

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 143896 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Ansøgning nr. 5715/75

(51) Int.Cl.³ C 07 C 39/16

(22) Indleveringsdag 16. dec. 1975

C 07 C 37/11

(24) Løbedag 16. dec. 1975

(41) Alm. tilgængelig 17. jun. 1977

(44) Fremlagt 26. okt. 1981

(86) International ansøgning nr. -

(86) International indleveringsdag -

(85) Videreførelsesdag -

(62) Stamansøgning nr. -

(30) Prioritet -

(71) Ansøger NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKY INSTITUT REZINOVYKH I LATEXNYKH IZDELY,
Moskva, SU: m. fl.

(72) Opfinder Yakov Abramovich Gurvich, SU: Alexandr Afroimovich
Grinberg, SU: Alexandr Grigorievich Liakumovich, SU: m. fl.

(74) Fuldmægtig Internationalt Patent-Bureau.

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af
2,2'-methylenbis(4,6-dialkylpheno-
ler).

UK 143896 B

Den foreliggende opfindelse angår ensærlig fremgangsmåde til fremstilling af 2,2'-methylenbis(4,6-dialkylphenoler) med den i krav 1 angivne formel.

2,2'-Methylenbis(4,6-dialkylphenoler) er virk-
5 somme som stabilisatorer af polymere materialer. De beskytter de fleste slags polymere mod ældning, de påvirker ikke deres farve, og de er ikke flygtige. Således anvendes f.eks. 2,2'-methylenbis(4-methyl-6-tert. butylphenol), den vigtigste stabilisator inden for
10 denne klasse, til beskyttelse af gummier, harpikser, polyolefiner, chlor- og nitrogenholdige polymere, polyoxymethylen, polystyren og andre polymere mod termisk oxidering.

Batch-processer til fremstilling af 2,2'-methy-
15 lenbis(4,6-dialkylphenoler) baseret på emulsionskondensering af 2,4-dialkylphenoler med et kondenserende middel er velkendt inden for teknikken. F.eks. anvendes formaldehyd som et kondenserende middel. Kondenseringen sker i nærværelse af en syrekatalysator f.eks.
20 svovlsyre. Processen udføres i en vandemulsion af 2,4-dialkylphenol indeholdende et overfladeaktivt middel og et organisk opløsningsmiddel ved en temperatur på 75-90°C. Den væsentlige ulempe ved denne proces er dannelsen af spildevand i store mængder, hvilket spildevand er forurenat med overfladeaktivt middel og organiske opløsningsmidler.

I beskrivelsen til USA patent nr. 2.834.752 angives en fremgangsmåde til fremstilling af 2,2'-methylenbis(4,6-dialkylphenoler), hvilken fremgangsmåde
30 består i kondensering af 2,4-dialkylphenoler med formaldehyd i et organisk opløsningsmiddel ved en temperatur fra 90-110°C. Metoden gav ikke høje udbytter af rent produkt. Man undgår heller ikke dannelsen af spildevand, da formaldehyd anvendes som en 37% vandig
35 opløsning.

Ved nogle fremgangsmåder, jvf. beskrivelsen til fransk patent nr. 2.052.116, anvendes paraformaldehyd som kondenserende middel, men det ønskede produkt opnås

med lavt udbytte og i ringe kvalitet. Kondensering med trioxymethylen sker i en vandig opløsning af myresyre. Derfor er dannelsen af spildevand også mulig.

Yderligere kendes fra beskrivelsen til USA patent 5 nr. 2.796.445 en fremgangsmåde til fremstilling af 2,2'-methylenbis(4,6-dialkylphenoler) ved vandemulsionskondensering af 2,4-dialkylphenol med en 36%'s vandig opløsning af formaldehyd, som anvendes som kondenserende middel.

10 Som 2,4-dialkylphenoler kan man f.eks. anvende 4-methyl-2-tert.butylphenol, 4-ethyl-2-tert.butylphenol eller 4-ethyl-2-tert.octylphenol.

Reaktionen udføres i nærværelse af et organisk opløsningsmiddel f.eks. heptan, chlorbenzen, et over- 15 fladeaktivt middel, og svovlsyre som katalysator.

