[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07C 39/367 (2006.01)
C07C 37/62 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99817053.4

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1243703C

[22] 申请日 1999.12.20 [21] 申请号 99817053.4
[86] 国际申请 PCT/IN1999/000073 1999.12.20
[87] 国际公布 WO2001/046106 英 2001.6.28
[85] 进入国家阶段日期 2002.6.20
[71] 专利权人 索勒瑞斯化学技术有限公司
地址 印度马哈拉施特邦
[72] 发明人 尚塔拉姆·纳拉扬·奈克
达尔马·拉特纳卡·拉姆达斯·奈克
M·马杜萨乌丹·拉奥
审查员 旭 昀

[74] 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司
代理人 高龙鑫 徐金国

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

高纯度 4,4－异亚丙基－双－(2,6－二溴苯酚)和制备该高纯度 4,4－异亚丙基－双－(2,6－二溴苯酚)的方法

[57] 摘要

本发明公开了高纯度 4－4'－异亚丙基－双－(2，6－二溴苯酚)，其特征在于离子溴化物低于 10ppm，在碱性溶液中的颜色为 60－100HU，HPLC 纯度约 99.9%，20%的甲醇溶液的 APHA 低于 10.0HU，铁少于 1.0ppm，20%甲醇溶液的浊度低于 5.0NTU，10%浆状物的 pH 为 6.0－7.0，平均粒度为 250－280μm 且静止角等于或小于 35°。产物通过如下方法制备：使双酚 A 与溴在“与水不混溶”极性溶剂中，在过氧化氢存在下反应，在反应后陈化反应产物，用还原剂除去过量的溴，用阴离子表面活性剂、碱、还原剂和软化水的混合物在控制的 pH 条件下洗涤产物层，部分蒸馏有机溶剂，冷却含有产物的介质，过滤粗产物，与碱、还原剂和软化水一起沸腾粗产物，过滤 TBBA，用软化水洗涤产物并干燥，以高产率得到最终高纯度 TBBA。

1. 制备纯度为 99.9%的 4,4'-异亚丙基-双-(2,6-二溴苯酚)的方法，包括使 4,4'-异亚丙基-双-苯酚与溴在单氯苯中，在过氧化氢存在条件下反应，反应后陈化反应产物，用作为还原剂的偏亚硫酸氢钠除去过量的溴，用作为阴离子表面活性剂的十二烷基苯磺酸、作为碱的碳酸钠、作为还原剂的偏亚硫酸氢钠和软化水的混合物在控制的 pH 值 2-4 的条件下分别洗涤产物层，蒸馏除去 65－80 体积%的单氯苯，冷却含有产物的介质至 5－10℃，过滤粗产物，使粗产物与作为碱的碳酸钠、作为还原剂的偏亚硫酸氢钠和软化水一起在 pH 值 5.5－6.0 下沸腾，过滤产物 4,4'-异亚丙基-双-(2,6-二溴苯酚)，用软化水洗涤产物并干燥以得到产率为 96.5%，纯度为 99.9%的产物 4,4'-异亚丙基-双-(2,6-二溴苯酚)。

2. 如权利要求 1 的所述的方法，其特征在于，所述过氧化氢具有 10-50 重量%的浓度。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述作为表面活性剂的十二烷基苯磺酸的用量为 35－100ppm 每摩尔 4,4'-异亚丙基-双-苯酚。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述的洗涤在 75-90℃的温度下进行。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述回收的溶剂重新使用。

