



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1422239 B

(45) 授权公告日 2011.06.29

(21) 申请号 01807533.9

EP 552518 A1, 1993.07.28, 全文.

(22) 申请日 2001.03.19

朱洪涛. 双酚 A 生产中母液裂解和重排的研究. 石油化工 28 5.1999, 28(5), 320-323.

(85) PCT 申请进入国家阶段日
2002.09.29

审查员 王俊

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/EP2001/003114 2001.03.19

(87) PCT 申请的公布数据

W001/74750 DE 2001.10.11

(73) 专利权人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 M·博迪戈 R·纽曼 F·海登里奇
M·普林

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 顾敏

(51) Int. Cl.

C07C 39/16 (2006.01)

C07C 37/68 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1101339 A, 1994.04.12, 全文.

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

含双酚 A 的物质混合物

(57) 摘要

本发明涉及包含双酚 A 的物质混合物、两种
制备它们的方法和它们在制备聚合物材料中的应
用。

1. 一种物质混合物,它包含:

35-75 重量%的对,对-双酚 A,和

5-25 重量%的邻,对-双酚 A,和

20-50 重量%在制备双酚 A 的过程中产生的次要产物,其中所述次要产物是对,对-BPA 的异构体、苯并二氢吡喃、1,2-二氢化茚、苯酚,

其中对,对-双酚 A 和邻,对-双酚 A 的重量百分数总和为 50-80 重量%,并且对,对-双酚 A、邻,对-双酚 A 和次要产物的重量百分数总和为 100 重量%。

2. 如权利要求 1 所述的物质混合物,以所产生的混合物的总重量计,它还包含 0-90 重量%的苯酚。

3. 如权利要求 1 至 2 中任一项所述的物质混合物在制备聚合物材料中的用途。

4. 如权利要求 1 至 2 中任一项所述的物质混合物在制备酚树脂、环氧树脂或甲醛树脂中的用途。

5. 一种制备如权利要求 1 至 2 中任一项所述的物质混合物的方法,其中在制备双酚 A 的过程中,脱水后,从结晶和过滤过程中产生的母液中取出下流,并且使其变成惰性,然后将其放入容器中。

6. 一种制备如权利要求 1 至 2 中任一项所述的物质混合物的方法,其中在制备双酚 A 的过程中,脱水后,从结晶和过滤过程中产生的母液中取出下流,然后蒸馏浓缩之,在温度为 40-50°C、停留时间为 1-6 小时进行结晶,从中萃取出双酚 A-苯酚的结晶加合物,过滤分离,使剩余的液体混合物变成惰性,然后将其放入容器中。

含双酚 A 的物质混合物

[0001] 本发明涉及包含双酚 A 的物质混合物和制备它们的两种方法以及它们在制备聚合物材料中的应用。

[0002] 作为制备多种商业产品的起始物料或中间体,双(4-羟基芳基)烷烃(在下面称为双酚)是重要的。双酚可以由苯酚和羰基化合物经缩合反应制得。可以使用取代的苯酚或未取代的苯酚。

[0003] 从苯酚和丙酮的反应获得的缩合产物,即 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A, BPA, 对,对-BPA)在工业上具有特别重要的意义。BPA 可用作制备各种类型聚合物材料的起始物料,所述聚合物材料如聚芳基化物、聚醚酰亚胺、聚砜和改性的酚醛树脂。较适宜的应用领域是制备环氧树脂和聚碳酸酯。

[0004] 从诸如专利 US-A 2 775 620 和 EP-A-0 342 758 中可以得知将苯酚与羰基化合物经酸催化反应制备双酚的方法。

[0005] 普通结构的双酚可以采用与制备 BPA 相类似的方法制备。

[0006] 酚树脂是经下述方法获得的人造树脂,将苯酚(或双酚 A)与醛,尤其是甲醛进行缩合反应,将获得的缩合物进行衍生反应(derivatisation)或将苯酚加成到不饱和化合物如乙炔、萜烯或天然树脂上。

[0007] 称为环氧树脂的化合物,或者是可用于制备热固性材料、每摩尔含有一个以上环氧基团的低聚化合物,或者是相应的热固性材料本身。通过与合适的硬化剂进行聚加成反应或者经环氧基团的聚合反应可以使环氧树脂发生转化。目前世界上 90% 以上的制备方法都是采取将双酚 A 与表氯醇进行反应。

