



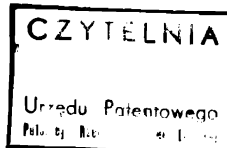
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 04.05.76 (P. 189331)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.78

Opis patentowy opublikowano: 20.06.1979



Int. Cl.² C07C 39/24
C07B 9/00

Twórcy wynalazku: Janusz Świętosławski, Andrzej Siłowiecki, Aleksander Ratajczak, Barbara Nocoń, Zofia Baniak

Uprawniony z patentu: Zakłady Chemiczne „Organika-Azot”, Jaworzno (Polska)

Sposób wytwarzania 4,4'-izopropylidenobis(2,6-dwubromo)fenolu

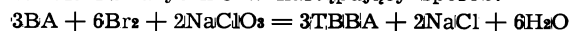
1 Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 4,4'-izopropylidenobis (2,6-dwubromo) fenolu, szeroko stosowanego pod nazwą czterobromobisfenol A lub TBBA do wytwarzania niepalnych tworzyw sztucznych i żywic syntetycznych.

Według znanych metod 4,4'-izopropylidenobis (2,6-dwubromo) fenol otrzymuje się z 4,4'-izopropylidenobisfenolu, zwanego również bisfenolem A lub dianem, przez działanie na niego bromem. Metody te omówiono w opisach patentowych St. Zjed. Am. nr nr 3 029 291, 3 182 088, 3 234 289, 3 363 007 3 546 302, RFN nr 1 768 444, Belgii nr 611 069, Francji nr 1 412 959 i ZSRR nr 341 790. Natomiast w opisach patentowych RFN nr nr 1 129 957, 1 151 811, 2 041 220 i 2 162 859 omówiono metodę otrzymywania czterobromobisfenolu A z bisfenolu A przez działanie na niego chlorem i bromem a w tym również i chlorkiem bromu, natomiast w opisie patentowym RFN nr 2 227 439 przez działanie bromem i nadtlenkiem wodoru.

Wadą metody z zastosowaniem bromu jest jej nieekonomiczność, gdyż połowa użytego do reakcji bromu — ulega przekształceniu w ubocznie tworzący się bromowodór. Lepszą metodą jest stosowanie chloru i bromu, wtedy produktem ubocznym jest chlorowodór. W tym przypadku podstawową trudność stanowi utrzymanie odpowiedniej stochiometrii wprowadzenia reagentów. Wady tej

2 nie ma metoda wykorzystująca brom i nadtlenek wodoru, natomiast jedyną niedogodnością tej metody jest konieczność użycia roztworów nadtlenu wodoru o dużej koncentracji.

5 Metoda według wynalazku charakteryzuje się prostotą wykonania i całkowitym wykorzystaniem bromu do tworzenia 4,4'-izopropylidenobis (2,6-dwubromo) fenolu, przez działanie na każdy 1 mol 4,4'-izopropylidenobisfenolu mniej niż 4-ma mola-
10 mi bromu, korzystnie 2,0—2,1 mola mi w środowisku rozpuszczalnika organicznego lub jego mieszaniny z wodą. Istota wynalazku polega na tym, że produkty reakcji poddaje się równocześnie lub na-
15 stępco działaniu chloranów metali alkalicznych, korzystnie chloranu sodowego, przy czym produkt wydziela się w znany sposób. Jeżeli bisfenol A oznaczmy skrótem BA, zaś czterobromobisfenol A skrótem TBBA, zachodzące reakcje można przed-
20 stawić sumarycznie w następujący sposób:



(1)

25 Wykonane pomiary relatywnych szybkości przebiegu reakcji (1) w metanolu wykazały, iż reakcja ta przebiega z większą szybkością niż w przypadku zastosowania H_2O_2 jako utleniacza. Porównanie działania H_2O_2 i $NaClO_3$ jako utleniaczy bromowodoru wynika z zestawienia potencjałów utleniających podanych poniżej:

Reakcja	Potencjał utleniający w woltach
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HBr} = \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	— 0,689
$\text{NaClO}_3 + 6\text{HBr} = 3\text{Br}_2 + \text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$	— 0,364

Z przedstawionych powyżej liczb wynika, że działanie utleniające H_2O_2 winno być silniejsze niż działanie NaClO_3 . Tymczasem reakcja (1) z użyciem NaClO_3 przebiega w sposób nieoczekiwany tj. szybciej niż przy zastosowaniu H_2O_2 .