Reaktionstemperaturen holdes inden for området 30°C til 140°C, f.eks. 75-90°C.

Herved fremkommer en blanding af det ønskede produkt. Blandingen neutraliseres med natriumhydroxid- 20 opløsning, og det ønskede produkt isoleres ved kendte metoder såsom filtrering eller centrifugering.

Udbyttet af det ønskede produkt udgør 96-98%.

Metoden har den ulempe, at spildevand forekommer i store mængder indeholdende urenheder af organisk 25 opløsningsmiddel og overfladeaktivt middel. Der dannes 12.000-15.000 liter spildevand pr. ton af det ønskede produkt.

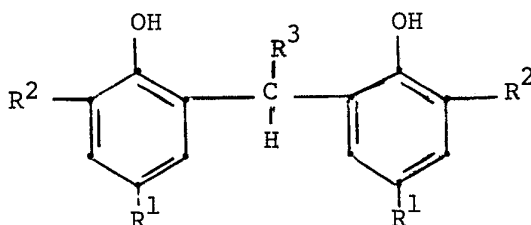
Den samme ulempe følger med en fra beskrivelsen til tjekkoslovakisk patent nr. 114.369 kendt kontinuer- 30 lig fremgangsmåde til at fremstille 2,2'-methylenbis(4-methyl-6-tert.butylphenol). Denne fremgangsmåde er baseret på vandemulsionskondensering af 4-methyl-2-tert.butylphenol med formaldehyd.

I beskrivelsen til tysk offentliggørelsesskrift 35 nr. 2.427.881 angives en fremgangsmåde til fremstilling af bisphenoler, og først og fremmest fremstilling af bisphenol A udfra phenol og den cycliske ketal 2,2-dimethyl-1,3-dioxolan, og af bisphenol F ud fra phenol

og den cycliske acetal 1,3-dioxolan. Dioxolanerne er
højtkogende stoffer, og ved den angivne omsætning an-
vendes et forhold mellem phenolen og dioxolanen på
mellem 20:1 og 2:1. Formålet er ved omsætningen at opnå
5 en p,p'-bisphenol. Der dannes yderligere i reglen en
vis mængde af den o,o'-isomere (og muligvis også o,p'-
isomere), men mængden heraf udgør højst ca. 25% af det
samlede reaktionsprodukt og ønskes i øvrigt ved en
efterfølgende isomerisation omdannet til p,p'-bispheno-
10 len. De nævnte bisphenoler er udgangsmaterialer for
fremstilling af polymere.

I modsætning til den i det tyske offentliggørelses-
skrift angivne fremgangsmåde tager fremgangsmåden
ifølge den foreliggende opfindelse netop sigte på frem-
15 stilling af o,o'-bisphenoler, og denne fremstilling
opnås ved en fremgangsmåde, ved hvilken man samtidig
undgår de omtalte ulemper ved de førnævnte kendte
fremgangsmåder til fremstilling af 2,2'-methylenbis-
(4,6-dialkylphenoler), idet fremgangsmåden udelukker
20 spildevandsdannelse og sikrer højt udbytte og høj
kvalitet af slutproduktet. I modsætning til hvad der
er tilfældet ved fremgangsmåden ifølge det tyske
offentliggørelsesskrift dannes der praktisk taget
ingen p,p'-bisphenol ved fremgangsmåden ifølge opfin-
25 delsen, og der kræves således normalt ikke nogen efter-
følgende rensning af det ved reaktionen opnåede pro-
dukt.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen tager som
nævnt sigte på fremstilling af 2,2'-methylenbis(4,6-
30 dialkylphenoler) med formlen



hvor R^1 og R^2 er ens eller forskellige og er C_1 - C_6 -alkyl, og R^3 er hydrogen eller methyl, og fremgangsmåden er af den kendte art ved hvilken den tilsvarende 2,4-dialkylphenol omsættes med en acetal i nærværelse af en syrekatalysator ved en temperatur fra 30 til 140°C under dannelse af en reaktionsblanding, der indeholder det ønskede produkt, hvorefter det ønskede produkt adskilles fra blandingen. Det for fremgangsmåden nye og ejendommelige består i, at man som acetal anvender en alifatisk acetal med formlen $R^3CH(OR^5)_2$, hvor R^3 har samme betydning som ovenfor, og R^5 er C_1 - C_6 -alkyl, og at acetalen anvendes i et overskud på op til 10 mol pr. mol 2,4-dialkylphenol.