[0008] 术语“甲醛树脂”包括工业上非常重要的脲、蜜胺、苯酚和广义上的呋喃树脂,所述呋喃树脂是通过将甲醛与脲、蜜胺、苯酚或酚类(包括双酚 A)和包含 NH 或 OH 基的糠醇单体进行缩合反应制得。

[0009] 聚合物材料,如酚树脂、环氧树脂或甲醛树脂,可以使用双酚 A 作为原料来制备。这种方法的缺点在于纯的双酚 A 是昂贵的,此外,同样不好是当使用纯的双酚 A 作为原料来制备时,所述聚合物材料的性能并非最佳的。

[0010] 这样,本发明所基于的目的是提供一种不具有上述已有技术中的缺点但能制备聚合物材料如酚树脂、环氧树脂或甲醛树脂的方法。

[0011] 本发明的目的是使用包含双酚 A 和在制备双酚 A 的过程中产生的次要(secondary)产物的物质混合物来制备聚合物材料如酚树脂、环氧树脂或甲醛树脂。

[0012] 因此,本发明提供一种包含双酚 A 和在制备双酚 A 的过程中产生的次要产物的物质混合物。

[0013] 本发明的物质混合物包含(数据以重量%表示):

[0014] 对,对-BPA :35-75,较好是 40-65

[0015] 邻,对-BPA :5-25,较好是 10-20

[0016] 双酚的总和(对,对-BPA+ 邻,邻-BPA) :50-80,较好是 60-70

[0017] 在制备双酚 A 的过程中产生的次要产物 :50-20,较好是 40-30。

[0018] 对,对-BPA 和邻,对-BPA 以及次要产物的总和以重量百分数表示为 100 重量%。

[0019] 按本发明,在制备双酚 A 的过程中产生的次要产物是对,对-双酚 A 的异构体、苯并二氢吡喃(chromanes)、1,2-二氢化茚、苯酚、所述物质的较高级缩合物和其结构没有详细说明的其它化合物。

[0020] 以所产生的混合物的总重量计,本发明的物质混合物也可以包含 0-90 重量%,较好 0-60 重量%,非常好 0-50 重量%的苯酚。

[0021] 当制备酚树脂等时,与本发明的组合物不同的组合物是不利的。例如,若高度反应性组分苯酚的比例增加到大于 60 重量%,则在制备基于热固性树脂的片材等的通常方法中的反应速率变得太快。与纯的苯酚相比,本发明的混合物在控制反应速率和有目标地引入交联点和支化点来控制聚合物结构上具有诸多优点。

[0022] 本发明也提供使用所述物质混合物来制备聚合物材料如酚树脂、环氧树脂或甲醛树脂的方法。

[0023] 本发明也提供制备本发明物质混合物的三种不同的方法,分下述三段对它们进行描述:

[0024] 一种制备本发明物质混合物的方法,其中在制备双酚 A 的过程中,先脱水,然后从结晶和过滤过程中产生的母液中取出下流(substream),并且宜使其变成惰性,较好是在分离仍然存在的任何苯酚后,再将其放入容器中。

[0025] 一种制备本发明物质混合物的方法,其中在制备双酚 A 的过程中,先脱水,然后从结晶和过滤过程中获得的母液中取出下流,将其送入在酸离子交换剂上进行的、温度为 50-90℃、停留时间为 2-12 小时的重排反应(而后某些次要产物重排,获得对,对-双酚 A),较好是在分离仍然存在的任何苯酚后,从这样重排的变得惰性的产物中取出下流,然后将其放入容器中。

[0026] 一种制备本发明物质混合物的方法,其中在制备双酚 A 的过程中,先脱水,然后从结晶和过滤过程中获得的母液中取出下流,较好将其送入在酸离子交换剂上进行的、温度为 50-90℃、停留时间为 2-12 小时的重排反应(而后某些次要产物重排,获得对,对'-双酚 A),然后蒸馏浓缩之,接着在温度为 40-50℃、停留时间为 1-6 小时进行结晶,从中萃取出双酚 A-苯酚的结晶加合物,过滤分离,较好是在分离仍然存在的任何苯酚后,使剩余的液体混合物变成惰性,然后将其放入容器中。

[0027] 本发明具有许多优点;尤其是,本发明的物质混合物是高质量的并且具有良好的贮藏稳定性。它们可用作制备高质量聚合物材料如酚树脂、环氧树脂或甲醛树脂的原料。