Metoda stosująca H_2O_2 ogranicza się prawie wyłącznie do prowadzenia reakcji w układzie dwufazowym: woda — rozpuszczalnik organiczny. W ten sposób chroni się przed możliwością utlenienia bisfenolu A, który w warunkach reakcji znajduje się w fazie organicznej, podczas gdy H_2O_2 rozpuszcza się w fazie wodnej. Utlenienie takie zachodzi łatwo, natomiast bisfenol A stosowany jest również jako antyutleniacz materiałów technicznych, zwłaszcza tworzyw sztucznych.

Opierając się na podanych wyżej faktach oraz biorąc pod uwagę iż z porównania potencjałów utleniających wynika, że warunki stosowania NaClO_3 w reakcji (1) będą ostrzejsze niż przy użyciu H_2O_2 , należało wnioskować, iż w przypadku prowadzenia reakcji (1) w układzie jednofazowym znaczna część bisfenolu A ulegnie utlenieniu, co w rezultacie zmniejszy wydajność produktu głównego. Jednak przy użyciu metanolu jako rozpuszczalnika stwierdzono łagodny przebieg reakcji (1) i wzrost wydajności czterobromobisfenolu A.

Zastosowanie NaClO_3 jest przy tym bardziej ekonomiczne niż zastosowanie H_2O_2 . Proces bromowania metodą według wynalazku, korzystnie jest prowadzić w obecności mocnego kwasu mineralnego. Obecność kwasu zwiększa szybkość reakcji, zwłaszcza w końcowym okresie, przy małych stężeniach substratów. Sposób według wynalazku wyjaśniają poniższe przykłady.

Przykład I. W kolbie reakcyjnej o pojemności 500 ml zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr i wkraplacz umieszcza się 68,4 g (0,3 mola) 4,4'-izopropylidenobisfenolu, 100 g metanolu i 20 g stężonego kwasu solnego. Po uruchomieniu mieszadła wkrapla się 100 g (0,626 mola) bromu w temperaturze 30—35°C w czasie 30 minut. Następnie wkrapla się 43 g 50%-go wodnego roztworu chloranu sodowego (0,2 mola) w temperaturze 35—40°C w czasie 45 minut, po czym roztwór miesza się 2 godziny w temperaturze 40—45°C, następnie ochładza się do 15°C i odsąca wytrącony produkt, który trzykrotnie przemycza się wodą. Po wysuszeniu otrzymuje się 148 g 4,4'-izopropylidenobis (2,6-dibromo) fenolu w postaci sypkich kryształów, co stanowi 91% wydajności teoretycznej.

Przykład II. W kolbie reakcyjnej umieszczono 68,4 g (0,3 mola) bisfenolu A, 300 g tetrachloroetyleny i 80 g wody. Po uruchomieniu mieszadła, do otrzymanej zawiesiny wkroplono 100 g bromu w czasie 1 godziny, utrzymując temperaturę 25—30°C przez chłodzenie. Następnie w temperaturze 30—35°C przez 2 godziny wkroplono roztwór 22 g chloranu sodowego w 40 ml wody i ogrzano całość do wrzenia przez 30 minut, po czym oddzielono górną warstwę wodną. Warstwę organiczną ochłodzono do 0°C, przesączono wytrącono kryształy. Po wysuszeniu otrzymano 130 g czterobromobisfenolu A co stanowi 85% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania 4,4'-izopropylidenobis (2,6-dwubromo) fenolu przez działanie na każdy 1 mol 4,4'-izopropylidenobisfenolu mniej niż 4-ma molami bromu, korzystnie 2,0—2,1 mola, w środowisku rozpuszczalnika organicznego lub jego mieszaniny z wodą, **znamienny tym**, że produkty reakcji poddaje się równocześnie lub następczo działaniu chloranów metali alkalicznych, korzystnie chloranu sodowego, wydzielając produkt w znany sposób.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się do środowiska reakcji dodatek mocnego kwasu mineralnego.