

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C07C 37/66



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410010900.0

[43] 公开日 2005年2月23日

[11] 公开号 CN 1583696A

[22] 申请日 2004.6.3

[21] 申请号 200410010900.0

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街5625号

[72] 发明人 高昌录 高连勋 丁孟贤

权利要求书2页 说明书9页

[54] 发明名称 双酚二盐的制备方法

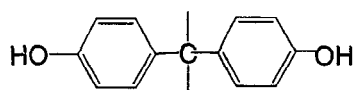
[57] 摘要

本发明属于由双酚在有机溶剂或无机盐水溶液中与碱制备二盐的方法。由双酚与有机溶剂或无机盐水溶液中反应，过滤直接得到高纯的双酚二盐单体，产率在90%以上。

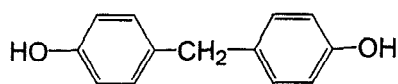
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种双酚二盐的制备方法,是在惰性气氛下,由双酚与碱在有机溶剂或无机盐水溶液中反应,生成沉淀,过滤,得纯的双酚二盐产物,其特征在于采用下列组份:

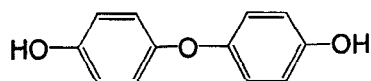
(1) 双酚



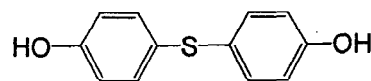
双酚 A



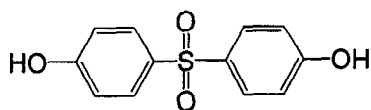
4, 4`-二羟基二苯甲烷



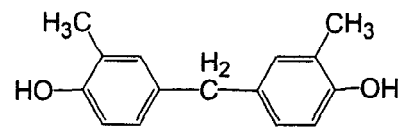
4, 4`-二羟基二苯醚



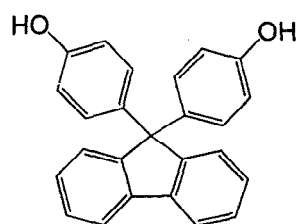
4, 4`-二羟基二苯硫醚



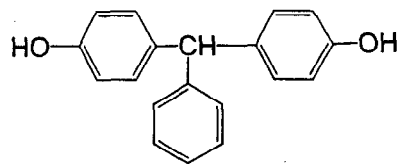
4, 4`-二羟基二苯砜



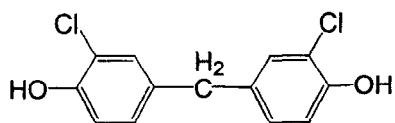
3, 3`-二甲基-4, 4`-二羟基-二苯甲烷



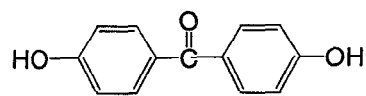
4, 4`-二羟基 9, 9-二苯基芴



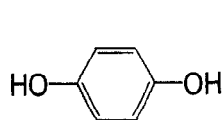
4, 4`-二羟基二苯基苯基甲烷



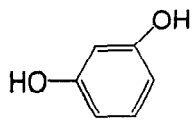
3, 3`-二氯-4, 4`-二羟基-二苯甲烷



4, 4`-二羟基二苯酮



对苯二酚



间苯二酚

(2) 所用碱为: 氢氧化钾, 氢氧化钠, 碳酸钠或碳酸钾;

(3)所用溶剂为：丙酮，丁酮，环己酮，乙醇，异丙醇，正丙醇，正丁醇，异丁醇，二氧六环，四氢呋喃，质量百分浓度为 10 %~26 % 氯化钠，8.4 %的碳酸氢钠水溶液，10~26 %氯化钾水溶液，10~18 %的碳酸钠水溶液，10~20%碳酸氢钾水溶液或 10~35 %的碳酸钾水溶液；

合成步骤如下：

0.01 摩尔的双酚、0.02-0.021 摩尔的碱和 60—200 毫升溶剂，加入到 250 毫升三口瓶中，通氮除氧，在 20—100℃反应 1~5 小时，得沉淀，在氮气氛下过滤，用 30—50 毫升热溶剂洗二次，200—250℃下减压 3—5 小时，得无水双酚二盐，产率 90—95 %。