[0028] 当所用的苯酚较好是不含酸、不含碱和不含金属时,本发明的物质混合物较好用苯酚进行稀释。

[0029] 本发明的物质混合物较好是在惰性条件下,即尤其是在排除氧的条件下进行制备。

[0030] 作为制备所述聚合物材料的原料,与纯的双酚 A 相比,本发明的物质混合物具有诸多优点。例如,聚合速率的调节较简单,此外,用本发明的物质混合物可以在所述聚合物材料中引入目标交联点和支化点。

[0031] 与本发明的组合物不同的物质混合物组合物在制备聚合物材料如酚树脂中是不利的。例如,若高度反应性组分苯酚的比例增加到大于 60 重量%,尤其是大于 90 重量%,

则在制备基于热固性树脂的片材产品等的通常方法中的反应速率变得太快。与纯的苯酚相比,本发明的物质混合物在调节反应速率和在聚合物材料中有目标地引入交联点和支化点来调节聚合物结构上具有诸多优点。

[0032] 本发明制备 BPA 的方法较好是基于苯酚与丙酮的酸催化反应,其中在反应中所用的苯酚:丙酮的量之比大于 5 : 1。均相或多相的 Brönsted 酸或 Lewis 酸可用作酸催化剂,举例说,即它是强的无机酸如盐酸或硫酸。宜使用凝胶状或大孔的磺化交联的聚苯乙烯树脂(酸离子交换剂)。下面给出的细节是关于使用酸离子交换剂作为催化剂的制备方法。

[0033] 为了获得高的选择性,可以在合适的巯基化合物作为助催化剂存在下进行苯酚与丙酮的反应。这些化合物可以均匀地溶解在反应溶液中或通过离子键或共价键固定到磺化聚苯乙烯基体上。反应单元较好是固定层床或流化床,它们在上部或在下部横截或是反应蒸馏柱类型的柱。

[0034] 在酸催化剂和巯基化合物作为助催化剂存在下苯酚与丙酮进行反应的过程中,制得一种混合物产物,除了未反应的苯酚和任意的丙酮外,它主要还包含 BPA 和水。另外,也还有少量典型的次要缩合反应产物,例如 2-(4-羟基苯基)-2-(2-羟基苯基)丙烷(邻,对-BPA)、取代的茛、羟基苯基 1,2-二氢化茛醇(hydroxyphenyl indanols)、羟基苯基苯并二氢吡喃(hydroxyphenylchromanes)、取代的咕吨和在分子结构中含有三个或更多个苯环的较高稠合的化合物。

[0035] 所述次要产物,以及水、苯酚和丙酮会削弱 BPA 用于制备聚合物的适用性,必须采用合适的方法将它们分离。对于原料 BPA 来说,尤其是当制备聚碳酸酯时,通常要求高纯度。

[0036] 通常采用多步一连串合适的提纯方法如悬浮结晶、熔体结晶、蒸馏和解吸对 BPA 进行处理(working up)和提纯。在一个工业上较好的实施方案中,当 BPA/苯酚加合物结晶出来时,通过冷却反应混合物,BPA 以与苯酚大约等摩尔结晶加合物的形式从反应混合物中分离出来。结晶过程较好是以悬浮结晶的形式进行。悬浮结晶被理解为由于冷却从液体中结晶,其中晶体形成含有液体的悬浮液(固/液)。然后,若需要进一步提纯的话,则使用适用于固/液分离的设备如旋转式过滤器或离心机从液相中分离出 BPA/苯酚加合物晶体。这样,所得加合物晶体的 BPA 纯度一般大于 99 重量%,对于次要组分,其苯酚含量约为 40 重量%。可以用一般包含一种或多种来自丙酮、水、苯酚、BPA 和次要组分的合适洗涤,去除粘附到加合物晶体表面上的杂质。

[0037] 在固/液分离过程中产生的液体流(母液)包含苯酚、BPA、反应过程中产生的水和未反应的丙酮,它富含一般在制备 BPA 过程中产生的次要组分。在一个较好的实施方案中,这种母液再循环到反应单元中。为了保持酸离子交换剂的催化活性,较好是蒸馏除去所产生的任何水,其中仍然存在的任何丙酮也可以任意地从母液中除去。这样获得的脱水反应流充满苯酚和丙酮,使其返回到反应单元中。或者,在 BPA/苯酚加合物进行悬浮结晶前,也可以蒸馏除去部分或全部的水和丙酮。在上述蒸馏步骤中,也可以蒸馏除去反应溶液中存在的某些苯酚。

[0038] 在这类的循环过程的情况下,问题在于制备 BPA 产生的次要产物会积累在循环流中,这样会导致催化剂体系失活。为了避免次要组分在循环流中过分积累,任选地在通过蒸馏部分或完全回收苯酚后,从 BPA 树脂的过程链中除去某些循环流。

