



Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Zgłoszono: 15. I. 1964 (P 103 461)

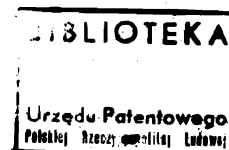
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 28. IV. 1966

Kl. 12q, 16

MKP C 07 c 37/20

UKD



Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Marian Słoń, mgr Romana Wanicka

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania bisfenoli

1

Pochodne dwuhydroksy-dwuarylometanu, zwane ogólnie bisfenolami, a zwłaszcza zawierające grupy hydroksylowe w pozycji para, stanowią wyjściowe produkty do otrzymywania żywic. Najważniejszy ich przedstawiciel, bisfenol A, czyli p-p'-dwuhydroksy-dwufenylo-propan daje cenne żywice w wyniku polikondensacji ze związkami zawierającymi grupy epoksydowe, oraz poliwęglany w reakcji z fosgenem. Szczególnie w tej ostatniej reakcji wymagany jest bisfenol o bardzo wysokiej czystości.

Powszechnie stosowaną metodą produkcji bisfenoli jest kondensacja fenoli z związkami zawierającymi w cząsteczce grupę karbonylową w środowisku kwaśnym lub obojętnym. Dla środowiska kwaśnego stosuje się przeważnie kwas solny, kwas siarkowy lub kwasy arylosulfonowe. W celu skrócenia czasu reakcji i polepszenia wydajności dodawane są różnego rodzaju katalizatory. Są to najczęściej związki siarki, jak alkilomerkaptany, tiofenole, tiokwasy organiczne, względnie ich sole. Czynniki te jednakże, dodane nawet w bardzo małej ilości zanieczyszczają produkt związkami siarki, trudnymi do usunięcia. Związki te w podwyższonych temperaturach reagują z bisfenolami, przy czym w wyniku reakcji powstają żywcowate produkty o niskiej temperaturze topnienia. Obecność związków siarki w mieszaninie reakcyjnej prowadzi również reakcję kondensacji w kierunku

2

tworzenia się niepożądanych produktów ubocznych, jakimi są związki izomeryczne bisfenoli.

Izomeryczne związki bisfenoli nie tylko zanieczyszczają produkt w sensie zabarwienia go, ale również mając często charakter wielofunkcyjny, powodują różnego typu zaburzenia przy produkcji żywic epoksydowych i poliwęglanowych, np. sieciowanie, w efekcie prowadząc do powstania żywic o niekorzystnych właściwościach. Uwolnienie się od związków izomerycznych bisfenoli przy stosowaniu powszechnie znanych metod produkcji jest kłopotliwe i kosztowne. Aby uniknąć komplikacji związanych ze stosowaniem jako katalizatorów związków zawierających siarkę próbowano również stosować katalizatory innego typu jak CaCl_2 — działający jednocześnie jako środek odciągający wodę (opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 2 468 982 z 1949 r.); H_3BO_3 — działający głównie jako środek antysulfonacyjny przy prowadzeniu reakcji w środowisku H_2SO_4 (opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 1 986 423 z 1933 r.) oraz FeCl_3 (A. Müller Chem. Z. 45, 632, 1921). Wzmiankę o możliwości stosowania tych katalizatorów podaje: A. Forni, La Chimica e l'Industria 40, 9, 727/1958). Katalizatory te nie dały jednak zadowalających rezultatów.

Według innego sposobu stosuje się BF_3 jako środek kondensujący (Żurnal Obszecznej Chemii 32, 6, 1945, 1962 r.). Sposób ten ze względu na uży-

cie BF_3 bez dodatku innego kwasu w stosunku aceton: $\text{BF}_3 = 1 \text{ mol} : 1,2 \text{ mola}$ nie ma praktycznego znaczenia wobec wysokiej ceny BF_3 .

