

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

131 609

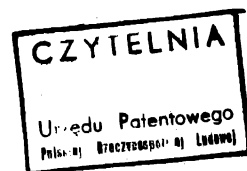
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 80 08 15 (P. 226295)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 03 01

Opis patentowy opublikowano: 1985 11 30



Int. Cl.³ C07C 37/88
C07C 39/06

Twórcy wynalazku: Maciej Kiedik, Piotr Kusz, Józef Gowin,
Józef Kołt, Teodor Bek, Andrzej Kupiec

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia",
Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Sposób odbarwiania i stabilizacji barwy alkilofenoli i bisfenolu A

Przedmiotem wynalazku jest sposób odbarwiania i stabilizacji barwy alkilofenoli zwłaszcza jedno- lub dwupodstawionych alkilofenoli, zawierających od 4 do 12 atomów węgla w grupie lub w grupach alkilowych, to jest szeregu od butylofenolu do dodecylofenolu, a także odpowiednich dwualkilofenoli jak dwubutylofenol, dwuheksylofenol, dwunonylofenol, dwudodecylofenol i inne, otrzymywanych w reakcji fenoli z olefinami wobec kationitów jako katalizatorów, zwłaszcza silnie kwaśnych sulfonowanych kopolimerów styrenu i dwuwinylobenzenu oraz sposób odbarwiania i stabilizacji barwy bisfenolu A, otrzymywanego w reakcji fenolu z acetonem wobec wyżej wymienionych katalizatorów.

Ważnym parametrem jakościowym alkilofenoli i bisfenolu A jest barwa. Od produktu wysokiej jakości wymagana jest jak najjaśniejsza barwa - na ogół poniżej 100 jednostek w skali Hazena i jej stabilność w czasie długotrwałego przechowywania. Zabarwienie alkilofenoli i bisfenolu A przenosi się bowiem na końcowe produkty z nich otrzymywane, pogarszając ich jakość, a nawet dyskwalifikując je dla określonych zastosowań. Zabarwienie produktu może być wynikiem niedokładnego usunięcia resztek katalizatora przed końcową destylacją i powstawania, w warunkach wysokiej temperatury podczas destylacji, barwnych związków, nadtlenków żywicy i produktów rozkładu katalizatora.

Znanych jest wiele sposobów odbarwiania i stabilizacji barwy alkilofenoli i bisfenolu A. W zależności od przyczyny powstawania barwy są to sposoby fizyczne, jak filtracja i destylacja próżniowa w zachowawczych warunkach temperaturowych oraz sposoby chemiczne, polegające na stosowaniu dodatków odbarwiających i stabilizujących barwę i odnoszące się na ogół do określonej metody wytwarzania i określonego katalizatora.

Znany z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 752 398 sposób odbarwiania zaleca stosowanie dodatku kwasu fosforowego do wyjściowego fenolu. Z kolei opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 168 578 proponuje stosowanie dodatku kwasu podfosforowego, podfosforynu sodu lub potasu do wsadowej mieszaniny reakcyjnej, zawierającej fenol, czynnik alkilujący i katalizator alkilacji o charakterze nieorganicznym dla uzyskania w efekcie alkilofenolu o poprawionej barwie. Natomiast opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 256 346 dotyczy stosowania dodatków fosforynów organicznych do mieszaniny poreakcyjnej w procesie otrzymywania bisfenolu A przy użyciu nieorganicznych katalizatorów, po neutralizacji mieszaniny poreakcyjnej. Inny opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki, nr 3 553 272, obejmuje również stosowanie dodatków fosforynów organicznych w odniesieniu do alkilofenoli z tym, że dodatki te wprowadza się

w końcowej fazie produkcyjnej w warunkach zabezpieczających przed hydrolizą dodawanych związków. Opis patentowy Wielkiej Brytanii nr 1 022 583 zaleca dla poprawy stabilności barwy bisfenoli wprowadzanie w czasie procesu produkcyjnego bardzo niewielkich dodatków kwasu szczawiowego, cytrynowego, winowego lub ich soli, w ilości od 0,0001 do 0,005% wagowych przed oddestylowaniem fenolu. Opis patentowy PRL nr 100 082 proponuje dodawanie do mieszaniny poreakcyjnej po wprowadzeniu jej ze strefy reakcyjnej lub do alkilowanego fenolu lub do dwufenylopropanu dwuskładnikowej kompozycji odbarwiającej zawierającej podfosforyn sodu lub potasu albo kwas podfosforowy oraz kwas szczawiowy w stosunku wagowym tych dwu składników od 1:5 do 5:1, w ilości od 0,01% wagowych do 2% wagowych w stosunku do mieszaniny poreakcyjnej lub alkilowanego fenolu lub dwufenylopropanu a następnie całość podgrzewa do temperatury powyżej 120°C po czym wydziela się gotowy produkt znanymi sposobami.

