



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

**220822**  
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 03 06 81  
(21) (PV 4105-81)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 29/38  
C 07 C 33/26

(40) Zveřejněno 28 05 82

(45) Vydáno 15 12 85

(75)  
Autor vynálezu

JEŘÁBEK OLDŘICH ing., JIRÁSEK STANISLAV ing., KROUPA JIŘÍ dipl.  
tech., HOMOLA VÍTEZSLAV ing. CSc., ÚSTÍ nad Labem

## (54) Způsob přípravy dianu

1

2

Předmětem vynálezu je způsob přípravy dianu kondenzací fenolu s acetonem.

Úkolem bylo dosáhnout vysokého výtěžku a čistoty produktu při maximální efektivitě celého procesu.

Výsledku bylo dosaženo vedením reakce acetonu s fenolem za přítomnosti komplexního katalyzátoru, připraveného částečnou neutralizací silně kyselých katexů s vysokou aktivitou sekundárními nebo terciárními aminothioly.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy dianu, katalyzovaný silně kyselými katexy, modifikovanými sloučeninami, obsahující thiolové a aminové skupiny.

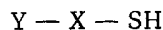
Dian, nebo též bisfenol A či difenolpropan, je jednou ze základních surovin potřebných při výrobě epoxidových pryskyřic, polykarbonátů, některých speciálních kondenzátů s formaldehydem a pod. Vyrábí se kyselé katalyzovanou kondenzací fenolu s acetonem. Kyselé prostředí bylo původně vytvářeno zředěnou kyselinou sírovou, později koncentrovanou kyselinou solnou, ale jsou známy postupy používající kyselinu fosforečnou a kombinace uvedených kyselin. Kyselé prostředí samo o sobě není postačující a pro dostatečně rychlý průběh kondenzace je nutno používat katalyzátorů, což jsou obvykle různé sloučeniny obsahující skupiny  $-SH$ , jako je sirovodík, merkaptany atd. Kondenzace v prostředí kyselin způsobovala celou řadu problémů technického i technologického charakteru, z nichž nejzávažnější byly korozní problémy a zpracování obtížného silně kyselého odpadu. Používání kyselin bylo posléze nahrazeno používáním silně kyselých ionexů, zejména katexů na bázi fenol-formaldehydových kondenzátů obsahujících skupiny  $-SO_3H$  a sulfonovaných kopolymerů styren-divinylbenzenu.

Tato technologie našla rozsáhlejší použití až po vyřešení přípravy katexů s vysokou povrchovou aktivitou, umožňující i dostatečně vysoké reakční rychlosti kondenzace. Výhodou technologie kondenzace fenolu s acetonem v přítomnosti katexu je snadné oddělení katexu od reakční směsi, vyloučení odpadů a také větší čistota produktu. Vlastní technologie je nejčastěji průtoková přičemž katex tvoří katalyzátorové lože, které může být v klidu nebo i ve vznosu. Proud surovin může protékat přes katex buďto ve směru siločar, nebo proti směru siločar gravitační pole.

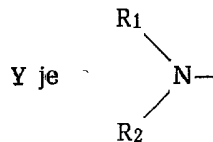
Nejzávažnějším problémem byl problém dostatečně účinného katalyzátoru, který rozhoduje o velikosti reakčních rychlostí kondenzace a tím i o dosažené výtěžnosti produktu. Používané merkaptany jsou sice účinné, ale znečišťují produkt. Volí se proto jistý kompromis, kdy za cenu ztráty menšího množství skupin  $-SO_3H$ , se na katex zakotví potřebné množství katalyzátoru, kterým jsou aminoalkylthioly  $C_1$  až  $C_4$ , thiazolidiny a thioly obsahující kvartérní amoniové skupiny. Komplex vznikající částecí neutralizací katexu příslušným aminothiolem představuje velmi účinný katalytický systém pro kondenzaci fenolu s acetonem. Nedostatkem však je velmi obtížná dostupnost a vysoká cena těchto speciálních aminothiolů a v řadě případů i jejich málo pevné zakotvení na katexu, způsobující postupný pokles katalytické účinnosti komplexu.