高纯度 4,4-异亚丙基-双-(2,6-二溴苯酚)和制备该高纯度 4,4-异亚丙基-双-(2,6-二溴苯酚)的方法

发明领域

本发明涉及高纯度 4,4-异亚丙基-双-(2,6-二溴苯酚)，也称为四溴双酚 A(TBBA)，还涉及制备该高纯度四溴双酚 A(TBBA)的方法。

发明背景

化学名称为 4,4'-异亚丙基-双-(2,6-二溴苯酚)[缩写为 TBBP]的四溴双酚 A(TBBA)是工业中具有广泛应用的特殊化学品，尤其用作为—

·反应阻燃剂，生产用于电子封装的化合物、印刷电路板、家用产品和电子产品的壳体的环氧树脂。

·在 ABS 中的添加剂阻燃剂，用作八溴二苯基氧化物的替代品。

·聚碳酸酯和不饱和聚酯树脂的添加剂。

·苯氧基封端的 TBBA 的原料，其用于 PBT 和聚酯热塑弹性体。

·TBBA-二烷基醚的原料，其用于聚丙烯，表面涂层和聚苯乙烯泡沫。

·TBBA-双(羟基乙基醚)衍生物的原料，其用于生产不饱和，饱和聚酯和 Dacron-900 纤维。

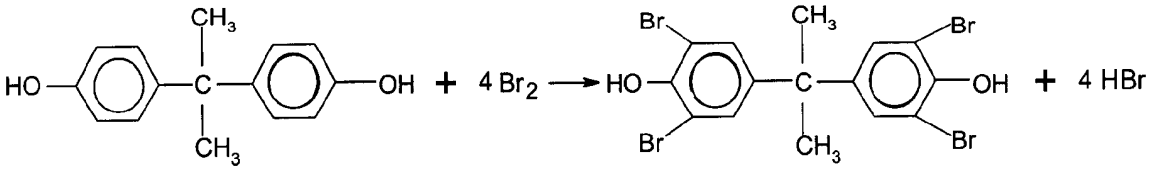
·TBBA-双(二溴丙基)醚，其用于生产 V-2-PP 水管。

在这些应用中，所使用的 TBBA 必须是纯的，没有反应副产物，具有非常低的离子杂质，以及良好的颜色性质。在若干生产应用中，使用 TBBA 的优点在于它是具有特定粒度分布和静止角的自由流动粉末或晶体。

涉及制备 TBBA 方法的现有技术致力于以适合于最终应用的最合乎需要的纯度和特性得到 TBBA。

现有技术

制备 TBBA 的常用方法基于如下反应的双酚 A 的溴化过程。



(双酚A) (TBBA)

在反应中还会形成少量溴化不足的双酚组分，它将需要回收形成的HBr以利用用于溴化过程的溴，从而达到成本最优化，降低最终产物受到副产物的污染以及由 HBr 形成的离子杂质。在得到具有“高产率”的“高纯度”TBBA 中遇到若干困难。

美国专利 No.3546302(1970)使用由 0.2-20 份水和 1 体积不反应的“与水不混溶的”液体有机溶剂，例如 CH_2Cl_2 组成的两相溶剂体系。溴化过程在回流条件下进行 6 小时，逐渐分离 TBBA。分离的 TBBA 具有 181-3℃的熔点，该方法具有涉及回收 HBr 以重新使用的若干问题，导致昂贵原料的损失。

德国专利 No.2227439(1972)通过在反应介质中加入过氧化氢水溶液试图克服在重新使用 HBr 的方法中的弱点，还建议了若干在反应介质中用于将 HBr insul 转化为 Br_2 的其它氧化剂，例如氯、溴。然而，它具有粗产物的低产率(75-95%)问题，粗产物包括二、三和四溴化产物。母液的重复使用将提高产率，但使得该过程麻烦且不适用于生产规模操作。

日本专利 No.7955538(1979)通过添加超过 100ppm 的表面活性剂解决从反应结束时得到的乳化液分离溴化产物的问题。产率保持在 89.3%-95.2%范围内，产品质量不令人满意。另一日本专利 No.79119452(1978)尝试通过将 TBBA 溶解在氢氧化钠水溶液中，随后加入盐酸以重新沉淀产物来纯化 TBBA。然而，最终产物仍有颜色问题，最终产物的 APHC(颜色)不低于 30。

以色列专利 IL 64610(1985)描述了生产 TBBA 的方法，其中双酚 A 与溴的反应在基本上“与水不混溶的”有机溶剂组分和含有过氧化氢的水溶液组分存在下进行，并加入不超过 100ppm 的表面活性剂。分离 TBBA 产物得到的母液被循环到反应体系中。最终产物纯度达 99.5%(气相色谱法)，产率达 95%。然而，该专利没有说明最终产物的颜色特征(APHC)和离子杂质的含量，而它们在决定其最终应用中是关键的。

美国专利 5237112(1993)概述了对早期方法的明显改善方法，它包括在惰性溶剂中，在用无机酸酸化的过氧化氢存在条件下(少于转化所有形成的 HBr 为 Br_2 的数量)溴化双酚 A。在反应完成后，将反应物质沸腾，从而分离水相和非水相，分离出在非水相中的 HBr 辅助产物(与 TBBA 一起)，用碱性亚硫酸盐水溶液洗涤，用软化水漂洗。最终产物加热处理 30 秒至 1 小时。最终产物具有<20ppm的离子杂质，然而该专利要求保护高产率但"没有公开"量化的产率数据。最终产物的颜色(APHC)或结构方面的质量也没有公开，该篇 US 专利的重点在于通过附加的最终产物的加热过程以降低离子杂质。