Som katalysator kan anvendes svovlsyre, phosphorsyre, perchlorsyre, toluensulfonsyre og andre mineral- eller organiske syrer, såvel som kationbytterharpikser f.eks. sulfoneret copolymer af styren med divinylbenzen.

Acetalen fungerer både som kondensationsmiddel og opløsningsmiddel, og den anvendes fortrinsvis i mængder på 4-5 mol pr. mol 2,4-dialkylphenol. Det støkiometriske forhold er 0,5 mol acetal pr. 1 mol 2,4-dialkylphenol. Overskudsacetal, der ikke deltager i reaktionen, fjernes og anvendes i efterfølgende synteser.

Som acetaler anbefales det at anvende methylal, diethylformal, dimethylformal, dimethylacetal eller diisopropylformal.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan gennemføres ikke blot som batch-proces, men også kontinuerligt uden dannelsen af spildevand og affaldsprodukter. Udbyttet af 2,2'-methylenbis(4,6-dialkylphenoler) ved fremgangsmåden er så høj som 98%, og det fremkomne produkt er af høj kvalitet. Således har f.eks. 2,2'-methylenbis(4-methyl-6-tert.butylphenol) et smp. på ikke mindre end 128-129°C.

Metoden er teknologisk simpel. Der kræves intet nyt udstyr for at gennemføre den.

Da reaktionen sker i opløsning i acetalen, er

det ikke nødvendigt at introducere overfladeaktive midler i reaktionsblandingen.

Et forsøg vedrørende sammenligning af fremgangsmåden ifølge opfindelsen med fremgangsmåden ifølge det førnævnte tyske offentliggørelsesskrift viser den væsentlige forskel mellem de to fremgangsmåder. Ved dette forsøg fremstilledes 2,2'-methylenbis(4-methyl-6-tert.butylphenol) ud fra 2-tert.butyl-n-cresol (2-TBC) under de betingelser, der er angivet i nærværende beskrivelses eksempel 1, bortset fra den nedenfor angivne variation i arten af acetal og i molforholdet mellem 2-TBC og acetal. Som alifatisk acetal anvendtes methylal, og som cyclisk acetal anvendtes den i det tyske offentliggørelsesskrift omtalte dioxolan. Forsøgsresultaterne vil fremgå af efterfølgende tabel.

Forsøgsnr.	Acetal	Molforhold 2-TBC/acetal	Indhold af 2,2'- methylenbis(4-methyl-6-tert.butylphenol) i reaktionsmassen	Udbytte baseret på 2 TBC %
%				
1.	Methylal	1:5	98,7	98,7
2.	"	2:1	20,2	17,5
3.	"	10:1	5,0	0
4.	Dioxolan	2:1	10,3	8,1
5.	"	1:5	43,1	40,6

Af tabellen fremgår klart det ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen opnåede uventede resultat. Det vil ses, at udbyttet af slutproduktet falder væsentligt

a) ved anvendelse af den i det tyske offentliggørelsesskrift omtalte cycliske acetal (jvf. forsøgsnr. 1 og 5 samt 2 og 4), og

b) ved anvendelse af utilstrækkelig mængde acetal i forhold til phenolen (jvf. forsøgsnr. 1 til 3).

Den foreslåede fremgangsmåde kan udføres på følgende måde.

2,4-Dialkylphenol opløses i acetal, og opløsningen omrøres i nærværelse af en katalytisk mængde

af en syrekatalysator, f.eks. svovlsyre, phosphorsyre, sulfoneret copolymer af styren med divinylbenzen og lignende.