Nyní bylo nalezeno, že dian lze připravit

kondenzací fenolu s acetonem v molárním poměru 5 až 15 ku 1 účinkem silně kyselých katexů za katalýzy aminothioly, postupem podle vynálezu, který spočívá v tom, že směs fenolu s acetonem se uvede do styku s ložem silně kyselého katexu, jehož 5 až 30 % skupin  $-SO_3H$  je neutralizováno sloučeninami obecného vzorce



kde



přičemž

$R_1$  je H, alkyl  $C_1$  až  $C_{10}$ ,  $(CH_2)_n-SH$

$R_2$  je alkyl  $C_1$  až  $C_{10}$ ,  $(CH_2)_n-SH$ , alkylaromatický zbytek

$n$  je 1 až 10

nebo alkylheterocyklický zbytek  $C_1$  až  $C_{12}$ , případně substituovaný  $-OH$ ,  $-SH$  na alkylovém řetězci, vázaný přes terciární dusík a  $X$  je alkylen  $C_2$  nebo  $C_m$ , kde  $m$  je 3 až 12, přičemž atomy uhlíku  $C_2$  až  $C_{m-1}$  mohou být substituovány  $-OH$  nebo  $-SH$  při objemové rychlosti  $0,5$  až  $8 \text{ h}^{-1}$  a teplotě  $313$  až  $373 \text{ K}$ , načež se oddělí stržený katex, nereagované látky a reakční voda.

Výhodou postupu podle vynálezu je, že se docílí v syntéze dianu vysokých výtěžků a čistoty produktu. Další podstatnou výhodou způsobu přípravy podle vynálezu je, že poskytuje konečnou reakční směs, z níž se vylučuje adukt fenol-dian podstatně snadněji a rychleji zvláště při relativně vyšších teplotách než ze směsi o stejné koncentraci dianu, připravené dosavadními způsoby provedené reakce.

To svědčí o určitém specifickém účinku terciárních nebo sekundárních aminothioly na vlastnosti reakční směsi. Několikanásobně rychlejší a snadnější krystalizační vylučování aduktu fenol-dian dosažené postupem podle vynálezu, můžeme s výhodou využít při rafinaci technického dianu. Řízením krystalizační teploty můžeme regulovat množství vyloučeného aduktu z reakční směsi v poměrně malém krystalizačním zařízení s vysokou účinností.

Další výhodou podle vynálezu je, že umožňuje pracovat v kratších životnostních cyklech katalyzátoru a tím docílovat vyšších průměrných výkonů výrobního zařízení.

Aminothioly obecného vzorce pro způsob podle vynálezu lze snadno a v požadované čistotě připravit z běžně dostupných surovin. Používají se silně kyselé katexy připravené sulfonací styren-divinylbenzenových kopolymerů s vysokou povrchovou aktivitou. Část vzniklých skupin  $-SO_3H$  (5 až 30 procent) se neutralizuje aminothioly obecného vzorce. Takto upravený katex tvoří

komplexní katalyzátor, který se vnese v potřebném množství do průtočného reaktoru, kde vytvoří katalytické lože. Po snížení aktivity lože pod únosnou mez, je nutno opotřebovaný komplexní katalyzátor nahradit novým. Získávaný dian má vysoký obsah žádaného p, p'-isomeru a nižší obsah nežádoucích nečistot, díky větší selektivitě katalyzátoru pro způsob podle vynálezu.

Příklad 1 až 6

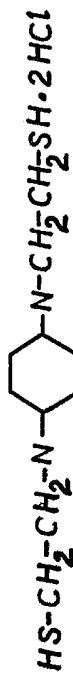
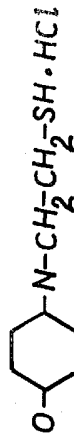
Katex, připravený sulfonací styren-di-

vinylbenzenového kopolymeru s obsahem 4,0 hmot. % divinylbenzenu, jehož kapacita byla 5,1 ekvivalentu/1 kg suchého katexu, byl částečně zneutralizován aminothiolem takto:

Do baňky vybavené míchadlem byl předložen ve vodě zbotnalý katex s obsahem 3 g sušiny a k němu byl přilít vodný roztok aminothioldydrochloridu. Směs byla míchána 2 až 4 hodiny, načež byl matečný roztok odsát a upravený katex promyt destilovanou vodou.

