



324584

324584

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INTRODUCCION

SOLICITANTE: HOOKER CHEMICAL CORPORATION

RESIDENCIA: Niagara Falls, New York 14302, EE.UU.

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO DE RECUPERACION DE UN

2,2-(4,4'-DIHIDROXIDIFENIL)PROPANO"

Prioridad: Patente n.º del



324584

1

Esta invención se relaciona con la producción de 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)propano y más específicamente con la producción de 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)propano de un alto grado de pureza a partir de fenol e hidrocarburos insaturados.

5

10

El Bisphenol-A (como se conoce el 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)propano), se produce convencionalmente mediante la condensación de dos moles de un fenol con un mol de acetona en presencia de una sustancia ácida. Sin embargo, puede prepararse también por otros métodos, tales como por ejemplo mediante la reacción de fenol con sustancias que contengan enlaces dobles o triples, tales como propadieno (aleno), prápino (metil-acetileno) y mezclas de ellos, bajo la influencia de un catalizador ácido Friedel-Crafts o Lewis, tal como trifluoruro de boro.

15

20

En la producción de 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)propano por el anterior procedimiento y por otros métodos de fabricación también empleados para producir el Bisphenol-A comercial, puede formarse una serie de impurezas. Tales impurezas pueden comprender, por ejemplo, productos de condensación superiores que contengan, por ejemplo, tres núcleos fenólicos por cada dos radicales de la cetona y productos de condensación mayores aún en forma de resinas y alquitranes, así como productos de condensación que tengan una composición similar o idéntica a la del 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)propano, pero que posean diferentes propiedades (posiblemente isómeros, semiacetales o compuestos similares) y productos de condensación de la cetona consigo misma, y sustancias coloreadas de elevado peso molecular y otras.

25

30

324584

23



1
5
10
15
20
25
30

Para la producción de Bisphenol-A, se conocen numerosos procedimientos que difieren, entre otras cosas, en la manera en que tratan a esas impurezas. Estos procedimientos del arte anterior se aplican ordinariamente a la purificación de Bisphenol-A producido a partir de acetona y fenol, más bien que a la del producido a partir de propino o propadieno y fenol en presencia de un catalizador, tal como BF_3 . Algunos procedimientos no intentan separar en absoluto estas impurezas. Su desventaja consiste en que la totalidad o la mayoría de los contaminadores permanecen en el producto, dando lugar a un bisfenol que contiene hasta un 20% molar de impurezas, indicado por el punto de congelación, y la presencia de una cantidad de sustancias coloreadas que causan un pronunciado color amarillo o pardusco en el producto.

En otros procedimientos se aprovecha la circunstancia de que en la condensación se alcanza una etapa en la que el producto deseado se encuentra presente como fase cristalina, normalmente como una suspensión en licor madre. Tales procedimientos separan estos cristales del licor madre, efectuando así un considerable grado de purificación, especialmente si tales cristales son lavados con disolvente, tales como agua, fenol, etc. La desventaja de dichos procedimientos es su complicación. Separando los cristales del licor madre el flujo del proceso se divide en dos partes, cada una de las cuales requiere su propio tratamiento adicional por separado. Las impurezas, aunque esencialmente separadas de los cristales, se acumulan en el licor madre y plantean el problema de su separación de aquel, antes de que los valiosos ingredientes del licor madre puedan



324584

1 recircularse.

5 Otros procedimientos separan las impurezas mediante recristalización del producto impuro a partir de disolventes. Este procedimiento plantea los problemas de la recuperación de disolventes, recuperación del producto que queda, junto con las impurezas en los disolventes y en general es técnicamente complicado.

10 Se ha sugerido la purificación del producto mediante cristalización de su producto de adición con fenol, pero de nuevo parte del producto queda en el licor madre del proceso, parte del mismo queda en el licor madre del proceso de recristalización y los ingredientes valiosos de ambas partes del procedimiento han de ser recuperados, complicando así más aun tal proceso.

