



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

200 351

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 16 11 77
(21) PV 7555-77

(51) Int. Cl.¹ C 07 C 39/16

B 01 J 35/00

(40) Zveřejněno 30 11 79
(45) Vydáno 30 11 83

(75) JEŘÁBEK KAREL ing. CSc., BERÁNEK LUDVÍK ing. CSc., SETÍNEK KAREL ing. CSc.,
Autor vynálezu PRAHA, ČEŠKA VÁCLAV ing., PROCHÁZKA LUBOMÍR ing., ŠREJBER JOSEF, ÚSTÍ NAD LABEM,
ČERVINKA MAX ing. CSc., SEIFERT JAN ing., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy bisfenolů

1

Vynález se týká způsobu přípravy bisfenolů kondenzací fenolů a ketonů za katalýzy iontoměničovou pryskyřicí se speciální strukturou polymerní hmoty, která zabezpečuje vysokou rychlost průběhu kondenzace.

Jako katalyzátory pro přípravu bisfenolů kondenzací fenolů a ketonů se s výhodou používají silně kyselé katexy. Tak např. podle US patentů 3 049 568, 3 394 089 a 3 760 006 se používají silně kyselé katexy, většinou za přítomnosti promotorů obsahujících merkaptoskupinu vázaných různým způsobem na ionex. Druh ionexu, který má být použit jako katalyzátor, bývá specifikován pouze jako silně kyselý, bez zvláštního zřetele k charakteru jeho polymerního skeletu. Přesto však právě volba určitého typu polymerního skeletu je pro aktivitu ionexového katalyzátoru v procesu přípravy bisfenolů kondenzací fenolů a ketonů velmi důležitá. Reicker a Gates například udávají, že ionex Dowex 50W X-4, což je poměrně málo zesítěný katex obsahující 4 % divinylbenzenu, je dobrým katalyzátorem syntézy 4,4-(1-methylidene)bisfenolu z fenolu a acetonu. Naproti tomu výše zesítěný ionex stejného typu Dowex 50W X-8, obsahující 8 % divinylbenzenu, byl pro tuto reakci katalyticky neaktivní. Je tedy vidět, že důležitou vlastností polymerního skeletu ionexových katalyzátorů pro přípravu bisfenolů je nízké zesíťování. Nízko zesíťované ionexy značně botnají a to umožňuje dostatečně rychlý transport reagujících látek a produktů mezi aktivními skupinami a povrchem částic ionexu. To je zvláště důležité, jestliže se reakce zúčastňují molekuly větších rozměrů, jako je tomu právě u syntézy bisfenolů. V důsledku velkých změn objemu mezi nezbotnalým a zbotnalým stavem v reakčním pro-

středí dochází u těchto iontoměničů ke vzniku mechanických pnutí a praskání částic ionexu. Snadná deformovatelnost částic ionexu spolu se změnami v jeho granulometrickém složení může mít za následek zvyšování tlakového spádu přes lože katalyzátoru, popřípadě i jeho úplné ucpaní.

Mohlo by se zdát, že tyto potíže lze vyřešit použitím tak zvaných makroretikulárních ionexů, jako katalyzátoru, u kterých je styk s aktivními skupinami uvnitř zrn ionexu usnadňován porezní strukturou jejich polymerního skeletu. Tyto ionexy mají dosti vysoký stupeň zesíťení, obsah divinylbenzenu u běžně dodávaných ionexů tohoto typu bývá 15 až 25 %. Tak rigidní polymerní skelet je potřeba proto, aby se porézní struktura udržela i po zavedení aktivních skupin. Lze však výpočtem dokázat, že póry u komerčních makroretikulárních ionexů o specifickém povrchu 20 až 50 m²/g zpřístupňují přímo nejvýše asi 2 až 5 % aktivních skupin. K ostatním je možný přístup prostřednictvím zbotnění polymerní hmoty. Bude ukázáno na příkladech, že tyto ionexy nejsou nejvhodnějšími katalyzátory syntézy bisfenolů.