Tabulka 1

Použitý aminothiolhydrochlorid v postupu podle vynálezu	Koncentrace roztoku (% hmotnostních)	Množství roztoku (g)	Podmínky pro postup podle vynálezu reakční teplota T(K)	reakční rychlost h <sup>-1</sup>
př. 1: (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -SH.HCl	1,97	24,7	328	5,7
př. 2: (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> CH(SH)-CH <sub>2</sub> -SH.HCl	0,75	28,6	343	2,9
př. 3: NH(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SH) <sub>2</sub> .HCl	0,66	30,3	343	1,7
př. 4: N(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SH) <sub>2</sub> .HCl	0,72	24,8	343	1,7
př. 5:	1,30	32,5	343	1,7



Získaný komplexní katalyzátor byl převeden v množství 9,7 g (při sušině 31,2 hmot. procent) do trubkového reaktoru o  $\varnothing$  8 mm a délce 250 mm, temperovaného na reakční teplotu. Uváděním fenolu přehřátého na tuto teplotu bylo lože katalyzátoru odvodně-

no, načež byla spodkem reaktoru uváděna do kontaktu s katalyzátorem směs fenolu s acetonem v molárním poměru 8 ku 1. Po oddělení nezreagovaného fenolu, acetonu a reakční vody byl získán dian následujících parametrů.

Tabulka 2

Komplexní katalyzátor	Výtěžek dianu (% teorie)	Bod tání (K)	Parametry dianu		BPX hmot. %
			4,4'-iz. hmot. %	2,4'-iz. hmot. %	
1	41,6	426,0	90,1	5,6	1,26
2	50,3	425,6	89,5	5,8	1,4
3	51,9	426,3	90,8	5,4	1,11
4	52,6	426,4	91,1	4,9	1,07
5	53,0	425,9	90,3	5,2	1,20
6	51,4	425,1	88,7	5,7	1,42

## Příklad 7 až 10

Katex popsaný v příkladu 1 byl stejným postupem upraven přidavkem různého množství N-dimethyl-etanoliolu  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$ . Získaný komplexní katalyzátor byl uveden do popsaného trubkového reaktoru a

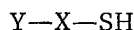
odvodněn fenolem, přehřátým na teplotu 343 K. Trubkový reaktor byl vyhřát na zvolenou teplotu a spodkem reaktoru byla uváděna směs fenolu s acetonem v molárním poměru 15 ku 1, rychlostí 12,3 g/hod. Po oddělení nezreagovaného fenolu a reakční vody byl získán dian následujících parametrů.

Tabulka 3

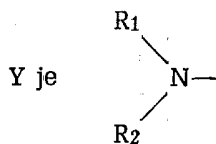
Množství N-dimethyl-etanoliolu (g/kg katexu)	Výtěžek dianu (% teorie)	Bod tání (K)	Parametry dianu		BPX (hmot. %)
			4,4'-iz. (hmot. %)	2,4'-iz. (hmot. %)	
53,5	52,8	426,1	91,8	4,9	1,32
80,3	58,3	426,6	93,6	4,2	1,11
107,1	60,6	426,8	93,9	4,0	0,93
133,9	60,0	426,6	93,8	4,0	0,98

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy dianu kondenzací fenolu s acetonem v molárním poměru 5 až 15 ku 1, účinkem silně kyselých katexů s vysokou povrchovou aktivitou, za katalýzy aminoalkylthiolů, vyznačený tím, že směs fenolu s acetonem se uvede do styku s ložem silně kyselého katexu, jehož 5 až 30 % skupin  $-\text{SO}_3\text{H}$  je neutralizováno sloučeninami obecného vzorce



kde



příčemž

$\text{R}_1$  je H, alkyl  $\text{C}_1$  až  $\text{C}_{10}$ ,  $(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$

$\text{R}_2$  je alkyl  $\text{C}_1$  až  $\text{C}_{10}$ ,  $(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$ , alkylaromatický zbytek

$n$  je 1 až 10

nebo alkylheterocyklický zbytek  $\text{C}_1$  až  $\text{C}_{12}$ , případně substituovaný  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SH}$  na alkylovém řetězci, vázaný přes terciární dusík a  $\text{X}$  je alkylen  $\text{C}_2$  nebo  $\text{C}_m$ , kde  $m$  je 3 až 12, příčemž atomy uhlíku  $\text{C}_2$  až  $\text{C}_{m-1}$  mohou být substituovány  $-\text{OH}$  nebo  $-\text{SH}$  objemovou rychlostí 0,5 až  $8 \text{ h}^{-1}$  při teplotě 313 až 373 °K, načež se oddělí stržený katex, nezreagované látky a reakční voda.