Przedstawiony w opisie patentowym Japonii nr 7 768 134 sposób odbarwiania alkilofenoli i fenolu polega na stosowaniu wodzianu lub siarczanu hydrazyny. Powszechnie znane jest działanie hydrochinonu jako inhibitora procesu polimeryzacji i stabilizatora barwy (patrz Chemia związków wielkocząsteczkowych, autor S. Porejko, WNT 1965, str. 36 i 148) oraz jego stosowanie w procesach destylacji związków łatwo ulegających polimeryzacji, na przykład związków pochodnych kwasu akrylowego.

Istota wynalazku polega na odbarwianiu i stabilizowaniu barwy alkilofenoli, otrzymywanych w reakcji fenoli z olefinami wobec silnie kwaśnego kationitu typu sulfonowanego kopolimeru styrenu i dwuwinylobenzenu oraz bisfenolu A, otrzymywanego w reakcji fenolu z acetonem wobec tego samego typu kationitu, przez zastosowanie dodatków odbarwiających i stabilizujących barwę w postaci dwuskładnikowej kompozycji odbarwiającej zawierającej hydrochinon i kwas szczawiowy w stosunku wagowym tych dwu składników od 1:200:1. Kompozycję tę dodaje się do mieszaniny poreakcyjnej po wyprowadzeniu jej ze strefy reakcji lub bezpośrednio do alkilofenolu lub bisfenolu A w ilości od 0,005% wagowych do 3% wagowych w stosunku do mieszaniny poreakcyjnej lub alkilofenolu lub bisfenolu A, a następnie całość podgrzewa się do temperatury powyżej 80°C, najkorzystniej od 110°C do 220°C, po czym wydziela się gotowy produkt znanymi sposobami.

Poprawę i stabilizację barwy uzyskuje się zarówno w przypadku wprowadzania kompozycji odbarwiającej do półproduktów uzyskiwanych po wyprowadzeniu mieszaniny reakcyjnej ze strefy reakcji, w której stosowano kationit jako katalizator, jak i surowych produktów zawierających fenol, a także w przypadku gotowych produktów. Można również przepuszczać mieszaninę poreakcyjną lub addukt bisfenol A - fenol lub bisfenol A lub alkilofenol przez filtr, zawierający kompozycję odbarwiającą jak wyżej, w temperaturze jak wyżej. Zaletą sposobu według wynalazku jest większy efekt odbarwiania i znaczna poprawa stabilności barwy alkilofenoli i bisfenolu A, otrzymywanych wobec silnie kwaśnego kationitu typu sulfonowanego kopolimeru styrenu i dwuwinylobenzenu niż to można było uzyskać stosując znane sposoby odbarwiania.

Sposób według wynalazku ilustrują następujące przykłady odnoszące się do alkilowanych fenoli i bisfenolu A, otrzymywanych wobec kationitu "Wofatit KPS" jako katalizatora, przy czym przykłady I i III przedstawiają dla celów porównawczych, proces prowadzony analogicznie jak w pozostałych przykładach ale bez dodatków odbarwiających według wynalazku. Barwa produktów w przykładach określona jest w skali jodowej dla produktów ciemniejszych, nie mieszczących się w zakresie 300 jednostek skali Hazena oraz w skali Hazena dla produktów jaśniejszych, nie mieszczących się w skali jodowej. Barwa około 250 jednostek w skali Hazena odpowiada w przybliżeniu 1 jednostce w skali jodowej.

Przykład I (porównawczy). Surowy nonylofenol o składzie 3,5% wagowych fenolu, 96,5% wagowych nonylofenolu wraz z produktami ubocznymi o barwie w skali jodowej 12 jednostek przedestylowano pod próżnią 0,0053 MPa uzyskując nonylofenol, o barwie 250 jednostek w skali Hazena i zawartość wolnego fenolu 0,25% wagowych. Po 3-tygodniowym przechowywaniu tego produktu w butelce szklanej w naświetlonym miejscu, w temperaturze otoczenia, stwierdzono wyraźne ściemnienie produktu. Barwa jego wyniosła 3 jednostki w skali jodowej.