[0039] 另外,已证实较好是在固/液分离后并在除去水和残余的丙酮之前或之后,让某些或全部量的循环流通过用酸离子交换剂填充的重排单元。此单元通常在比反应单元高的温度下运行。在这种重排单元中,在其所存在的条件下,某些从制备 BPA 获得的并且存在于循环流中的次要组分可被异构化,获得 BPA,这样 BPA 的总产率会提高。

[0040] 然后,在反应溶液的悬浮结晶和上述固/液分离完成后,排出所得的 BPA/苯酚加合物晶体,若需要的话,进行进一步提纯,其中包括分离苯酚并且任意地使次要组分的浓度下降。

[0041] 这样,从苯酚、有机溶剂、水或按悬浮结晶法所述的化合物的混合物重结晶加合物晶体。通过选择合适的溶剂也可以完全或部分地除去加合物晶体中存在的苯酚。重结晶后在 BPA 中任意残留的苯酚而后也可以采取合适的蒸馏、解吸或萃取法完全被去除。

[0042] 或者,也可以首先从加合物晶体中除去苯酚。这样做的较好方法是使用热惰性气体的熔体解吸、真空蒸馏或所述方法的组合。这样,从加合物晶体就可以获得残留苯酚浓度小于 100ppm 的 BPA。通过控制合适的反应和任选地加入稳定剂,就可以确保在经蒸馏或解吸除去苯酚的过程中遇到的热应力条件下 BPA 不显著地分解。

[0043] 基于从反应溶液进行悬浮结晶的工艺条件,当进行固/液分离和晶体洗涤时,所得的 BPA 适用于在从加合物晶体中除去苯酚后制备聚合物材料。必须在除去苯酚后对所得的 BPA 进行进一步的提纯操作,这尤其是为了制备高质量的材料如聚碳酸酯。最终的提纯可以经下述方法进行,从水或合适的有机溶剂中进行悬浮结晶,以静态或动态层结晶的形式进行熔体结晶,用水、中性、酸式或碱式盐的水溶液或合适的有机溶剂进行萃取,或采用单步或多步蒸馏的形式。可以通过采取所述提纯操作或其合适的组合法获得纯度大于 99.9 重量%的 BPA,这种 BPA 尤其适用于制备高质量的聚合物材料。

[0044] 本发明一种较好实施方案的特征在于,脱水后,从在制备双酚 A 所述方法的结晶和过滤过程中产生的母液中取出下流。这种下流较好相应于所得母液的 5-15 重量%。这种下流较好包含小于 0.5 重量%的水和较好小于 0.1 重量%的丙酮。为了制备本发明的物质混合物,宜过滤上述下流,宜从中完全除去痕量的酸,然后在任何情况下,使混合物变成惰性,在较好为 60-100℃的温度下,将其放入较好由不锈钢制成的容器中。

[0045] 本发明另一个较好实施方案的特征在于,在酸离子交换剂上,在较好为 50-70℃,尤其是 60-70℃,特别好为 65℃的温度下,使按上一段文字所述方法制得的下流异构化。这样,可异构化的成分如邻,对-双酚 A 就异构化成为对,对-双酚 A。在异构化反应器中的停留时间较好为 2-12 小时,尤其是 3-8 小时,特别好为 3-4 小时。为了制备本发明的物质混合物,在异构化后过滤下流,宜从中完全除去痕量的酸,然后在任何情况下,使混合物变成惰性,在较好为 60-100℃的温度下,将其放入较好由不锈钢制成的容器中。

[0046] 本发明另一个较好实施方案的特征在于,脱水后,从在制备双酚 A 所述方法的结晶和过滤过程中产生的母液中取出下流。这种下流较好相应于所得母液的 5-15%。这种下流较好包含小于 0.5 重量%的水和小于 0.1 重量%的丙酮。然后在酸离子交换剂上进行的温度为 50-90℃、停留时间为 2-12 小时的重排反应中使下流转变。然后,蒸馏浓缩下流。在此过程中,基本上除去苯酚。浓缩后苯酚的含量较好为小于 70 重量%,尤其是小于 60 重量%。以这种方式浓缩的混合物宜分温度为 40-50℃、停留时间为 1-6 小时的 1-2 步结晶步骤进行结晶。过滤分离这样获得的双酚 A/苯酚的结晶加合物,将其加到制备双酚 A 的