欧洲专利申请 No.EP372154(1993)公开了尝试用醇结晶 TBBA 以得到范围为 150-500ppm 的大粒度单晶，然而，所述的方法遇到工业生产的实际困难的挑战。

高产率和高纯度 TBBA 方法的工业要求继续着，而现有技术中所述的方法未提供高纯度的最终产物或不能得到高于 95%的产率。

发明目的

因此，本发明的主要目的是提供高纯度的四溴双酚 A(TBBA)。

本发明的另一目的是提供制备所述高纯度四溴双酚 A(TBBA)且产率超过 95%的方法。

发明概述

本发明涉及 4-4'-异亚丙基-(2,6-二溴苯酚)，其特征在于离子杂质低于 10ppm，在碱性溶液中的颜色为 60-100HU，HPLC 纯度约 99.9%,20%甲醇溶液的 APHA 低于 10.0HU，铁少于 1.0ppm，20%甲醇溶液的浊度小于 5.0NTU，10%浆状物的 pH 为 6.0-7.0，平均粒度为 250-280μm 且静止角等于或小于 35^0。

本发明还涉及制备高纯度 4，4'-异亚丙基 -(2,6 - 二溴苯酚)的方法，其包括使双酚 A 与溴在"与水不混溶的"极性溶剂中，在过氧化氢存在条件下反应，反应后陈化反应产物，用还原剂除去过量的溴，用阴离子表面活性剂、碱、还原剂和软化水的混合物在控制的 pH 条件下洗涤产物层，

部分蒸馏有机溶剂，冷却含有产物的介质，过滤粗产物，与碱、还原剂和软化水一起沸腾粗产物，过滤 TBBA，用软化水洗涤产物并干燥以得到最终高产率和高纯度的 TBBA。

通过该方法，得到自由流动的 TBBA，产率(～96.5％)，纯度(99.9％，HPLC)，mp183℃，离子杂质<10ppm，20％碱性溶液的颜色<100HU，平均粒度～270μm，最适合于广泛的工业应用。

详细描述

本发明的方法包括如下步骤：

在与水不混溶的“非极性”溶剂和水中加入双酚 A；

在该混合物中加入过氧化氢；

在特定温度范围内和足以使双酚 A 四溴化的时间内于反应混合物中加入合适数量的溴；

陈化反应混合物；

在反应结束时使用偏亚硫酸氢钠除去过量溴；

用阴离子表面活性剂、碱、偏亚硫酸氢钠和软化水的混合物洗涤产物(非水相)；

蒸馏出大部分溶剂；

冷却浓缩的产物层，随后过滤粗产物；

与水、偏亚硫酸氢钠和碱一起沸腾产物；

过滤产物和用软化水洗涤滤饼；

干燥产物。

在本发明中使用的溶剂可选自在水中具有低溶解性的各种非极性溶剂，选择的溶剂应显示容易和快速的相分离。优选卤代烃、卤代芳烃和芳烃，氯苯或二氯乙烷，对每摩尔双酚 A，5-10 摩尔溶剂是合适的，过氧化氢的浓度可在 10-50％w/w 间变化。

原则上尽管可用任何表面活性剂使有机和水层之间的相分离易于进行，但阴离子表面活性剂是最合适用于提高相分离和溶剂回收。对每摩尔双酚 A，35-100ppm 表面活性剂对于所需用途是足够的。发明人惊奇地发现，在洗涤阶段，通过混合软化水、碱和偏亚硫酸氢钠，在 75-90℃保持

2-4 的 pH，洗涤含有产物 TBBA 和辅助产物溴是最佳的。所使用的碱可以是碱金属氢氧化物、碳酸盐或它们的混合物。洗涤后的含有 TBBA 的有机层在 5-10℃下冷却以得到 TBBA 结晶。然而，当有机层中的 70-80 体积%溶剂被蒸馏后，冷却浓缩的有机层，则粗 TBBA 的产率明显提高。在 TBBA 结晶中夹带或内嵌的离子溴化物为 30-40PPM。本发明的另一重要发现是得到非常高纯度的 TBBA 的方法，当粗 TBBA(含有 30-40PPM 离子溴化物)与软化水、偏亚硫酸氢钠和碱在 pH5.5-6.0 一起沸腾时，用软化水进一步洗涤回收的 TBBA，随后在 70℃下正常干燥，得到离子杂质<10PPM 的最终产物。不在高温下加热或用表面活性剂等进行的洗涤，是必须的。在本发明中，处理还确保具有良好颜色和纹理特性的高产率的产物。