Efter reaktionen afkøles blandingen, og katalysatoren neutraliseres og fjernes. Dersom der anvendes sulfoneret copolymer af styren med divinylbenzen som katalysator, fjernes det fra reaktionsblandingen lige efter, at denne blanding er afkølet. Herefter afdestilleres den uomsatte acetal fra blandingen, og det ønskede produkt kan, i form af en smelte, videreforarbejdes til flager.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen beskrives nærmere i de nedenfor stående eksempler.

Eksempel 1

82 g 4-methyl-2-tert.butylphenol, 200 ml methylal, og 2,5 g koncentreret svovlsyre indføres i en reaktor, der er udstyret med et termometer, en kondenser og en omrører.

Indholdet af reaktoren omrøres i 2 timer ved 60-70°C. Den således opnåede reaktionsblanding afkøles til 20°C, og calciumoxid tilsættes for at neutralisere svovlsyren. Efter yderligere 20 minutters omrøring filtreres blandingen. Den uomsatte methylal afdestilleres fra filtratet. Resten er 2,2'-methylenbis(4-methyl-6-tert.butylphenol), smp. 128-129°C. Udbyttet af produktet er 98% af det teoretiske udbytte.

Eksempel 2

60 g kationbytterharpiks (sulfoneret copolymer af styren med divinylbenzen) og en opløsning af 82 g 4-methyl-2-tert.butylphenol i 180 ml methylal indføres i en reaktor, således som beskrevet i eksempel 1. Indholdet af reaktoren omrøres i 3 timer ved 30-70°C. Den opnåede reaktionsblanding afkøles til 20°C, og katalysatoren fraskilles ved filtrering. Uomsat methylal afdestilleres fra filtratet.

Det opnåede produkt er analogt med det i eksempel

1 fremstillede. Udbyttet er 97% af det teoretiske udbytte.

Eksempel 3

103 g 2,4-ditert.butylphenol, 220 ml methylal
5 og 3 g koncentreret svovlsyre indføres i reaktoren, således som beskrevet i eksempel 1. Indholdet af reaktoren omrøres i 1 1/2 time ved 80-100°C.

Den følgende behandling af den opnåede reaktionsblanding og isolering af det ønskede produkt
10 udføres således som beskrevet i eksempel 1.

Man opnår 2,2'-methylenbis(4,6-tert.butylphenol), smp. 141-142°C. Udbyttet af produktet er 98% af det teoretiske udbytte.

Eksempel 4

15 En 30% opløsning af 4-methyl-2-tert.butylphenol i methylal ledes gennem to rørreaktorer i serie fyldt med en kationbytterharpiks, sådan som beskrevet i eksempel 2.

Temperaturen i den første reaktor er 50-60°C og
20 i den anden 70-80°C. Opløsningen ledes igennem med en hastighed med 50-60 ml pr. time. Efter den anden reaktor fjernes uomsat methylal fra den opnåede reaktionsblanding. Resten er 2,2'-methylenbis(4-methyl-6-tert.butylphenol), smp. 129-130°C. Udbyttet af produktet er 99% af det teoretiske udbytte. Den destillerede
25 methylal recirkuleres til fremstilling af en opløsning af 4-methyl-2-tert.butylphenol.

Eksempel 5

82 g 4-methyl-2-tert.butylphenol, 300 ml diethylformal og 2,5 g koncentreret svovlsyre indføres i
30 reaktoren, således som beskrevet i eksempel 1. Indholdet af reaktoren omrøres i 2 1/2 time ved 85-95°C. Den efterfølgende behandling af den opnåede reaktionsblanding og fraskillelse af det ønskede produkt udføres
35 således som beskrevet i eksempel 1.

2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-tert.butylphenol)
opnås, smp. 128-129°C. Udbyttet er 86% af det teoretiske udbytte.

Eksempel 6

5 60 g kationbytterharpiks af den i eksempel 2
beskrevne slags og en opløsning af 82 g 4-methyl-2-tert.
butylphenol i 250 ml diethylformal indføres i reaktoren,
således som beskrevet i eksempel 1. Indholdet af
reaktoren omrøres i 4 timer ved 85-95°C. Den efter-
10 følgende behandling af den opnåede reaktionsblanding
og isolering af det ønskede produkt udføres således
som beskrevet for fremgangsmåden i eksempel 2.