双酚二盐的制备方法

技术领域

本发明属于由双酚在有机溶剂或无机盐水溶液中与碱制备二盐的方法。

背景技术

聚芳醚砜、聚醚酮及聚醚酰亚胺是目前使用最为广泛的耐热高分子材料之一，特别是聚醚酰亚胺，由于其独特性能及其广泛的应用前景而倍受重视。传统的合成聚芳醚酮、聚芳醚砜的方法是在将双酚及过量的碱的条件下，通过共沸带水的方法，在非质子极性溶剂中，如N-甲基吡咯烷酮，与双卤单体聚合的方法制备。但共沸带水方法难以保证双酚得完全转化，往往含有未转化的单盐，所以导致聚合反应的重现性差，难以获得高分子量的聚合物。作为耐热性更好的聚醚酰亚胺材料，目前还多采用先合成二醚二酐，然后再与二胺聚合的制备方法。而由双取代二酐酰亚胺单体和双酚直接聚合，被认为是最经济的合成路线，但目前该方法还未工业化。其中最重要的原因就是难以高产率地获得高纯双酚二盐单体。1997年，GE公司公开了一种制备双酚二钠盐的方法(US pat, 5, 663, 275)，但其产率仅为50%。因此，找到一种可以高产率地获得双酚二盐，同时在制备双酚二盐的过程中即达到提纯单体的目的的方法，其意义是非常重要的。

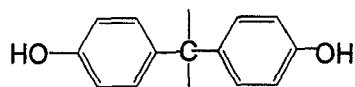
发明内容

本发明的目的是提供一种由双酚与碱制备双酚二盐的方法。

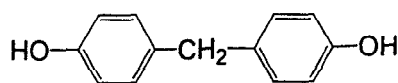
由双酚与有机溶剂或无机盐水溶液中反应，过滤直接得到高纯的双酚二盐单体，产率在 90 % 以上。

本发明采用下列组分合成双酚二盐：

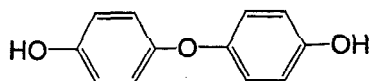
(1) 双酚



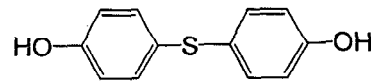
双酚 A



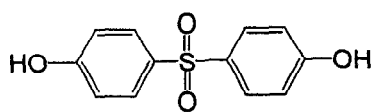
4, 4`-二羟基二苯甲烷



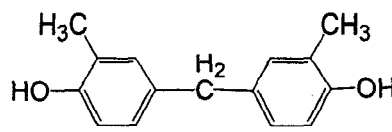
4, 4`-二羟基二苯醚



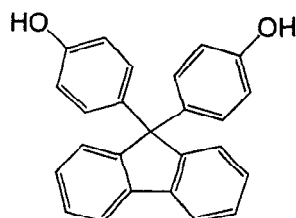
4, 4`-二羟基二苯硫醚



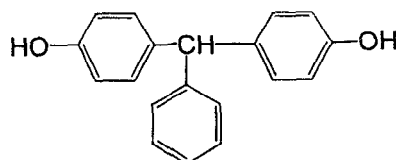
4, 4`-二羟基二苯砜



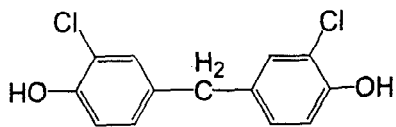
3, 3`-二甲基-4, 4`-二羟基-二苯甲烷



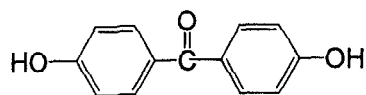
4, 4`-二羟基 9, 9-二苯基芴



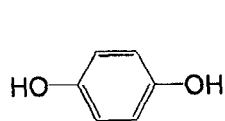
4, 4`-二羟基二苯基苯基甲烷



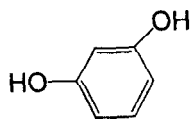
3, 3`-二氯-4, 4`-二羟基-二苯甲烷



4, 4`-二羟基二苯酮



对苯二酚



间苯二酚

(2) 所用碱为：氢氧化钾，氢氧化钠，碳酸钠或碳酸钾；

(3)所用溶剂为：丙酮，丁酮，环己酮，乙醇，异丙醇，正丙醇，正丁醇，异丁醇，二氧六环，四氢呋喃，质量百分浓度为 10 %~26 % 氯化钠，8.4 %的碳酸氢钠水溶液，10~26 %氯化钾水溶液，10~18 %的碳酸钠水溶液，10~20%碳酸氢钾水溶液或 10~35 %的碳酸钾水溶液。