特别地，本发明涉及制备纯度为 99.9%的 4,4'-异亚丙基-双-(2,6-二溴苯酚)的方法，该方法包括使 4,4'-异亚丙基-双-苯酚与溴在溶剂如单氯苯中，在过氧化氢存在条件下反应，反应后陈化反应产物，用还原剂如偏亚硫酸氢钠除去过量的溴，用阴离子表面活性剂如直链烷基苯磺酸（在本发明中为十二烷基苯磺酸）、碱如碳酸钠、还原剂如偏亚硫酸氢钠和软化水的混合物在控制的 pH 值 2-4 的条件下分别洗涤产物层，蒸馏除去 65－80 体积%的溶剂如单氯苯，冷却含有产物的介质至 5－10℃，过滤粗产物，使粗产物与碱、还原剂和软化水一起在 pH 值 5.5－6.0 下沸腾，过滤产物 4,4'-异亚丙基-双-(2,6-二溴苯酚)，用软化水洗涤产物并干燥以得到产率为 96.5%，纯度为 99.9%的产物 4,4'-异亚丙基-双-(2,6-二溴苯酚)。

所述过氧化氢具有 10-50 重量%的浓度；

所述作为表面活性剂的十二烷基苯磺酸的用量为 35－100ppm 每摩尔 4,4'-异亚丙基-双-苯酚；

所述的洗涤在 75-90℃的温度下进行；

所述回收的溶剂可重新使用。

本发明的方法通过非限制性实施例予以说明。

实施例-1

制备 4,4'-异亚丙基-双-(2,6-二溴苯酚)

将单氯苯(480ml)、 1 摩尔双酚 A、100ml 水和 2.1 摩尔 30%w/w 过氧

化氢加入 2 升带有搅拌装置、溴添加设备和温度计插孔的 3 口烧瓶中。剧烈搅拌反应物质，并在搅拌溶液中加入 2.1 摩尔溴。反应的热量通过冰浴散失，并保持反应混合物的温度低于 25℃。在溴加完后，反应混合物在 45℃下保持 2.0h，使用 200ml 的 130-gpl 偏亚硫酸氢钠溶液除去过量的溴。向反应物质中加入 0.035gm 直链烷基苯磺酸，搅拌 10 分钟后停止搅拌。分离出水层，用 500ml 水、1g 偏亚硫酸氢钠洗涤有机层并使用 250gpl 苏打溶液调节洗液的 pH 至 2-4。重复洗涤 3 次以上，由反应混合物蒸馏出 365.0ml 单氯苯与附加的 200ml 水，将反应物质冷却到 5℃，过滤粗产物，用 500mlDM 水洗涤。由此得到的粗产物具有 32PPM 离子杂质，它与 500mlDM 水、3.0g 偏亚硫酸氢钠一起沸腾，使用 250gpl 碳酸钠溶液调节 pH 至 5.5-6.0。最后过滤产物，用 250mlDM 水洗涤和在 70℃下干燥。

干产物的重量＝525 克，相应的产率为 96.5％。

产物分析如下：

1.熔点	:	183℃
2.纯度(HPLC)	:	99.9％
3.离子溴化物	:	08ppm
4.20％甲醇溶液的 APHA	:	6.0HU
5.10％浆状物的 pH	:	6.55
6.20％碱性溶液的颜色	:	<100HU
7.20％甲醇溶液的浊度	:	3.0NTU
8.平均粒度(90％)	:	275μm
9.静止角	:	35^0

实施例-2

如下方法与实施例-1 相同，但蒸馏出的单氯苯是 350ml，而不是 365ml。干产物的重量＝520 克，相应的产率为 96.5％。

产物分析显示如下特性：

1.熔点	:	183℃
2.纯度(HPLC)	:	99.9%
3.离子溴化物	:	<10ppm
4.20%甲醇溶液的 APHA	:	5.0HU
5.10%浆状物的 pH	:	6.12
6.20%碱性溶液的颜色	:	<100HU
7.20%甲醇溶液的浊度	:	2.4NTU
8.平均粒度(90%)	:	270μm
9.静止角	:	35^0

本发明产物的特性是高纯度(99.9%HPLC 纯)、甲醇溶液的APHA<10HU，20%甲醇溶液的浊度<5NTU，10%浆状物的pH6.0-7.0，离子杂质<10PPM，20%碱性溶液的颜色<100HU，且平均晶体粒度为250-280nm，静止角为35^0。

这些特性使得产物于工业规模操作上易于使用，使得最终产品没有颜色和污染。本发明的方法得到的产物可有效用于本专利所述的所有最终应用中。