

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

81889

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 28.01.71 (P. 145863)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 15.05.73

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1976

MKP C07c 37/16

Int. Cl.² C07C 37/16

CZYTELNIĄ

Urząd Patentowy
P. R. Rzeczpospolita Ludowa

Twórcy wynalazku: Józef Bukała, Antoni Zbigniew Zieliński

Uprawniony z patentu: Politechnika Szczecińska, Szczecin (Polska)

Sposób wyodrębniania z mieszaniny poreakcyjnej produktów kondensacji chloralu z fenolem lub krezolami

Przedmiotem wynalazku jest sposób wyodrębniania z mieszaniny poreakcyjnej produktów kondensacji chloralu z fenolem lub krezolami a zwłaszcza meta-krezolem w obecności kwaśnych kationitów stałych. Produktami kondensacji chloralu z fenolem lub krezolami w tych warunkach są 1,1-dwu(4-hydroksyfenylo)-2,2,2-trójkloroetan lub 1,1-dwu(hydroksymetylofenylo)-2,2,2-trójkloroetan. Znajdują one głównie zastosowanie w syntezie samogasnących żywic epoksydowych lub poliwęglanowych.

Dotychczas produkty te wyodrębniano z mieszaniny poreakcyjnej dwoma sposobami, zależnie od rodzaju zastosowanego katalizatora i środowiska reakcji. W przypadku stosowania katalizatorów homogenicznych (jak kwas siarkowy, jego mieszanina z lodowatym kwasem octowym lub gazowy chlorowodór i trójfluorek boru przy znacznym nadmiarze fenolu) produkt kondensacji krystalizował w mieszaninie poreakcyjnej, z której wydzielano go przez sączenie a następnie oczyszczano przez krystalizację z wodnych roztworów alkoholu etylowego lub metylowego. W przypadku stosowania heterogenicznych katalizatorów stałych takich jak ziemia krzemkowa nasycona kwasem siarkowym lub kationity w środowisku węglowodorów lub chloropochodnych tworzący się produkt reakcji wytrąca się w postaci osadu drobnokrystalicznego przemieszczanego z ziarnami katalizatora. Taką mieszaninę dwóch ziarnistych ciał stałych odsączono i ekstrahowano alkoholem etylowym lub metylowym, a produkt z roztworu alkoholowego po zateżeniu wyodrębniano przez krystalizację.

Zasadniczą niedogodnością dotychczas stosowanych metod wyodrębniania 1,1-dwu(4-hydroksyfenylo)-2,2,2-trójkloroetanu lub 1,1-dwu(4-hydroksy-2-metylofenylo)-2,2,2-trójkloroetanu są trudności w ich oczyszczaniu. Surowe produkty zawierają znaczne ilości zanieczyszczeń zwłaszcza fenoli i wymagają często kilkakrotnej krystalizacji. Poza tym w przypadku stosowania, jako katalizatorów kationitów oddzielenia produktu od katalizatora, metodami dotychczas stosowanymi, wymaga szeregu operacji (przemycanie, suszenie) powodujących nieodwracalne obniżenie jego zdolności katalitycznych.

Celem wynalazku jest usunięcie powyższych niedogodności poprzez wyodrębnienie z mieszaniny produktów wyższej jakości bez obniżania żywotności katalizatora oraz umożliwienie prowadzenia procesu kondensacji w sposób ciągły.

Sposób wyodrębniania z mieszaniny poreakcyjnej produktów kondensacji chloralu z fenolem lub krezolami a zwłaszcza z meta-krezolem w obecności kwaśnych kationitów stałych według wynalazku polega na rozdzielaniu otrzymanej w czasie syntezy mieszaniny drobnodziarnistego produktu i kationitu w chloroformie, tróchloroetylenie albo innej cieczy organicznej o gęstości d_4^{20} od 1,4 do 1,5 g/cm³, w której produkt reakcji się nie rozpuszcza. W cieczach o powyższej gęstości produkty kondensacji toną, natomiast kationity wypływają na powierzchnię, przy czym rozpuszczają się substraty i smoliste produkty uboczne, pozwala to w jednej operacji na oddzielenie produktu jako warstwy dolnej od kationitu tworzącego warstwę górną i odmycie rozpuszczalnych substratów i produktów ubocznych. Kationit jest bezpośrednio kierowany w postaci zawiesiny lub po odsączeniu od fazy ciekłej do reaktora, w którym prowadzona jest kondensacja.

Zaletą sposobu wyodrębniania produktu kondensacji według wynalazku jest otrzymanie 1,1-dwu(4-hydroksyfenilo)-2,2,2-tróchloroetanu lub jego homologów zawierających około 0,1% wag fenoli i około 0,1% kationitu przy pominięciu oczyszczania przez krystalizację. Otrzymany tym sposobem produkt jest wystarczająco czysty do dalszego przerobu chemicznego. Wyodrębnianie produktu sposobem według wynalazku pozwala na prowadzenie procesu kondensacji chloralu z fenolami metodą ciągłą na katalizatorach stałych w środowisku węglowodorów lub chloropochodnych węglowodorów.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w poniższych przykładach wykonania.

Przykład I. W wyniku kondensacji 0,75 mol fenolu lub meta-krezolu i 0,25 mol chloralu w 75 cm³ chloroformu w obecności 50 g kationitu SD otrzymano mieszaninę poreakcyjną, w której drobnokrystaliczny produkt reakcji przemieszany był ziarnami kationitu, a w ciekłym chloroformie rozpuszczone były resztki nieprzereagowanych substratów oraz produkty uboczne procesu. Stałe składniki mieszaniny po ochłodzeniu odsączało na sączku szklanym ze spieku G-3, po czym wprowadzano je do rozdzielacza zawierającego 1000 cm³ chloroformu, gdzie następowało oddzielenie produktu od kationitu. Produkt zgromadzony na dnie rozdzielacza spuszczało na filtr G-3 i odsączało. Otrzymano w ten sposób około 0,2 mol produktu, który po wysuszeniu zawierał zaledwie ok. 0,1% fenolu lub m-krezolu i ok. 0,2% pyłu kationitu.

Przykład II. Kondensację prowadziło z tą różnicą w stosunku do przykładu I, że środowiskiem reakcji zamiast chloroformu był chlorek metylenu. Po pierwszym odsączeniu składników stałych dalsze rozdzielanie jak w przykładzie I, stosując do rozdzielania chloroform.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wyodrębniania z mieszaniny poreakcyjnej produktów kondensacji chloralu z fenolem lub krezolami a zwłaszcza meta-krezolem w obecności kwaśnych kationitów, z n a m i e n n y t y m, że otrzymaną w czasie syntezy mieszaninę drobnodziarnistego produktu i kationitu rozdziela się w cieczy organicznej o gęstości d_4^{20} od 1,4 do 1,5 g/cm³, w której produkt reakcji się nie rozpuszcza, korzystnie w chloroformie lub w tróchloroetylenie.