

Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8002705**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het bereiden van watervrije zouten van alkalimetaal en bisfenol.**
- ⑤1 Int.Cl.: C07C39/235, C07C49/83, C07C147/10, C07C149/36, C07C37/74, C07C39/44, C07C43/295.
- ⑦1 Aanvrager: General Electric Company te Schenectady, New York, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.H. Boelsma c.s.
Octroobureau Polak & Charlouis
Laan Copes van Cattenburch 80
2585 GD 's-Gravenhage.

- ②1 Aanvraag Nr. 8002705.
- ②2 Ingediend 9 mei 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 9 mei 1979.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 37440 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

- ④3 Ter inzage gelegd 11 november 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor het bereiden van watervrije zouten van alkalimetaal en bisfenol.

In het Britse octrooischrift 890.432 wordt vermeld dat bisfenolen bij verwarming gemakkelijk ontleed worden en dat alkalische materialen de ontleding van bisfenol katalyseren. Derhalve vereiste de bereiding van watervrije of praktisch watervrije alkalimetaaldifenoxiden volgens
5 formule (1) van het formuleblad, waarbij alkalimetaalionen en het bisfenol direkt met elkaar in kontakt worden gebracht, vaak zorgvuldig geregelde uit een aantal stappen bestaande methoden. Onder "watervrij" of "praktisch watervrij" wordt hier verstaan dat het bisfenolzout minder dan 1 gew.% water (betrokken op het gewicht van het bisfenolzout) bevat, als bepaald
10 met het reagens volgens Karl Fischer. In formule (1) is M een alkalimetaalion en Z een tweewaardige organische groep die hieronder nader wordt gedefinieerd. Zo wordt bijv. volgens het Amerikaanse octrooischrift 3.852.242 eerst een alkalimetaalalkoxide gevormd, dat hierna wordt omgezet met een bisfenol in aanwezigheid van een koolwaterstof als oplosmiddel. De over-
15 maat koolwaterstof wordt door verdampen uit het mengsel verwijderd en het verkregen bisfenolzout gedurende 1 uur bij 100° C onder verlaagde druk gedroogd.

De uitvinding berust op de ontdekking dat bisfenolen, die geneutraliseerd zijn met een stoechiometrisch of praktisch stoechiometrisch
20 equivalente hoeveelheid van een alkalimetaalhydroxide, zeer stabiel zijn bij verhoogde temperaturen en dat watervrije of praktisch watervrije difenoxide-zouten volgens formule (1) direkter en sneller bereid kunnen worden en geïsoleerd kunnen worden als een praktisch zuiver en watervrij poeder door een hydraat van het difenoxide-zout, bijv. dinatrium-bisfenol-A-hexa-
25 hydraat, of een waterig mengsel van het bisfenol en een alkalimetaalhydroxide, bijv. bisfenol-A en natriumhydroxide, waarbij het bisfenol en het alkalimetaalhydroxide in het waterige mengsel aanwezig zijn in stoechiometrische of praktisch stoechiometrische hoeveelheden, op een temperatuur tot 350° C te verhitten.

30 De uitvinding verschaft een werkwijze volgens welke men:
(1) water bij een temperatuur tot 350° C door snelle verdamping verwijdert uit een waterbevattend bisfenolzout, en wel
(A) een materiaal dat praktisch vrij is van hiermee fysisch gekombineerd water, en wel een hydraat van een bisfenol-alkalimetaalzout, of
35 (B) een waterige oplossing of brij, verkregen door neutralisatie van een bisfenol met een stoechiometrisch equivalente hoeveelheid van een alkalimetaalhydroxide in aanwezigheid van water; en

800 27 05

(2) uit het in stap (1) verkregen mengsel het watervrije of praktisch watervrije residu isoleert.

Voorbeelden van alkalimetalen die door het symbool M in formule (1) worden voorgesteld, zijn natrium, kalium, lithium, enz. Voorbeelden van groepen die door het symbool Z in formule (1) worden voorgesteld, zijn groepen met de formules (2), (3), (4), (5), (6) en (7) en tweewaardige organische groepen volgens de algemene formule (8), waarin X een tweewaardige groep is volgens formule $-C \underset{y}{H}_{2y}-$ (waarin y een geheel getal met een waarde van 1-5 voorstelt), $-C(O)-$, $-SO_2-$, $-O-$ of $-S-$, en m een getal met een waarde van 0 of 1.