15 Se ha sugerido que el producto puede purificarse mediante extracción con eptano caliente o hidrocarburos parafínicos similares. Aunque este procedimiento es capaz de mejorar considerablemente la calidad, deja de separar la mayor parte de las sustancias coloreadas contenidas en el producto crudo, dando lugar a un producto acabado que es de baja calidad en lo que respecta a color.

20 Pudiera parecer que una destilación del producto crudo tendría por resultado un producto puro, habiéndose sugerido este método de purificación. En la realización de la destilación, es relativamente fácil separar los contaminadores de inferior ebullición, tales como fenol, fenol isopropílico, fenol isopropenílico, etc., así como las sustancias de superior ebullición, tales como los productos de condensación superiores, materiales coloreados, vestigios de metal, etc. La destilación puede efectuarse observando -

324584

23



1 una serie de precauciones necesarias, tales como asegurar
la completa ausencia de sustancias ácidas o alcalinas y --
3 otros materiales tales como ciertas sales, que podrían ac-
tuar como catalizadores en la rápida descomposición del bis-
fenol en materia resinosa; emplear un vacío muy bueno; em-
plear el más corto tiempo posible de retención en el evapo-
rador; usar preferiblemente un evaporador de delgada super-
ficie, etc. Sin embargo, a pesar de todas estas precaucio-
nes, es difícil evitar una descomposición parcial del bis-
10 fenol. El destilado de incluso el bisfenol más cuidadosamen-
te destilado puede contener cantidades de una sustancia re-
sinosa amarilla, que tenga un punto de ebullición ligeramen-
te inferior al del bisfenol y cause un punto de congelación
bajo y un color insatisfactorio.

15 Todos los procedimientos de purificación antes men-
cionados, además de sus inconvenientes individuales, presen-
tan la desventaja común de que la separación de las impure-
zas disminuye considerablemente la obtención de producto,
en comparación con el producto comercial crudo que contiene
20 hasta un 20% de impurezas.

Un objeto de la presente invención es la produc-
ción de 2,2-(4,4'-dihidroxi-difenil)propano de un elevadísi-
mo grado de pureza, que puede determinarse por un punto de
congelación superior a 156,5°C. Otro objeto de la invención
25 es la provisión de un sencillo y económico método de puri-
ficación de Bisphenol-A dotado de un elevadísimo grado de -
pureza, con una producción esencialmente igual a la conse-
guida en la obtención de un producto crudo que contenga un
porcentaje considerable de impurezas. Otros objetos de la-
30 invención resultarán evidentes a lo largo de la descripción.

324584



1 El razonamiento que justifica a esta invención incluye
ye lo siguiente. Aunque parece tentador basar una purifica
ción en la aparición voluntaria de cristales de bisfenol,
o productos de adición del mismo con fenol, en el curso de
5 la condensación, los procedimientos que usan este método de
purificación presentan el inconveniente de la necesidad de
separar estos cristales por filtración o centrifugación, -
en presencia de ácidos fuertes y altamente corrosivos, ta
les como ácido sulfúrico o clorhídrico, de liberar los cris
tales de los últimos vestigios de tales ácidos mediante la
vado o tratamiento de los licores madres consistentes en un
exceso de fenol, agua, ácidos, impurezas y bisfenol para re
cuperar los ingredientes valiosos. Debido a estas complica
ciones de los procedimientos que intentan la purificación
10 en el curso de la condensación, es económicamente deseable
omitir, a excepción de las precauciones destinadas a redu
cir al mínimo la formación de impurezas, los intentos de -
purificación en el curso de la condensación, y efectuar la
purificación después de haberse obtenido un producto crudo
15 que contiene esencialmente todas las impurezas acumuladas
en el curso de la condensación.