2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-tert.butylphenol)
opnås, smp. 128-129°C. Udbyttet af produktet er 92% af
15 det teoretiske udbytte.

Eksempel 7

82 g 4-methyl-2-tert.butylphenol, 250 ml dimethylacetal og 2,5 g koncentreret svovlsyre indføres i reaktoren, således som beskrevet i eksempel 1. Indholdet
20 det af reaktoren omrøres i 2 1/2 time ved 64-70°C. Den
efterfølgende behandling af den opnåede reaktionsblanding
og fraskillelse af det ønskede produkt udføres
således som beskrevet for fremgangsmåden i eksempel 1.

2,2'-Ethylidenbis(4-methyl-6-tert.butylphenol)
25 opnås, smp. 104-105°C. Udbyttet af produktet er 80%
af det teoretiske.

Eksempel 8

103 g 2,4-ditert.butylphenol, 300 ml diethylformal og 3 g koncentreret svovlsyre indføres i reaktoren, således som beskrevet i eksempel 1. Indholdet
30 af reaktoren omrøres i 2 1/2 time ved 85-95°C. Den
efterfølgende behandling af den opnåede reaktionsblanding
og fraskillelse af det ønskede produkt udføres
således som beskrevet for fremgangsmåden i eksempel 1.

35 2,2'-Methylenbis(4,6-ditert.butylphenol) opnås,

smp. 141-142°C. Udbyttet af produktet er 75% af det teoretiske.

Eksempel 9

82 g 4-methyl-2-tert.butylphenol, 400 ml diethyl-
5 acetal og 2,5 g koncentreret svovlsyre indføres i reaktoren, således som beskrevet i eksempel 1. Indholdet af reaktoren omrøres i 3 timer ved 103-110°C. Den efterfølgende behandling af den opnåede reaktionsblanding og fraskillelse af det ønskede produkt udføres således
10 som beskrevet for fremgangsmåden i eksempel 1.

2,2'-Ethylidenbis(4-methyl-6-tert.butylphenol) opnås, smp. 104-105°C. Udbyttet af produktet er 70% af det teoretiske.

Eksempel 10

15 61 g 2,4-xylenol, 400 ml diisopropylformal og 2,5 g koncentreret svovlsyre indføres i reaktoren, således som beskrevet i eksempel 1. Indholdet af reaktoren omrøres i 3 timer ved 82-90°C. Den efterfølgende behandling af den opnåede reaktionsblanding og fra-
20 skillelse af det ønskede produkt udføres således som beskrevet i eksempel 1.

2,2'-Methylenbis(4,6-dimethylphenol) opnås, smp. 125-126°C. Udbyttet er 85% af det teoretiske udbytte.

25 Eksempel 11

61 g 2,4-xylenol, 220 ml methylal og 2,5 g phosphorsyre indføres i reaktoren således som beskrevet i eksempel 1. Indholdet af reaktoren omrøres i 2 timer ved 95-110°C.

30 Den efterfølgende behandling af den opnåede reaktionsblanding og fraskillelse af det ønskede produkt udføres således som beskrevet for fremgangsmåden i eksempel 1.

2,2'-Methylenbis(4,6-dimethylphenol) opnås,
35 smp. 125-126°C. Udbyttet er 83% af det teoretiske

udbytte.

Eksempel 12

82 g 4-methyl-2-tert.butylphenol, 250 ml dimethylacetal og 3 g toluensulfonsyre indføres i reaktoren, således som beskrevet i eksempel 1. Indholdet af reaktoren omrøres i 2 1/2 time ved 75-80°C. Den efterfølgende behandling af reaktionsblandingen og fraskillelse af det ønskede produkt udføres således som beskrevet for fremgangsmåden i eksempel 1.

2,2'-Ethylidenbis(4-methyl-6-tert.butylphenol) opnås, smp. 104-105°C. Udbyttet er 82% af det teoretiske udbytte.