Stwierdzono, że kondensacja acetonu z nadmiarem fenolu na dian zachodzi szczególnie łatwo z dobrą wydajnością i przy nieznacznej ilości izomerów dianu w produkcie końcowym, jeżeli reakcję prowadzi się w środowisku suchego chlorowodoru, doprowadzanego w sposób ciągły do substratów w reakcji, w obecności małych ilości katalizatorów Friedel-Crafts'a, jak BF_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , SnCl_4 , SbCl_5 , TiCl_4 , AlBr_3 lub ich kompleksów eterowych lub alkoholowych w ilości rzędu setnych, a nawet tysięcznych części mola na mol acetonu. Wprawdzie reakcja kondensacji fenoli ze związkami karbonyłowymi może zająć w środowisku chlorowodoru również bez dodatków katalizatorów, jednakże proces kondensacji wydłuża się tak znacznie, że metoda staje się nieopłacalna.

Ponadto stwierdzono, że niektóre z tych katalizatorów, a zwłaszcza BF_3 , wykazują dodatkowe działanie stabilizujące, nadając produktowi większą termoodporność i odporność na działanie czynników utleniających. Dzięki temu surowy dian wytrzymuje długotrwałe ogrzewanie w temperaturze powyżej temperatury topnienia, co umożliwia stosowanie metod destylacyjnych do oczyszczania i uzyskania w efekcie dianu o bardzo wysokim stopniu czystości o temperaturze topnienia 157°C . Reakcja w tym środowisku zachodzi z dostateczną szybkością już w temperaturze pokojowej, co pozwala na łatwe rozwiązanie sposobu prowadzenia procesu w sposób ciągły.

Proces kondensacji można prowadzić w szerokich granicach temperatur, najkorzystniej w temperaturach $30\text{--}70^\circ\text{C}$. Stosunek molowy fenolu do acetonu w zasadzie nie ma większego wpływu na wydajność procesu, jednak nadmiar fenolu wpływa na zmniejszenie zawartości izomerów w końcowym produkcie. Optymalny stosunek wynosi $4\text{--}6 \text{ moli fenolu na } 1 \text{ mol acetonu}$. Nadmiar fenolu dzięki małej ilości zanieczyszczeń może być z łatwością regenerowany na pełnowartościowy surowiec.

Spośród fenoli stosowanych do kondensacji ze związkami karbonyłowymi stosuje się najczęściej fenol i jego pochodne z podstawionymi w pozycji orto rodnikami alkilowymi lub halogenkami jak na przykład o-krezol, o-etylofenol, 2,6-dwutylofenol, o-chlorofenol i inne. Jako związki karbonylowe stosuje się: aceton, metyloetyloketon, acetofenon, acetyloaceton, jak również cykloheksanon, chloral, benzaldehyd, acetaldehyd, formaldehyd, aldehyd propionowy i inne.

Kondensację można prowadzić bądź w mieszaninie samych reagentów, bądź też w rozcieńczeniu odpowiednimi rozpuszczalnikami to jest takimi, które rozpuszczają produkty wyjściowe, a nie rozpuszczają produktów reakcji.

Sposobem według wynalazku kondensację bisfenoli można prowadzić również w sposób ciągły. W tym przypadku reagenty wysyca się przed wejściem do reaktora chlorowodorem płynącym w przeciuprądzie, najkorzystniej poprzez reaktor, do którego w sposób ciągły spływa mieszanina reagentów. Z reaktora produkty reakcji mogą również w sposób ciągły np. przez przelew przechodzić do dalszych zbiorników, w których reakcja dzięki obecności płynącego w przeciuprądzie chlorowodoru przebiega do końca.

Po zakończeniu kondensacji fazę organiczną oddziela się od fazy wodnej i poddaje dalszej obróbce, na przykład destylacji z parą wodną, destylacji próżniowej, ekstrakcji lub krystalizacji z rozpuszczalników, jak chlorobenzen, benzen, toluen i inne.