El problema principal de esta invención consis
te por consiguiente en separar las impurezas del producto
crudo. Una parcial solución de este problema es la sugeri
da en la patente canadiense nº 551.049 de extraer un bisfe
nol crudo por medio de hidrocarburos parafínicos calientes,
preferiblemente eptano. Esta solución era solo parcialmen
te efectiva, porque, aunque mediante este método puede se
pararse una porción considerable de las impurezas, otra --
porción, especialmente la que comprende los materiales co
20
25
30

324584 23



1

loreados, no puede separarse económicamente. Un problema consistía en encontrar un disolvente que tenga una capacidad de purificación muy superior a la de los hidrocarburos parafínicos, un disolvente que, más específicamente, sea capaz de separar las impurezas coloreadas así como las demás impurezas.

5

10

Las propiedades exigidas a este disolvente son las de que sea fácil y económicamente obtenible, que tenga un bajo punto de ebullición a fin de permitir un fácil secado del producto extractado, y, como su propiedad más importante, que posea un elevado poder disolvente de los materiales coloreados, combinado con un bajo poder disolvente del bisfenol. En la búsqueda de tal disolvente, se observó sin embargo que estos criterios solamente no son suficientes para definir unos disolventes adecuados para la purificación de Bisphenol-A producido por los procedimientos aquí descritos.

15

20

En esta investigación, la pureza de un producto Bisphenol-A se determina y expresa mediante dos criterios, concretamente el punto de congelación y el color. El punto de congelación se obtuvo de la menra habitual en un tubo de ensayo de una pulgada (2,54 cm) rodeado por una cámara aislante y empleando un termómetro dividido en décimas de grado, calibrado frente a un instrumento normalizado por el Bureau of Standards, con aplicación de corrección en la varilla. El color se caracterizó midiendo en una célula de media pulgada (1,27 cm.) de un colorímetro "Spectronic 20", producido por Bausch y Lomb, la transparencia relativa a una luz de una longitud de onda de 350 milimicras, de una solución al 50% del bisfenol en alcohol etí-

25

30



324584

23

1

lico.

La Tabla I muestra varias de las propiedades anteriormente descritas cuando el Bisphenol-A, ó 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)propano fue ensayado con varios disolventes.