合成步骤如下：

0.01 摩尔的双酚、0.02-0.021 摩尔的碱(NaOH, KOH, Na₂CO₃, K₂CO₃) 和 60—200 毫升溶剂, 加入到 250 毫升三口瓶中, 通氮除氧, 在 20—100℃反应 1~5 小时, 得沉淀, 在氮气氛下过滤, 用 30—50 毫升热溶剂洗二次, 200—250℃下减压 3—5 小时, 得无水双酚二盐, 产率 90—95 %。

具体实施方式

实施例 1:

0.01 摩尔的双酚 A、0.02 摩尔的 NaOH 和 200 毫升异丙醇, 加入到 250 毫升三口瓶中, 通氮除氧, 在 60℃反应 1 小时, 得沉淀, 在氮气氛下过滤, 用 30 毫升热异丙醇洗二次, 200℃下减压 3 小时, 得双酚二钠盐 25.6 克, 产率 94 %。

实施例 2:

0.01 摩尔的双酚 A、0.02 摩尔的 NaOH 和 200 毫升正丙醇, 加入到 250 毫升三口瓶中, 通氮除氧, 在 60℃反应 3 小时, 得沉淀, 在氮气氛下过滤, 用 30 毫升热正丙醇洗二次, 200℃下减压 3 小时, 得双酚二钠盐 25.0 克, 产率 93 %。

实施例3:

0.01 摩尔的双酚 A、0.02 摩尔的 NaOH 和 200 毫升异丁醇, 加入到 250 毫升三口瓶中, 通氮除氧, 在 60°C 反应 1 小时, 得沉淀, 在氮气氛下过滤, 用 30 毫升热异丁醇洗二次, 200°C 下减压 3 小时, 得双酚二钠盐 25.6 克, 产率 94 %。

实施例4:

0.01 摩尔的 4,4'-二羟基二苯甲烷、0.02 摩尔的 KOH 和 150 毫升丁酮, 加入到 250 毫升三口瓶中, 通氮除氧, 在 80°C 反应 5 小时, 得沉淀, 在氮气氛下过滤, 用 50 毫升热丁酮洗二次, 220°C 下减压 5 小时, 得双酚二钾盐 26.2 克, 产率 95 %。

实施例5:

0.01 摩尔的 4,4'-二羟基二苯醚、0.02 摩尔的 NaOH 和 200 毫升丁酮, 加入到 250 毫升三口瓶中, 通氮除氧, 100°C 反应 3 小时, 得沉淀, 在氮气氛下过滤, 用 50 毫升热丁酮洗二次, 200°C 下减压 4 小时, 得双酚二钠盐 23.3 克, 产率 95 %。

实施例6:

0.01 摩尔的 4,4'-二羟基二苯硫醚、0.021 摩尔的 NaOH 和 100 毫升环己酮, 加入到 250 毫升三口瓶中, 通氮除氧, 在 100°C 反应 4 小时, 得沉淀, 在氮气氛下过滤, 用 50 毫升热丙环己酮洗二次, 200°C 下减压 5 小时, 得双酚二钠盐 24.6 克, 产率 94 %。

实施例7:

0.01 摩尔的 4,4'-二羟基二苯砜、0.02 摩尔的 KOH 和 100 毫

升环己酮,加入到 250 毫升三口瓶中,通氮除氧,在 60℃反应 4 小时,得沉淀,在氮气氛下过滤,用 50 毫升热环己酮洗二次,240℃下减压 5 小时,得双酚二钠盐 27.5 克,产率 93 %。

实施例 8:

0.01 摩尔的 3,3'-二甲基-4,4'-二羟基-二苯甲烷、0.02 摩尔的 NaOH 和 60 毫升正丁醇,加入到 250 毫升三口瓶中,通氮除氧,在 60℃反应 4 小时,得沉淀,在氮气氛下过滤,用 50 毫升热正丁醇洗二次,250℃下减压 3 小时,得双酚二钠盐 25.8 克,产率 95 %。

实施例 9:

0.01 摩尔的 4,4'-二羟基 9,9-二苯基芴、0.02 摩尔的 NaOH 和 100 毫升丙酮,加入到 250 毫升三口瓶中,通氮除氧,在 50℃反应 4 小时,得沉淀,在氮气氛下过滤,用 50 毫升热丙酮洗二次,250℃下减压 3 小时,得双酚二钠盐 37 克,产率 94 %。

实施例 10:

0.01 摩尔的 4,4'-二羟基二苯基苯基甲烷、0.02 摩尔的 NaOH 和 100 毫升丙酮,加入到 250 毫升三口瓶中,通氮除氧,在 60℃反应 4 小时,得沉淀,在氮气氛下过滤,用 50 毫升热丙酮洗二次,200℃下减压 3 小时,得双酚二钠盐 30 克,产率 94 %。

实施例 11:

0.01 摩尔的 3,3'-二氯-4,4'-二羟基-二苯甲烷、0.02 摩尔的 NaOH 和 120 毫升丙酮,加入到 250 毫升三口瓶中,通氮除氧,回流 4 小时,得沉淀,在氮气氛下过滤,用 50 毫升热丙酮洗二次,200℃下

减压 3 小时, 得双酚二钠盐 29.4 克, 产率 94 %。

实施例 12:

0.01 摩尔的 4, 4'-二羟基二苯酮、0.02 摩尔的 NaOH 和 150 毫升丙酮, 加入到 250 毫升三口瓶中, 通氮除氧, 在 20℃ 反应 4 小时, 得沉淀, 在氮气氛下过滤, 用 50 毫升热丙酮洗二次, 200℃ 下减压 3 小时, 得双酚二钠盐 24.2 克, 产率 94 %。

实施例 13:

0.01 摩尔的双酚 A、0.0205 摩尔的 NaOH 和 100 毫升正丁醇, 加入到 250 毫升三口瓶中, 通氮除氧, 在 50℃ 反应 4 小时, 得沉淀, 在氮气氛下过滤, 用 50 毫升热正丁醇洗二次, 200℃ 下减压 3 小时, 得双酚二钠盐 25.6 克, 产率 94 %。

实施例 14:

0.01 摩尔的双酚 A、0.02 摩尔的 NaOH 和 200 毫升丙酮, 加入到 250 毫升三口瓶中, 通氮除氧, 在 60℃ 反应 1 小时, 得沉淀, 在氮气氛下过滤, 用 30 毫升热丙酮洗二次, 200℃ 下减压 3 小时, 得双酚二钠盐 25.0 克, 产率 92 %。

实施例 15:

0.01 摩尔的 3, 3'-二氯-4, 4'-二羟基-二苯甲烷、0.02 摩尔的 NaOH 和 120 毫升乙醇, 加入到 250 毫升三口瓶中, 通氮除氧, 回流 4 小时, 得沉淀, 在氮气氛下过滤, 用 50 毫升热乙醇洗二次, 200℃ 下减压 3 小时, 得双酚二钠盐 28.4 克, 产率 91 %。

实施例 16:

0.01 摩尔的 3,3'-二氯-4,4'-二羟基-二苯甲烷、0.02 摩尔的 NaOH 和 120 毫升二氧六环,加入到 250 毫升三口瓶中,通氮除氧,回流 4 小时,得沉淀,在氮气氛下过滤,用 50 毫升热二氧六环洗二次,200℃下减压 3 小时,得双酚二钠盐 28.4 克,产率 92 %。

实施例 17:

0.01 摩尔的 3,3'-二氯-4,4'-二羟基-二苯甲烷、0.02 摩尔的 NaOH 和 120 毫升四氢呋喃,加入到 250 毫升三口瓶中,通氮除氧,回流 4 小时,得沉淀,在氮气氛下过滤,用 50 毫升热四氢呋喃洗二次,200℃下减压 3 小时,得双酚二钠盐 28.4 克,产率 91 %。

实施例 18:

0.01 摩尔的对苯二酚、0.02 摩尔的 NaOH 和 100 毫升 26 %氯化钠水溶液,加入到 250 毫升三口瓶中,通氮除氧,回流 4 小时,得沉淀,在氮气氛下过滤,用 50 毫升热 10 %的氯化钠溶液洗二次,200℃下减压 3 小时,得双酚二钠盐 13.8 克,产率 90 %。

实施例 19:

0.01 摩尔的间苯二酚、0.02 摩尔的 NaOH 和 100 毫升 10 %氯化钠水溶液,加入到 250 毫升三口瓶中,通氮除氧,回流 4 小时,得沉淀,在氮气氛下过滤,用 50 毫升热 15 %的氯化钠溶液洗二次,200℃下减压 3 小时,得双酚二钠盐 14.5 克,产率 94 %。

实施例 20:

0.01 摩尔的双酚 A、0.021 摩尔的 Na_2CO_3 和 200 毫升 8.4 %的碳酸氢钠水溶液,加入到 250 毫升三口瓶中,通氮除氧,在 100℃反应

1 小时，得沉淀，在氮气氛下过滤，用 30 毫升热异丙醇洗二次，200 °C 下减压 3 小时，得双酚二钠盐 25.6 克，产率 94 %。

实施例 21:

0.01 摩尔的双酚 A、0.021 摩尔的 K_2CO_3 和 150 毫升 26 % 氯化钾水溶液，加入到 250 毫升三口瓶中，通氮除氧，在 100 °C 反应 1 小时，得沉淀，在氮气氛下过滤，用 30 毫升热异丙醇洗二次，200 °C 下减压 3 小时，得双酚二钠盐 25.6 克，产率 94 %。

实施例 22:

0.01 摩尔的双酚 A、0.021 摩尔的 K_2CO_3 和 150 毫升 10 % 氯化钾水溶液，加入到 250 毫升三口瓶中，通氮除氧，在 100 °C 反应 1 小时，得沉淀，在氮气氛下过滤，用 30 毫升热异丙醇洗二次，200 °C 下减压 3 小时，得双酚二钠盐 24.6 克，产率 90 %。

实施例 23:

0.01 摩尔的双酚 A、0.02 摩尔的 NaOH 和 150 毫升 10 % 碳酸钠水溶液，加入到 250 毫升三口瓶中，通氮除氧，在 100 °C 反应 1 小时，得沉淀，在氮气氛下过滤，用 30 毫升热异丙醇洗二次，200 °C 下减压 3 小时，得双酚二钠盐 24.6 克，产率 90 %。

实施例 24:

0.01 摩尔的双酚 A、0.02 摩尔的 NaOH 和 150 毫升 18 % 碳酸钠水溶液，加入到 250 毫升三口瓶中，通氮除氧，在 100 °C 反应 1 小时，得沉淀，在氮气氛下过滤，用 30 毫升热异丙醇洗二次，200 °C 下减压 3 小时，得双酚二钠盐 25.0 克，产率 93 %。

实施例 24:

0.01 摩尔的双酚 A、0.02 摩尔的 NaOH 和 150 毫升 10 % 碳酸氢钾水溶液，加入到 250 毫升三口瓶中，通氮除氧，在 100℃ 反应 1 小时，得沉淀，在氮气氛下过滤，用 30 毫升热异丙醇洗二次，200℃ 下减压 3 小时，得双酚二钠盐 24.6 克，产率 90 %。

实施例 25:

0.01 摩尔的双酚 A、0.02 摩尔的 NaOH 和 150 毫升 20 % 碳酸氢钾水溶液，加入到 250 毫升三口瓶中，通氮除氧，在 100℃ 反应 1 小时，得沉淀，在氮气氛下过滤，用 30 毫升热异丙醇洗二次，200℃ 下减压 3 小时，得双酚二钠盐 25.8 克，产率 95 %。

实施例 26:

0.01 摩尔的双酚 A、0.02 摩尔的 NaOH 和 150 毫升 10 % 碳酸钾水溶液，加入到 250 毫升三口瓶中，通氮除氧，在 100℃ 反应 1 小时，得沉淀，在氮气氛下过滤，用 30 毫升热异丙醇洗二次，200℃ 下减压 3 小时，得双酚二钠盐 25.8 克，产率 95 %。

实施例 27:

0.01 摩尔的双酚 A、0.02 摩尔的 NaOH 和 150 毫升 35 % 碳酸钾水溶液，加入到 250 毫升三口瓶中，通氮除氧，在 100℃ 反应 1 小时，得沉淀，在氮气氛下过滤，用 30 毫升热异丙醇洗二次，200℃ 下减压 3 小时，得双酚二钠盐 25.8 克，产率 95 %。