Podstatou vynálezu je způsob přípravy bisfenolů kondenzací fenolů s ketony, při němž se kondenzace provádí v přítomnosti ionexového katalyzátoru, jehož polymerní skelet je tvořen kopolymerem styrenu s divinylbenzenem, s případnou příměsí etylvinylbenzenu, v němž divinylbenzen, jako zesíťující složka, je heterogenně rozložen v objemu zrn ionexového katalyzátoru. Přídavkem rozpustidel typu alifatických uhlovodíků s 5 až 13 atomy uhlíku, mastných kyselin s 15 až 20 atomy uhlíku, aromatických uhlovodíků s 6 až 9 atomy uhlíku, alifatických halogenovaných uhlovodíků s 1 až 4 atomy uhlíku a halogenovaných derivátů benzenu nebo jejich směsí a/nebo přísadou látek působících přenos řetězce jako tetrachlormetanu nebo alkylmerkaptanu s 4 až 14 atomy uhlíku, které mohou být do polymerační směsi přidány již na počátku nebo až v průběhu polymerace.

Je známo, že při kopolymeraci styrenu a divinylbenzenu vzniká, vlivem vyšší polymerační rychlosti divinylbenzenu, na počátku reakce polymer s vyšším zesíťením než na jejím konci (brit. pat. 1 292 226). Při přípravě běžných typů ionexů je však vlivem vzájemného prorůstání polymerních klubek tento efekt do značné míry stírán. Přídavkem vhodných rozpouštědel do polymerační směsi však lze jednotlivá polymerní klubka během jejich růstu od sebe separovat. K tomuto účelu jsou vhodná rozpouštědla, která jsou mísitelná s monomery, ale ve kterých vznikající polymer nebotná, např. alifatické uhlovodíky nebo mastné kyseliny.

Permeabilitu polymerního skeletu lze dále zvýšit bráněním vzájemnému propletení polymerních řetězců během jejich růstu. K tomuto účelu je vhodné přidat do polymerační směsi rozpouštědla, ve kterých vznikající polymer nebotná, např. aromatické nebo halogenované uhlovodíky nebo jiné vhodné solventy. Tyto přísady solvují rostoucí polymerní řetězce, separují je od sebe a tak brání jejich vzájemnému proplétání.

Třetí možností příznivého ovlivnění polymerní struktury ionexového katalyzátoru pro syntézu bisfenolů je využití jevu známého v makromolekulární chemii jako efekt přenosu řetězce. Nazývá se tak účinek určitých přísad do polymerační směsi, např. tetrachlormetanu nebo merkaptanů, které způsobují zastavení vývinu již rostoucího řetězce a ve stejném okamžiku iniciují počátek růstu řetězce nového. Dosáhne se tím zvýšení výskytu kratších polymerních řetězců vyrůstajících ze základního polymerního skeletu, u nichž byl růst přerušen dříve než

mohl být volný konec zabudován do dalšího polymerního řetězce. Přísady způsobující tento efekt mohou být přidány do polymerační směsi již na počátku nebo také až v průběhu kopolymerace.

Všechny výše popsané způsoby ovlivnění polymerní struktury ionexového katalyzátoru syntézy bisfenolů mohou být použity samostatně i v různých kombinacích.

Při navrhovaném postupu syntézy bisfenolů s ionexovým katalyzátorem majícím optimalizovanou strukturu polymerního skeletu je vhodné využít již zmíněného příznivého účinku přísad sirných sloučenin ať již rozpuštěných v reakční směsi nebo vhodným způsobem vázaných na ionexový katalyzátor.

V dalším jsou uvedeny příklady syntézy bisfenolů podle tohoto postupu s použitím ionexových katalyzátorů s optimalizovanou strukturou polymerního skeletu a pro porovnání i s použitím běžných komerčních typů ionexů.