5

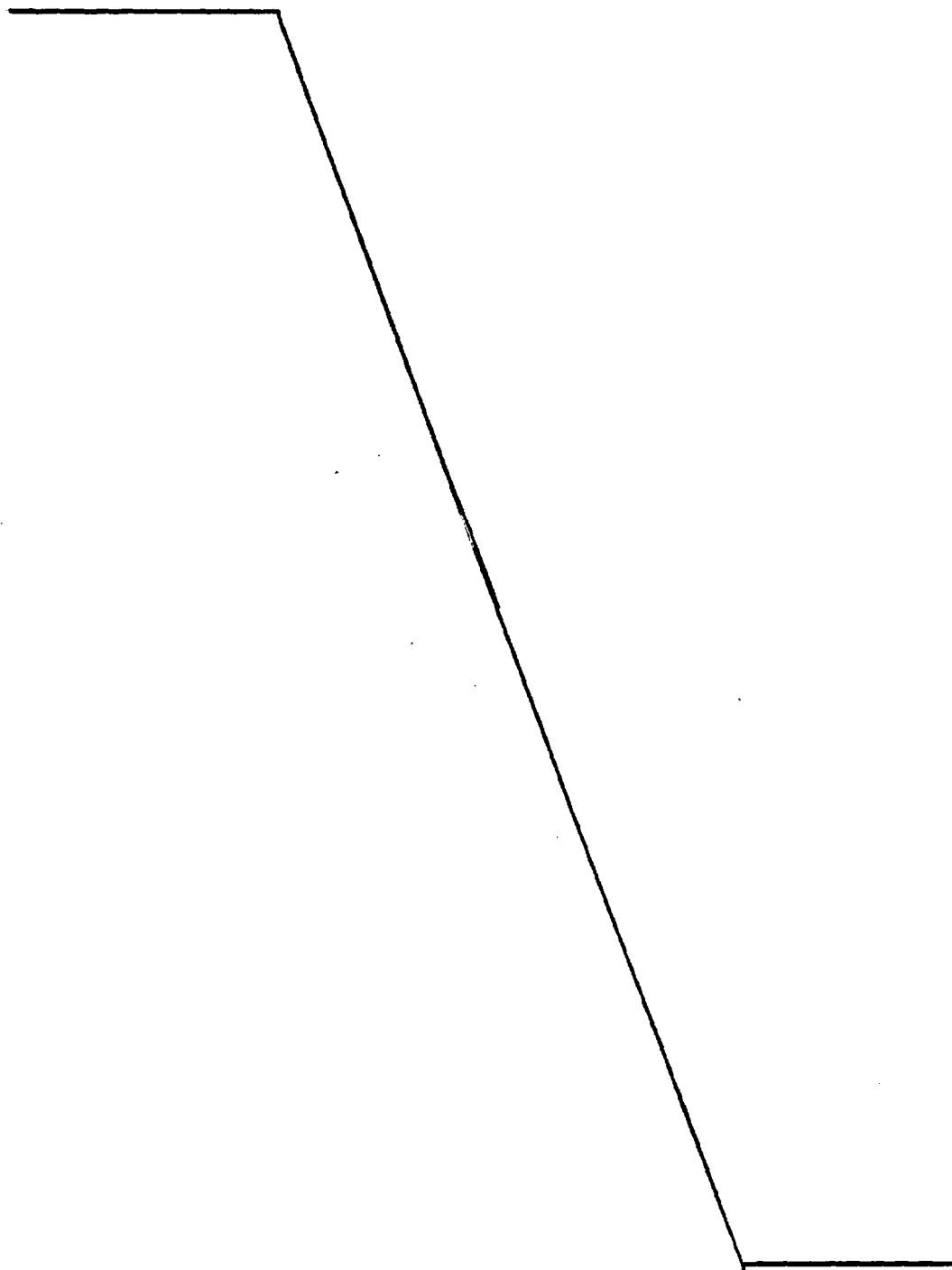
10

15

20

25

30



324584

TABLE I

Disolventes	Punto de ebullición	Gms. de Bisphenol-A soluble en 100 g. de disolvente	Gms. de resina soluble en 100 g. de disolvente	Relación de solubilidad entre resina y Bisphenol-A	Bisphenol-A extractado	
					Punto de congelación	Transmisión de la luz
Eter etílico	34	127,0	122,5	0,984	-	-
N-Pentano	36	0,0166	0,0462	2,69	152,2	3,3
Cloruro de metileno	40	0,859	68,43	79,7	156,8	64,5
Oxipentano	49	0,0075	0,1593	21,2	151,8	6,0
Acetona	56	108,6	127,0	1,169	-	-
N-hexano	69	0,0108	0,2175	20,01	152,0	3,5
CCl ₄	76	0,0369	0,726	19,58	153,3	4,0
Acetato etílico	77	83,95	65,3	0,778	-	-
Etanol	78	150,5	74,6	0,495	-	-
Benceno	80	0,6105	98,60	161,5	156,8	68,0
Cloroetano	81	0,0023	0,01534	6,68	152,8	3,5
Dicloruro de etileno	83	0,9338	43,15	46,3	156,3	69,5
Tricloroetileno	87	0,077	87,15	1132	155,5	17,0
N-heptano	98	0,0095	0,1687	17,76	154,1	3,2
Metilciclohexano	100	0,0043	0,144	33,5	152,1	5,3
Tolueno	110	0,3362	63,05	187,6	156,5	76,0
Acido acético	118	21,61	65,2	3,02	-	-
Clorobenceno	132	0,1194	98,70	826,2	156,4	39,0
Xileno	140	0,1645	89,05	541,5	156,4	69,7
Cumeno	152	0,1346	4,48	33,3	156,2	26,0
O-Diclorobenceno	180	0,1319	43,4	329	156,4	69,0
Glicol etilénico	182	75,0	54,48	0,732	-	-
Nitrobenceno	210	6,49	13,52	2,08	155,8	3,3
Triclorobenceno	213	0,0095	2,66	280	155,3	13,0
Trisopropilbenceno	234	0,682	1,44	2,11	153,3	3,2
Glicerina	290	18,38	2,693	0,1466	-	-
Muestra original					147,1	3,2

* Material resinoso típico y representativo aislado de Bisphenol-A crudo.



