuszczalnikami. Na przykład sposób wg patentu brytyjskiego Nr 1 035 233 operujący fenolem polega na powierzchniowym odmyciu kryształów. Metoda ta wykazuje tę wadę, że nie usuwa zanieczyszczeń zaokłudowanych w kryształach.

Stwierdzono, że dodatkowa operacja rekryształizacji wytrąconego i odfiltrowanego adduktu bisfenolu z fenolem całkowicie uwalnia go od niepożądanych zanieczyszczeń.

Według wynalazku, po zakończeniu procesu kondensacji fenolu ze związkiem karbonylowym pH mieszaniny poreakcyjnej podwyższa się do wartości 3—6, mieszaninę schładza się do temperatury pokojowej, oddziela się wytrącone kryształy adduktu i następnie rozpuszcza się je na gorąco w uwodnionym fenolu, korzystnie w takim fenolu, jaki został użyty w procesie kondensacji jako substrat. Po ochłodzeniu, z roztworu, do którego przechodzą praktycznie wszystkie zanieczyszczenia, — wykrystalizowuje czysty, pozbawiony zabarwień addukt, który następnie po odfiltrowaniu przemywa się na zimno uwodnionym fenolem i poddaje dalszej obróbce jak podano w opisie patentowym nr 50 855.

Końcowe przemywanie adduktu można ewentualnie pominąć, o ile uzyska się pożądaný efekt już po odfiltrowaniu ługów pokrystalicznych.

Dalsze operacje, takie jak oddestylowanie fenolu i następnie krystalizacja z zastosowaniem rozpuszczalnika o temperaturze wrzenia niższej od temperatury wrzenia użytego do kondensacji fenolu — pozostają bez zmian, tak jak podano w opisie patentowym nr 50 855.

Uzyskane bisfenole charakteryzują się bardzo wysoką czystością, czego potwierdzeniem jest osiągnięcie wysokich temperatur topnienia, jak również czysto białej barwy, wynoszącej wg skali platynowo-kobaltowej nie więcej jak 30 stopni.

**Przykład I.** Do mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej z kondensacji 58 g acetonu i 423 g fenolu w środowisku chlorowodoru z dodatkiem 0,7 g  $\text{BF}_3$  w kompleksie eterowym, dodaje się 30-procentowego roztworu NaOH, aż mieszanina osiągnie wartość  $\text{pH} = 5,5$ . Następnie mieszaninę schładza się do temperatury pokojowej. Wydzieloną masę krystaliczną, będącą związkiem addycyjnym bisfenolu z fenolem odsącza się i dodaje do niej 225 g fenolu zawierającego około 8% wody. Mieszaninę ogrzewa się do całkowitego rozpuszczenia, filtruje się na gorąco i następnie schładza przy mieszaniu do temperatury pokojowej. Wytrącone kryształy adduktu odsącza się i przemywa 2 razy po 150 g zimnego fenolu, zawierającego około 8% wody. Dokładnie odsączone kryształy przenosi się do kolby destylacyjnej i poddaje się destylacji pod ciśnieniem ok. 20—80 mm. Do pozostałości po oddestylowaniu prawie całej ilości fenolu uwolnionego wskutek rozkładu termicznego adduktu dodaje się 750 g chlorobenzenu i roztwór ten poddaje się powtórnie destylacji. Po odebraniu około 150 g destylatu, pozostałość, która jest praktycznie pozbawiona wolnego fenolu, filtruje się na gorąco i pozostawia do krystalizacji, następnie sączy i suszy. Otrzymuje się chromatograficznie czysty p—p' (dwyhydroksydwufenylo/propan o temperaturze topnienia  $158,5^\circ\text{C}$ , o barwie poniżej 30 stopni według skali platynowo-kobaltowej).