Příklady provedení

Běžným postupem suspenzní polymerace byly připraveny vzorky polymerních skeletů vycházející z těchto složení základních polymeračních směsí:

- 85,6 g styrenu, 16,8 g divinylnbenzenu (61,5 % účinné složky) a 78,5 g technického benzinu frakce o teplotě varu 80 až 95 °C
- 169 g styrenu, 15 g divinylnbenzenu (61,7 %), 140 g benzinové frakce o teplotě varu 150 až 175 °C a 76 g toluenu
- 194,7 g styrenu, 21,3 g divinylnbenzenu (61,7 %), 60 g stearinu a 24 g toluenu
- 89 g styrenu, 8,5 g divinylnbenzenu (61,7 %), 25 g benzinové frakce o teplotě varu 70 až 110 °C a 10 g tetrachlormetanu.

Všechny polymery byly po odstranění inertních složek a usušení zbotnány dichlorethanem a sulfonovány kyselinou sírovou. Výsledné katexy měly výměnnou kapacitu 4,97 až 5,20 mval/g.

Syntéza jednoho z bisfenolů, Dianu, z fenolu a acetonu byla prováděna v laboratorním průtokovém reaktoru při teplotě 70 °C. Do reaktoru byla nastříkována směs fenolu a acetonu v molárním poměru 8 : 1 s přísadou 0,5 % hmot. etylmerkaptanu. Analýza výstupní směsi byla prováděna vysoce účinnou kapalinovou chromatografií a výsledky byly vyjadřovány v procentech konverze acetonu. Výsledky jsou uvedeny v tabulce.

TABULKA

Porovnání výsledků syntézy dianu s použitím různých ionexových katalyzátorů.

Teplota 70 °C, molární poměr fenolu a acetonu 8 : 1, 0,5 % hmot. etylmerkaptanu

Katalyzátor	Zatížení katalyzátoru g reakč.směsi/g katal.h	Konverze acetonu %
Vzorek a)	8	34
	4,5	39
	2,5	51
Vzorek b)	9,4	54
	4,4	65
	3,7	75
Vzorek c)	8	42

	4,5	46,5
	2,7	54
Vzorek d)	9,6	58
	5,6	61
Wofatit Y-37	8,7	22
	4,4	25
	2,7	33
Amberlyst 15	9,6	24
	4,9	45
Ostion KS	8,6	29
	4,4	40
	3,2	48

Všechny testované ionexy měly v reakčním prostředí zhruba stejný objem lože katalyzátoru.

Z porovnání hodnot uvedených v tabulce je vidět, že při syntéze bisfenolů prováděné podle tohoto vynálezu s použitím katalyzátorů s optimalizovanou strukturou polymerního skeletu (vzorky a až d) lze za jinak stejných podmínek dosáhnout výrazně vyšších konverzí než při použití komerčních katalyzátorů jak makroretikulárního (Wofatit Y-37, Amberlyst 15), tak i standardního typu (Ostion KS).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy bisfenolů kondenzací fenolů s ketony, vyznačený tím, že kondenzace se provádí v přítomnosti ionexového katalyzátoru, jehož polymerní skelet je tvořen kopolymerem styrenu s divinylbenzenem, s případnou příměsí etylvinylbenzenu, v němž divinylbenzen, jako zesíťující složka, je heterogenně rozložen v objemu zrn ionexového katalyzátoru přidávkem rozpustidel typu alifatických uhlovodíků s 5 až 13 atomy uhlíku, mastných kyselin s 15 až 20 atomy uhlíku, aromatických uhlovodíků s 6 až 9 atomy uhlíku, alifatických halogenovaných uhlovodíků s 1 až 4 atomy uhlíku a halogenovaných derivátů benzenu nebo jejich směsí a/nebo přísadou látek působících přenos řetězce, jako tetrachlormetanu nebo alkylmerkaptanů s 4 až 14 atomy uhlíku, které mohou být do polymerační směsi přidány již na počátku nebo až v průběhu polymerace.