Eksempel 13

82 g 4-methyl-2-tert.butylphenol, 200 ml methylal, og 3,5 g perchlorsyre indføres i reaktoren, således som beskrevet i eksempel 1. Indholdet af reaktoren omrøres i 3 timer ved 30-40°C. Den efterfølgende behandling af den opnåede reaktionsblanding og fraskillelse af det ønskede produkt udføres således som beskrevet for fremgangsmåden i eksempel 1.

2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-tert.butylphenol) opnås, smp. 128-129°C. Udbyttet er 85% af det teoretiske udbytte.

Eksempel 14

60 g kationbytterharpiks, som den i eksempel 2 beskrevet, og en opløsning af 87 g 4-ethyl-2-tert.butylphenol i 200 ml methylal indføres i reaktoren, således som beskrevet i eksempel 1. Indholdet af reaktoren omrøres i 3 timer ved 80-85°C. Den efterfølgende behandling af den opnåede reaktionsblanding og fraskillelse af det ønskede produkt udføres således som beskrevet for fremgangsmåden i eksempel 2.

2,2'-Methylenbis(4-ethyl-6-tert.butylphenol) opnås, smp. 123-125°C. Udbyttet er 81% af det teoretiske udbytte.

Eksempel 15

93 g 4-methyl-2-cyclohexylphenol, 220 ml methylal og 3 g koncentreret svovlsyre indføres i reaktoren, således som beskrevet i eksempel 1. Indholdet af reaktoren omrøres i 2 timer ved 85-95°C. Den efterfølgende behandling af den opnåede reaktionsblanding og fraskillelse af det ønskede produkt udføres således som beskrevet for fremgangsmåden i eksempel 1.

2,2-Methylenbis(4-methyl-6-cyclohexylphenol)
10 opnås, smp. 118-119°C. Udbyttet er 90% af det teoretiske udbytte.

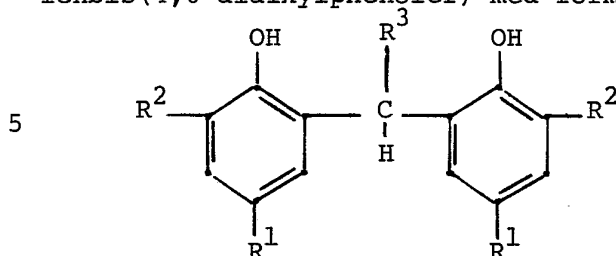
Eksempel 16

60 g kationbytterharpiks, som den i eksempel 2 anvendte, og en opløsning af 82 g 4-methyl-2-tert.butylphenol i 75 ml methylal indføres i en lufttæt stålreaktor udstyret med en omrører. Indholdet af reaktoren omrøres i 1 time ved 135-140°C. Herefter åbnes reaktoren. Den efterfølgende behandling af den opnåede reaktionsblanding og fraskillelse af det ønskede produkt udføres således som beskrevet for fremgangsmåden i eksempel 2.

2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-tert.butylphenol)
opnås, smp. 129-130°C. Udbyttet er 99% af det teoretiske udbytte.

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til fremstilling af 2,2'-methylenbis(4,6-dialkylphenoler) med formlen



hvor R^1 og R^2 er ens eller forskellige og er C_1 - C_6 -alkyl, og R^3 er hydrogen eller methyl, ved omsætning af den tilsvarende 2,4-dialkylphenol med en acetal i nærværelse af en syrekatalysator ved en temperatur fra 30-140°C under dannelse af en reaktionsblanding, der indeholder det ønskede produkt, og med efterfølgende adskillelse af det ønskede produkt fra blandingen, k e n d e t e g - n e t ved, at man som acetal anvender en alifatisk acetal med formlen $R^3CH(OR^5)_2$, hvor R^3 har samme betydning som ovenfor, og R^5 er C_1 - C_6 -alkyl, og at acetalen anvendes i et overskud på op til 10 mol pr. mol 2,4-dialkylphenol.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g - n e t ved, at man anvender 4-5 mol acetal pr. mol 2,4-dialkylphenol.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g - n e t ved, at man som acetal anvender methylal, dimethylformal, diethylformal, dimethylacetal eller diisopropylformal.

Fremdragne publikationer:

Tysk offentliggørelsesskrift nr. 2427881.