



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46645

Kl. 12 q, 14/03
Kl. internat. C 07 c

Instytut Tworzyw Sztucznych*)

Warszawa, Polska

Sposób oczyszczania bisfenoli technicznych

Patent trwa od dnia 9 stycznia 1961 r.

Związki organiczne zawierające w cząsteczce dwie grupy wodorotlenowe, połączone z pierścieniem lub pierścieniami aromatycznymi, zwane bisfenolami, stanowią podstawowe surowce do otrzymywania żywic epoksydowych i poliwęglanowych.

Jakość tych żywic w wysokim stopniu zależy od czystości wyjściowych surowców i dlatego stosowane do ich wytwarzania bisfenole muszą być uprzednio starannie oczyszczone.

Według znanych dotychczas sposobów techniczne bisfenole oczyszcza się przez wielokrotną krystalizację z rozpuszczalników, np. toluenu, chlorobenzenu lub kwasu octowego, lub przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem.

Znane są również sposoby, polegające na ługowaniu bisfenoli z produktu technicznego za pomocą dużej ilości podgrzanej wody lub na

oddestylowaniu z niego zanieczyszczeń lotnych z parą wodną.

Wszystkie wyżej wymienione sposoby wykazują tę wadę, że albo nie pozwalają uzyskiwać bisfenoli o odpowiednim stopniu czystości, albo są wysoce nieekonomiczne.

Stwierdzono, że można otrzymać czyste, odpowiadające potrzebom produkcji żywic epoksydowych i poliwęglanowych bisfenole, jeżeli występujące w produkcie technicznym zanieczyszczenia, będące mieszaniną substancji smolistych, soli metali ciężkich i innych produktów reakcji ubocznych, występujących podczas syntezy bisfenoli, wytrąci się przez wysolenie z alkalicznego bisfenolu za pomocą łatwo rozpuszczalnej soli kwasu nieorganicznego, oddzieli je od roztworu, z którego następnie wytrąci się bisfenol za pomocą kwasu. Sposób według wynalazku polega na wytworzeniu alkalicznego roztworu bisfenolu przez rozpuszczenie technicznego produktu w roztworze zasady, zwłaszcza NaOH. Dla zapobieżenia utlenianiu soli sodo-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są mgr Romana Waniczka i inż. Stanisław Mąceński.

wej bisfenolu proces prowadzi się albo w atmosferze gazu obojętnego, albo w środowisku redukującym, uzyskiwanym przez wprowadzenie do roztworu takich środków redukcyjnych jak hydrosulfid, czy siarczek sodowy. Do otrzymanego roztworu dodaje się łatwo rozpuszczalnej, obojętnej soli kwasu nieorganicznego np. CaCl_2 , Na_2SO_4 , lub NaCl , w ilości co najmniej 0,5% w stosunku do ilości roztworu soli bisfenolu, w wyniku czego ulegają wytrąceniu zawarte w technicznym bisfenolu zanieczyszczenia. Po odsączeniu wytrąconego osadu do roztworu dodaje się stechiometryczną ilość kwasu, najlepiej solnego lub siarkowego lub też roztwór nasycy się dwutlenkiem węgla a wytrącony produkt odfiltrowuje się, przemycwa wodą i suszy.

Przykład 1. Do mieszalnika wlewa się 1460 l wody, 83,5 l 30%-owego wodorotlenku sodowego, wysypuje 2,2 kg hydrosulfitu, oraz 4,5 kg siarczku sodowego i miesza do całkowitego rozpuszczenia. Do tak przygotowanego roztworu wprowadza się 107 kg technicznego 2,2-bis-(4,4'-dihydroksydwufenylo) propanu, otrzymanego przez kondensację acetonu z fenolem wobec kwasu siarkowego — o łącznej zawartości zanieczyszczeń 6%, posiadającego temperaturę topnienia 142°C , barwy szaro-żółtawej, w stanie stopionym — ciemno brunatnej, i miesza do rozpuszczenia. Następnie do mieszalnika wprowadza się 94,2 kg chlorku sodowego i miesza w ciągu 45 minut. Wytrącony osad odfiltrowuje się. Do czystego przesączu wlewa się mieszając 480 l 7%-owego kwasu solnego. Koniec dozowania kwasu ustala się, mierząc wartość pH mieszaniny. PH nie powinno być niższe od 8. Wytrącony bisfenol po odsączeniu, dokładnie przemycwa się wodą, odwirowuje i suszy. Otrzymuje się produkt o temperaturze topnienia 154° barwy białej, w stanie stopionym — jasno żółtawej, wolny od fenolu i izomerycznych związków trójfunkcyjnych, z wydajnością 90—95%.

Przykład 2. Do mieszalnika wlewa się 1000 l wody, 116 l 30%-owego wodorotlenku sodowego, wprowadza 109 kg 2,2-bis(4,4'-dihydroksydwufenylo) propanu technicznego o właściwościach jak podano w przykładzie 1 i miesza do rozpuszczenia. Następnie do mie-

szalnika wlewa się 84,8 l 15%-owego kwasu siarkowego i miesza w ciągu 15 minut. Wytrącony osad odfiltrowuje się. Do czystego przesączu wlewa się powoli, przy mieszaniu 313,8 l 15%-owego kwasu siarkowego, kontrolując pH mieszaniny, które nie powinno spaść poniżej 2. Wytrącony bisfenol po odsączeniu dokładnie przemycwa się wodą, odwirowuje i suszy. Procesy rozpuszczania bisfenolu, wytrącanie zanieczyszczeń i wytrącanie bisfenolu, jak również operacje filtrowania i suszenia produktów prowadzi się w atmosferze azotu. Otrzymuje się produkt barwy białej, w stanie stopionym — jasno żółtawej, o temperaturze topnienia 154° wolny od fenolu oraz izomerycznych związków wielopierścieniowych. Wydajność 90—95%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oczyszczania bisfenoli technicznych, otrzymywanych przez kondensację fenoli z ketonami w środowisku kwaśnym, znamieny tym, że techniczny bisfenol rozpuszcza się w roztworze wodnym zasady, zwłaszcza wodorotlenku sodowego i do otrzymanego roztworu soli bisfenolu dodaje się obojętnej, łatwo rozpuszczalnej soli nieorganicznej, zwłaszcza chlorku wapniowego, chlorku sodowego, lub siarczku sodowego w ilości co najmniej 0,5% w stosunku do ilości roztworu soli bisfenolu, lub też sól tę wytwarza się w roztworze soli bisfenolu przez zobojętnienie nadmiaru zasady odpowiednim kwasem, przy czym następuje wytrącenie zanieczyszczeń w postaci osadu, który oddziela się od roztworu jednym ze znanych sposobów, a z roztworu wytrąca się bisfenol przez dodanie kwasu, zwłaszcza solnego lub siarkowego albo przez nasycenie roztworu gazowym dwutlenkiem węgla, przy czym dozowanie kwasu lub dwutlenku węgla przerywa się gdy pH roztworu osiągnie wartość 7—10, zaś w celu zapobieżenia utlenianiu się soli bisfenolu proces prowadzi się w atmosferze gazu obojętnego, lub też przed rozpuszczeniem surowego bisfenolu do roztworu zasady wprowadza się związki odszczepiające w roztworze jony S- i (lub) HS-

Instytut Tworzyw Sztucznych