Przykład I. Do kolby trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszałko, termometr i chłodnicę zwrotną wprowadza się 58 g acetonu i 376 g fenolu, podłącza dopływ chlorowodoru w ilości około 5 g HCl /godzinę, uruchamia mieszałko i ogrzewa do temperatury 45°C . Następnie do kolby dodaje się 1,5 g SbCl_5 . Po upływie około 4 godzin pojawia się w kolbie zmętnienie i następuje obfita krystalizacja, której towarzyszy nieznaczny wzrost temperatury. Nasycanie chlorowodorem prowadzi się jeszcze w ciągu 1 godziny, aż do chwili, gdy temperatura zacznie opadać. Po zakończeniu kondensacji oddziela się warstwę organiczną, produkt rozpuszcza się w 160 g toluenu i przemywa gorącą wodą aż do zaniku reakcji kwaśnej. Następnie roztwór surowego bisfenolu poddaje się destylacji próżniowej. Destylację prowadzi się przy $20\text{--}30 \text{ mm Hg}$ w temperaturze kolby do temperatury 170°C . Po oddestylowaniu frakcji toluenu i następnie fenolu otrzymuje się jako pozostałość czysty p-p'-dwuhydroksy-dwufenylopropan o temperaturze topnienia 157°C z wydajnością $85\text{--}90\%$.

Przykład II. Do kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszałko, termometr i chłodnicę zwrotną wprowadza się 58 g acetonu i 376 g fenolu, podłącza dopływ chlorowodoru, uruchamia mieszałko i ogrzewa do temperatury 60°C . Następnie do kolby wprowadza się 0,66 g AlCl_3 . Nasycanie chlorowodorem prowadzi się w ciągu 3 godzin w ilości około 8 g chlorowodoru na godzinę. Po zakończeniu kondensacji mieszaninę poreakcyjną pozostawia się do krystalizacji. Masę krystaliczną stanowiącą surowy produkt odsączają się, rozpuszcza w 600 ml wody w temperaturze 90°C i następnie schładza do temperatury 30°C przy mieszaniu. Odsączone kryształy przemywa się wodą o temperaturze 30°C do usunięcia resztek fenolu i suszy. Otrzymuje się p-p'-dwuhydroksy-dwufenylopropan o temperaturze topnienia 157°C z wydajnością 85% .

Przykład III. Do kolby trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszałko, termometr i chłodnicę zwrotną wprowadza się 98 g cykloheksanu i 470 g feno-

lu, podłącza dopływ chlorowodoru, uruchamia mieszadło i ogrzewa do temperatury 80°C, po czym wprowadza się 1,75 g BF₃ w postaci kompleksu anizolowego. Nasycanie chlorowodorem prowadzi się w ciągu 3,5 godziny w ilości około 6 g/l godzinę. Pod koniec reakcji występuje niewielki wzrost temperatury. Po zakończeniu kondensacji oddziela się warstwę organiczną, rozpuszcza się w 200 g chlorobenzenu, przemywa paroma porcjami gorącej wody do zaniku reakcji kwaśnej. Następnie roztwór surowego bisfenolu poddaje się destylacji próżniowej. Destylację prowadzi się przy 20—30 mm Hg przy temperaturze w kolbie do 200°C. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika i fenolu otrzymuje się jako pozostałość czysty 1,1-bis(4-

-hydroksyfenylo)cykloheksan o temperaturze topnienia 186°C z wydajnością 85—90%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania bisfenoli przez kondensację fenoli ze związkami karbonyłowymi w środowisku chlorowodoru, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w strumieniu przepływającego suchego chlorowodoru i małych ilości katalizatorów typu Friedel-Crafts'a jak BF₃, AlCl₃, AlBr₃, ZnCl₂, SnCl₄, SbCl₅, TiCl₄, lub ich kompleksów eterowych lub alkoholowych stosowanych w ilościach katalitycznych.