**Przykład II.** Do mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej z kondensacji 58 g acetonu i 565 g fenolu w środowisku chlorowodoru z dodatkiem 3 g  $\text{BF}_3$  w kompleksie fenolowym dodaje się 30-procentowego roztworu NaOH, aż mieszanina osiągnie wartość  $\text{pH} = 4,5$ . Następnie mieszaninę schładza się do temperatury pokojowej. Wydzieloną masę

krystaliczną, będącą związkiem addycyjnym bisfenolu z fenolem odsącza się i dodaje się do niej 275 g fenolu, zawierającego około 10 procent wody. Mieszaninę ogrzewa się do całkowitego rozpuszczenia, filtruje się na gorąco i następnie schładza przy mieszaniu do temperatury  $15\text{--}18^\circ\text{C}$ . Wytrącone kryształy adduktu dokładnie odsącza się, przenosi do kolby destylacyjnej i poddaje destylacji próżniowej najkorzystniej przy ciśnieniu słupa 20 mm Hg.

Do pozostałości po oddestylowaniu fenolu dodaje się 750 g chlorobenzenu i następnie postępuje się tak, jak opisano w przykładzie I.

Otrzymuje się chromatograficznie czysty p—p' (dwyhydroksydwufenylo/propan o temperaturze topnienia  $158,5^\circ\text{C}$  o barwie poniżej 30 stopni według skali platynowo-kobaltowej).

**Przykład III.** Do mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej z kondensacji 58 g acetonu i 470 g fenolu z dodatkiem 2,7 g kwasu tioglikolowego dodaje się 30-procentowego roztworu NaOH, aż mieszanina osiągnie wartość  $\text{pH} = 4$ . Następnie mieszaninę schładza się do temperatury pokojowej.

Wydzieloną masę krystaliczną, będącą związkiem addycyjnym bisfenolu z fenolem, odsącza się i dodaje się 340 g fenolu zawierającego około 15 procent wody. Mieszaninę ogrzewa się do całkowitego rozpuszczenia, filtruje się na gorąco i następnie schładza przy mieszaniu do temperatury  $10\text{--}15^\circ\text{C}$ . Wytrącone kryształy adduktu odsącza się i przemywa 2 razy po 150 g zimnego uwodnionego fenolu i następnie 125 g tróchloroetylenu. Dokładnie odsączone kryształy adduktu przenosi się do kolby destylacyjnej i poddaje destylacji próżniowej przy 20 mm Hg.

Do pozostałości, po oddestylowaniu w przedgonie resztek tróchloroetylenu oraz fenolu, dodaje się 750 g chlorobenzenu i następnie postępuje tak, jak opisano w przykładzie I. Otrzymuje się chromatograficznie czysty p—p' (dwyhydroksydwufenylo/propan o temperaturze topnienia  $158\text{--}158,5^\circ\text{C}$ , o barwie poniżej 30 stopni według skali platynowo-kobaltowej).

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania technicznych bisfenoli otrzymywanych w postaci adduktów z fenolami w procesie kondensacji fenoli ze związkami karbonylowymi, polegający na doprowadzeniu mieszaniny poreakcyjnej po procesie kondensacji do wartości  $\text{pH} = 3,5\text{--}6$ , wydzieleniu z tej mieszaniny kryształów adduktów bisfenoli z fenolami, przemyciu ich rozpuszczalnikami nierozpuszczającymi głównego produktu reakcji, oddestylowaniu fenolu z oczyszczonych adduktów pod zmniejszonym ciśnieniem i dodaniu do pozostałości, zawierającej nie więcej niż 5% fenolu, rozpuszczalnika o temperaturze wrzenia niższej niż temperatura wrzenia fenoli użytych do kondensacji, oddestylowaniu z roztworem części rozpuszczalnika z całą ilością zawartych w roztworze fenoli i wykrystalizowaniu czystego bisfenolu, według patentu nr 50 855, **znamienny tym**, że wydzielone z mieszaniny poreakcyjnej po procesie kondensacji kryształy adduktów bisfenoli

5

z fenolami rozpuszcza się na gorąco w uwodnionym fenolu, zawierającym najkorzystniej 8—15 procent wagowych wody, po czym mieszaninę filtruje się na gorąco, ochładza, oddziela wytrącone pozbawione zanieczyszczeń kryształy adduktów bisfenoli z fenolami, które następnie przemywa się

6

na zimno uwodnionym fenolem i poddaje dalszej obróbce w znany, wyżej opisany sposób.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się fenol użyty jako substrat w procesie kondensacji.

5