Przykład II. Do surowego nonylofenolu według przykładu I dodano 0,2% wagowych mieszaniny hydrochinonu i kwasu szczawiowego w stosunku wagowym 10:1. Całość podgrzano do temperatury 200°C i po ochłodzeniu zmierzono barwę, która wynosiła 3 jednostki w skali jodowej. Następnie przedestylowano pod próżnią 0,0053 MPa uzyskując nonylofenol o barwie 70 jednostek w skali Hazena i zawartość wolnego fenolu 0,18% wagowych.

Przykład III. Z adduktu bisfenolu A z fenolem, zawierającego około 35% wagowych fenolu, wydzielono przez oddestylowanie pod próżnią około 0,067 MPa i przedmuchiwanie żywą parą wodną bisfenol A charakteryzujący się po stopieniu barwą 200 jednostek skali Hazena, a w stanie stałym szaroróżową i zawartością wolnego fenolu około 0,5% wagowych.

Przykład IV. Do adduktu dwufenylopropanu z fenolem według przykładu III dodano 0,05% wagowych mieszaniny hydrochinonu i kwasu szczawiowego w stosunku 150:1. Całość podgrzano do 200°C. Następnie z adduktu wydzielono bisfenol A w identycznych warunkach jak w przykładzie III i otrzymano produkt biały, którego barwa w stanie stopionym wynosiła 30 jednostek w skali Hazena. Po upływie 6 miesięcy przechowywania w szkło, w miejscu naświetlonym w temperaturze otoczenia barwa wynosiła 31 jednostek w skali Hazena.

Przykład V (porównawczy). Do adduktu dwufenylopropanu z fenolem według przykładu III dodano 0,05% hydrochinonu. Całość podgrzano do 200°C a następnie addukt wydzielono analogicznie jak w przykładach III i IV otrzymując produkt o barwie w stanie stopionym 150 jednostek w skali Hazena.

Przykład VI. Do bisfenolu A według przykładu III o barwie szaroróżowej, a w stanie stopionym, w temperaturze 160°C, wynoszącej 200 jednostek w skali jodowej, dodano 0,1% wagowych hydrochinonu i kwasu szczawiowego w stosunku wagowym 100:1. Całość podgrzano do temperatury 200°C, a następnie oznaczono barwę w temperaturze 160°C, wynosiła ona 60 jednostek w skali Hazena. Po upływie 6 miesięcy przechowywania w warunkach jak w przykładzie IV barwa wynosiła 62 jednostki w skali Hazena.

Przykład VII. Do dwunonylofenolu o barwie 12 jednostek w skali jodowej dodano 0,2% wagowych mieszaniny hydrochinonu i kwasu szczawiowego w stosunku wagowym 20:1, całość intensywnie wymieszano i podgrzano do temperatury 100°C. Po odfiltrowaniu osadu ochłodzono i zmierzono barwę - wynosiła ona 4 jednostki w skali jodowej. Produkt ten przechowywano przez 6 miesięcy w naświetlonym miejscu w szkle, w temperaturze otoczenia. Po tym okresie barwa wynosiła również 4 jednostki w skali jodowej.

Przykład VIII (porównawczy). Do dwunonylofenolu z przykładu VII dodano 0,2% wagowych mieszaniny podfosforu sodu i kwasu szczawiowego w stosunku wagowym 1:1, całość intensywnie wymieszano i podgrzano do temperatury 100°C. Barwa po odfiltrowaniu wynosiła 9 jednostek w skali jodowej. Po 6 miesięcznym okresie przechowywania w naświetlonym miejscu w szkle, w temperaturze otoczenia barwa pogorszyła się do 14 jednostek w skali jodowej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób odbarwiania i stabilizacji barwy alkilofenoli oraz bisfenolu A przy użyciu dodatków odbarwiających i stabilizujących barwę, wprowadzanych do mieszaniny poreakcyjnej po wyprowadzeniu jej ze strefy reakcji lub do alkilofenolu lub do bisfenolu A i przez podgrzanie całej mieszaniny do temperatury powyżej 80°C, najkorzystniej od 110°C do 220°C, z n a m i e n n y t y m, że jako kompozycję odbarwiającą stosuje się kompozycję dwuskładnikową zawierającą hydrochinon i kwas szczawiowy o stosunku wagowym tych składników jak 1-200:1, w ilości 0,005% do 3% wagowych w stosunku do mieszaniny poreakcyjnej lub do alkilofenolu lub do bisfenolu A.