主过程中。任意地在进一步浓缩后,宜对剩余的液体混合物或其部分(其中较多的苯酚被去除)进行过滤,以便制备本发明的物质混合物,宜从中完全除去痕量的酸,然后在任何情况下,使混合物变成惰性,在较好为 80-125℃ 的温度下,将其放入较好由不锈钢制成的容器中。

[0047] 本发明的物质混合物较好另外包含比例为 0-90 重量%,尤其是 0-60 重量%,特别好为 0-50 重量%的苯酚。

[0048] 图 1 图示了本发明制备物质混合物的方法。该图说明了本发明一个较好的实施方案;本发明的范围并不局限于此图。

[0049] 将苯酚和丙酮送入单元 1,在单元 1 中进行反应,获得双酚 A。在单元 2 中双酚 A 和苯酚的加合物进行结晶。另外,在单元 2 中分离结晶的加合物。将分离的加合物加到单元 3 中,在其中对双酚 A 进行分离和处理。将剩余的母液从单元 2 转移到单元 4 中,在其中除去水分(脱水)。将 85-95 重量%的部分从单元 4 连同 2-6 重量%的丙酮进料返回至单元 1 中。在单元 4 之后,可以分离本发明的物质混合物。将单元 4 中较少部分(5-15 重量%)的脱水母液加到单元 5 中。在单元 5 中进行重排。在单元 5 之后,可以分离本发明的物质混合物。将单元 5 中重排的母液加到单元 6 中。在单元 6 中,除去苯酚,通过过滤结晶和分离双酚 A/苯酚的加合物固体。在单元 6 之后,任意地在经已知方法如蒸馏、解吸等除去仍然存在的任何苯酚后,可以从剩余的母液中分离本发明的物质混合物。将回收的苯酚从单元 6 连同 2-6 重量%的丙酮进料加到单元 1 中。将在单元 4、5 或 6 之后分离的本发明的物质混合物送入容器装填步骤。

[0050] 下面,通过实施例对本发明进行说明,但本发明的范围并不局限于这些实施例。

[0051] 下面,通过实施例给出本发明的物质混合物和其制备方法。每次制备都按图 1 所描绘的方案进行。

[0052] 本发明物质混合物所述的组成参考几个从各物质混合物制得的批料。在各批料中,所有组分的总和为 100 重量%。

[0053] 在单元 4 之后分离本发明的物质混合物(BPG 1)。

[0054] 在单元 5 之后分离本发明的物质混合物(BPG 2)。

[0055] 在单元 6 之后分离本发明的物质混合物(BPG 3)。

[0056] BPG1

[0057] 对,对-BPA 50-60 重量%

[0058] 邻,对-BPA 10-20 重量%

[0059] 双酚的总和¹⁾ 65-75 重量%

[0060] 三苯酚 0-5 重量%

[0061] 1,2-二氢化茛 0-10 重量%

[0062] 苯并二氢吡喃 5-15 重量%

[0063] 剩余的组分²⁾ 30-2 重量%

[0064] BPG2

[0065] 对,对-BPA 60-70 重量%

[0066] 邻,对-BPA 5-15 重量%

[0067] 双酚的总和¹⁾ 65-75 重量%

[0068]	三苯酚	0-3 重量%
[0069]	1,2- 二氢化茛	0-10 重量%
[0070]	苯并二氢吡喃	5-15 重量%
[0071]	剩余的组分 ²⁾	30-2 重量%
[0072]	BPG3	
[0073]	对,对 -BPA	35-45 重量%
[0074]	邻,对 -BPA	10-20 重量%
[0075]	双酚的总和 ¹⁾	55-65 重量%
[0076]	三苯酚	0-5 重量%
[0077]	1,2- 二氢化茛	5-15 重量%
[0078]	苯并二氢吡喃	15-25 重量%
[0079]	剩余的组分 ²⁾	30-2 重量%
[0080]	¹⁾ 对,对 -BPA+ 邻,邻 -BPA	

[0081] ²⁾ 除了苯酚和双酚 (对,对 -BPA+ 邻,对 -BPA+ 邻,邻 -BPA) 外的所有组分。剩余的组分例如由各种酚类、较高分子量的缩合物、异丙烯基苯酚等组成。

[0082] 下面,提供对比例:

[0083] 按 BPG1 相同的方式获得 BPG4,但不除去酸或痕量的酸。BPG4 的水含量大于 0.5 重量%。在超过 5 天之后,开始时具有对,对 -BPA 的浓度为 50.2 重量%并且剩余组分的浓度为 29.4 重量%的 BPG4 分解了。分解之后,BPG4 的组成为 47.7 重量%的对,对 -BPA 和 32.2 重量%的剩余组分。