Voorbeelden van bisfenolen die volgens de uitvinding kunnen worden omgezet in alkalimetaalzouten, zijn:

- 2,2-bis(2-hydroxyfenyl)propaan;
- 2,4'-dihydroxydifenylnmethaan;
- 15 bis(2-hydroxyfenyl)methaan;
- 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propaan, hier verder ook wel "bisfenol-A" of "BFA" genoemd;
- 2(4-hydroxyfenyl)-2(3'-hydroxyfenyl)propaan;
- 1,1-bis(4-hydroxyfenyl)ethaan;
- 20 1,1-bis(4-hydroxyfenyl)propaan;
- 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)pentaan;
- 3,3-bis(4-hydroxyfenyl)pentaan;
- 4,4'-dihydroxybifenyl;
- 4,4'-dihydroxy-3,3',5,5'-tetramethylbifenyl;
- 25 2,4'-dihydroxybenzofenon;
- 4,4'-dihydroxydifenylsulfon;
- 2,4'-dihydroxydifenylsulfon;
- 4,4'-dihydroxydifenylsulfoxide;
- 4,4'-dihydroxydifenylsulfide;
- 30 hydrochinon;
- resorcinaol;
- 3,4'-dihydroxyfenylmethaan;
- 4,4'-dihydroxybenzofenon; en
- 4,4'-dihydroxydifenylether.

Volgens een gelijktijdig met de onderhavige aanvraag ingediende aanvraag van dezelfde aanvrager kunnen de bisfenoxide-zouten worden gebruikt voor het bereiden van aromatische etherbisimiden of polyetherimiden, afhankelijk van de aard van het gebruikte nitro- of halogeenftaalimide. Zo kunnen de bisfenoxide-zouten volgens formule (1) bijv. in combinatie met bis- (nitroftaalimide) volgens het Amerikaanse octrooischrift 3.852.242 worden toegepast voor het

bereiden van polyetherimiden. De volgens de uitvinding bereide bisfenoxide-zouten kunnen ook worden gebruikt voor het bereiden van polyethersulfonen, polycarbonaten, polyesters en epoxyderivaten.

Volgens de uitvinding wordt een gehydrateerd zout van een
5 bisfenol, in de vorm van een verbinding of een waterig mengsel, in kontakt gebracht met een verhit oppervlak teneinde water af te scheiden, een praktisch watervrij poeder te verkrijgen en het verkregen poeder te isoleren.

Bij voorkeur is de temperatuur van het oppervlak voldoende
hoog, bijv. tot circa 350° C, ter verschaffing van een snelle verdamping
10 van water uit het hydraat van het bisfenolzout dat kan bestaan en geïsoleerd en ontleed worden als chemische verbinding of als in situ gevormd materiaal dat is opgelost in water, waarbij de fysische afscheiding van water vereist is.

Het verdampen van water uit het gehydrateerde bisfenolzout
15 kan bewerkstelligd worden door direkt kontakt met een heet oppervlak, bijv. een hete plaat of een trommeldroger, door toepassing van sproeidrogen, een gefluidiseerd bed, enz.

Het poedervormige bisfenolzout kan gemakkelijk geïsoleerd worden in de vorm van een watervrij droog poeder. Het bisfenolzout kan gedurende
20 onbepaalde tijd afgesloten worden bewaard.

De uitvinding wordt nader toegelicht in de onderstaande, niet-beperkende voorbeelden.

Voorbeeld I

Men liet een mengsel van 2,020 gew.dln. bisfenol-A, 1,407 gew.
25 dln. van een 50,3 %'s waterige natriumhydroxide-oplossing en 1,93 gew.dln. water korte tijd koken. De verkregen, tot vloeien in staat zijnde brij van het dinatriumzout van bisfenol-A werd uitgespreid over een met nikkel beklede messingplaat op een hete plaat die zich binnen een droge kamer bevond en was voorverhit op 300°-320° C. De verdamping van het water vond onmiddellijk plaats, onder verkrijging van een witte, poederachtige vaste stof. Gezien de bereidingsmethode was de poederachtige vaste stof het dinatriumzout van bisfenol-A. Na een totale verhittingstijd van 60 sekonden werd het bisfenol-A-zout verzameld. Uit het proton-KMR-spectrum van een oplossing in D₂O bleek dat het produkt vrij was van ontledingsprodukten. Verder bleek
35 uit het IR-spectrum van het bisfenol-A-zout dat het produkt volledig water-vrij was.

Men bereidde een dispersie van 1,4 gew.dln. van het watervrije dinatriumzout van bisfenol-A met 15 gew.dln. dimethylsulfoxide. Aan de dispersie voegde men 2,120 gew.dln. N-methyl-4-nitroftaalimide toe en roerde het verkregen mengsel onder stikstof gedurende een uur bij 75° C. Het reactie-

mengsel werd afgekoeld en in water gegoten. Men verkreeg een wit neerslag dat werd gefiltreerd, gewassen met water en gedroogd. Gezien de bereidingsmethode was het produkt 4,4'-bis(N-methylftaalimide-4-oxy)-2,2-difenypropaan. De opbrengst aan het produkt bedroeg 97 %.

5

Voorbeeld II

Volgens de werkwijze van Voorbeeld I bereidde men een brij van het dinatriumzout van bisfenol-A. Vervolgens voerde men de waterige brij naar een verhitte kalandar, terwijl men een inert gas dwars over het dinatriumzout van bisfenol-A voerde bij het overbrengen van het zout op
10 een verhitte metalen transportband en het laten overlopen in een verzamelvat. Men verkreeg watervrij dinatriumzout van bisfenol-A met minder dan 0,5 gew.% water, bepaald met het reagens volgens Karl Fischer.

De uitvinding is niet beperkt tot de bovenbeschreven voorbeelden, aangezien uiteraard binnen het raam van de uitvinding talrijke wijzigen mogelijk zijn voor het bereiden van alkalimetaalzouten van bisfenolen.
15

C O N C L U S I E S:

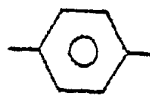
1. Werkwijze voor het bereiden van watervrije alkalimetaalzouten van bisfenolen, met het kenmerk dat men:
 - (1) door snelle verdamping bij een temperatuur tot circa 350° C water verwijdert uit een waterbevattend zout van een bisfenol, en wel
- 5 (A) een materiaal dat praktisch vrij is van fysisch gekombineerd water, en wel een hydraat van een alkalimetaalzout van een bisfenol, of
- (B) een waterige oplossing of brij, verkregen door neutralisatie van een bisfenol met een stoichiometrisch equivalente hoeveelheid van een alkali-metaalhydroxide in aanwezigheid van water; en
- 10 (2) het watervrije of praktisch watervrije residu uit het in stap (1) verkregen mengsel isoleert.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk dat men als bisfenol bisfenol-A gebruikt.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat men
- 15 als alkalimetaalhydroxide natriumhydroxide gebruikt.
4. Werkwijze volgens conclusies 1-3, met het kenmerk dat men de snelle verdamping uitvoert door sproeidrogen.
5. Werkwijze volgens conclusies 1-3, met het kenmerk dat men de snelle verdamping uitvoert door drogen met een trommel.

(1) MO-Z-OM

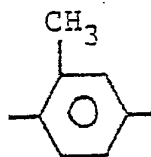
(2)



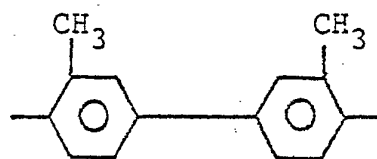
(2a)



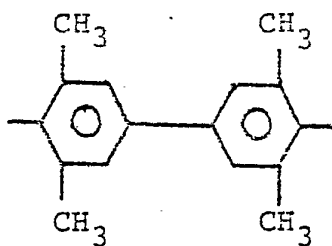
(3)



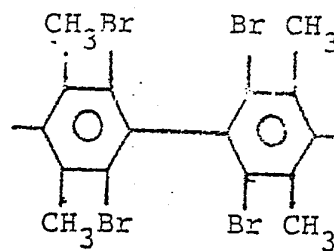
(4)



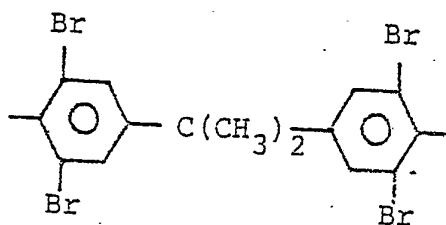
(5)



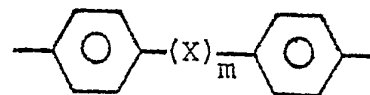
(6)



(7)



(8)



8002705