[0084] 按 BPG2 相同的方式获得 BPG5,但重排的初始混合物是 50.2 重量%对,对 -BPA 和 8.2 重量% 1,2- 二氢化茛的混合物。在 80℃时,在不合适的条件下进行重排 15 小时。结果是 1,2- 二氢化茛的生成增多并且对,对 -BPA 发生分解。在不合适的条件下进行重排后,BPG5 的对,对 -BPA 的浓度为 42.7%,1,2- 二氢化茛的含量为 15.0 重量%。

[0085] 按 BPG3 相同的方式获得 BPG6,但不采取惰性条件。在环境条件下超过 5 天之后,发生了明显的颜色变坏 (表示成碘颜色指数)。碘颜色指数从 300 增加到大于 1,000。另外,对,对 -BPA 的浓度由于分解而下降。

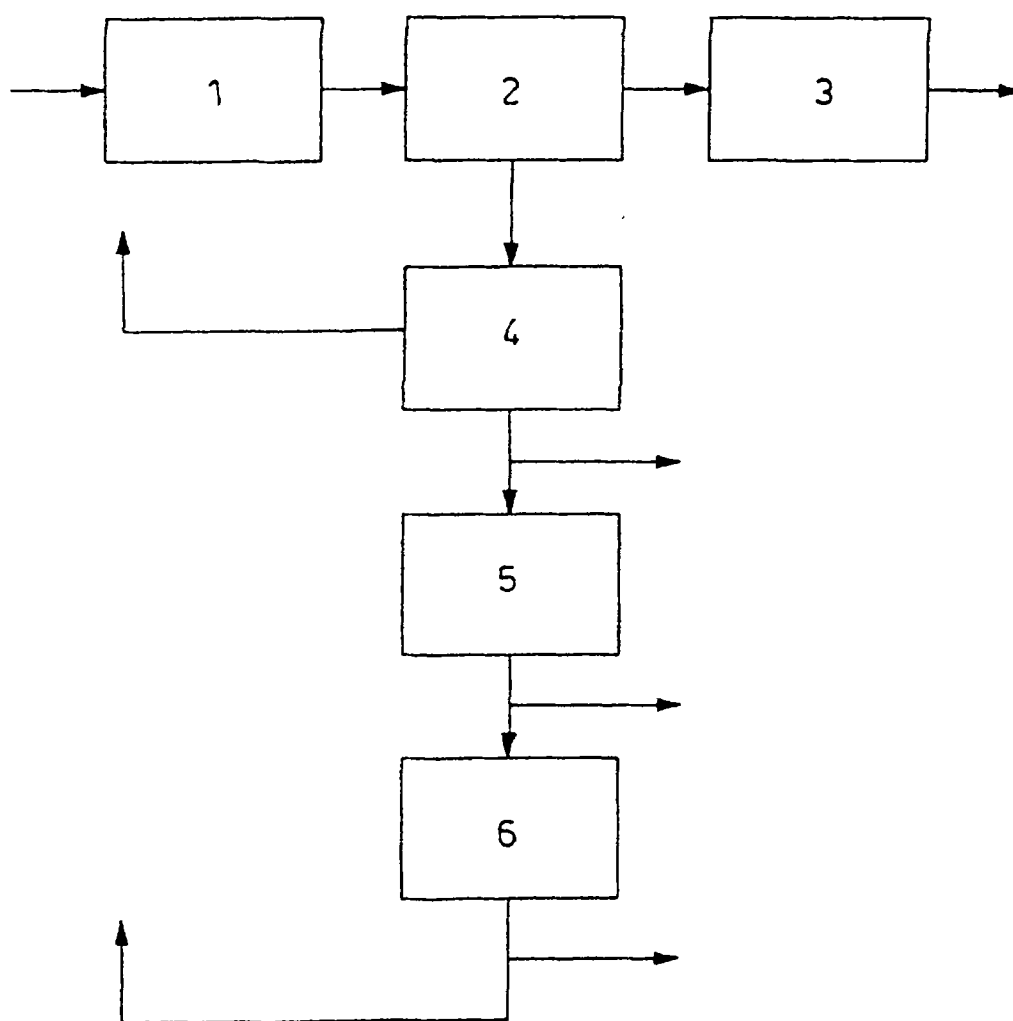


图 1