324584

23

1
5
10
15
20
25
30

La Tabla I muestra, en la primera columna vertical, una serie de diferentes disolventes ensayados, dispuestos en orden ascendente respecto a sus puntos de ebullición, en la segunda columna sus puntos de ebullición, y en la tercera columna la solubilidad del bisfenol en ellos. - La cuarta columna muestra la solubilidad en ellos de un material resinoso típico y representativo de un color pardo aislado de bisfenol crudo. Estas solubilidades fueron medidas saturando cada disolvente a temperatura ambiente con un ligero exceso de Bisphenol-A puro o resina, respectivamente, separando la solución del exceso sin disolver, evaporando una cantidad conocida de la solución hasta su secamiento y pesando el residuo. Las columnas sexta, séptima y octava indican el punto de congelación, la transmisión de la luz y la obtención de producto conseguida vertiendo 100 g. de un grado comercial de Bisphenol-A, de un punto de congelación de 147,1°C y una transmisión de la luz de 3,2 de una solución alcohólica del mismo al 50%, en 200 g. de disolvente, agitando la mezcla durante tres minutos, separando los líquidos de los sólidos en un filtro Buchner con succión, lavando el cristal en el filtro con otros 100 g. de disolvente, secando el sólido en vacío, mediante calentamiento gradual hasta el punto de fusión, y midiendo el punto de congelación y la transmisión de la luz como anteriormente se describe. El bisfenol comercial era uno del que habían sido destiladas impurezas y había sido solidificado como se describe en el ejemplo 4.

Como era de esperar, se observó que los disolventes producían una mejora en la calidad del Bisphenol-A, tanto en color como en punto de congelación ó en ambos. Sin -

324584 23



1

embargo, teniendo en cuenta el tipo de mejora en punto de congelación y en color y especialmente en ambos simultáneamente, y asimismo la obtención de producto conseguida, la - facilidad de secado y otros factores, se observó que existen grandes diferencias entre los disolventes que hacen a - algunos de ellos notablemente adecuados y a otros enteramente inadecuados al objeto de purificación del Bisphenol-A mediante extracción con disolvente.

5

10

Comparando primeramente la solubilidad del Bisphenol-A en diferentes disolventes con la capacidad de éstos de purificación del Bisphenol-A, es evidente que para la obtención de unos buenos resultados la solubilidad deberá encontrarse dentro de ciertos límites. Los disolventes en los que, bajo las condiciones aplicadas, la solubilidad es inferior al 0,1% dan en general un buen rendimiento en cuanto a producción, pero producen una baja calidad del bisfenol extractado, demostrada por el punto de congelación y la transmisión de la luz. La razón puede consistir en que su bajo poder disolvente del bisfenol impide su penetración en los intersticios de los cristales. Por otra parte, la solubilidad del bisfenol no debe exceder de cierto límite superior, porque de lo contrario se disolverá una cantidad excesiva del mismo con las impurezas, teniendo por resultado una baja producción.

15

20

25

Comparando luego las relaciones de solubilidad del Bisphenol-A y de la impureza resinosa en un disolvente, es evidente que una conclusión teórica en el sentido de que cualquier disolvente en el que esta relación de solubilidad sea superior a 1 puede ser adecuado, no es correcta. Parece ser que para una purificación práctica y utilizable,

30

324584



1

la relación de solubilidad del bisfenol y la resina en cualquier disolvente determinado deberá ser por lo menos de 30 a fin de dar alguna utilidad al disolvente para la extracción.

5

Generalizando los resultados de los experimentos indicados en la tabla I y otros experimentos, se observó que los disolventes que contienen oxígeno, tales como etanol, acetona, ácido acético, etc., poseen un bajo grado de adecuación, principalmente debido a su elevado poder disolvente respecto al Bisphenol-A. Los hidrocarburos parafínicos y ciclo-parafínicos y sus derivados presentan también un bajo grado de adecuación, debido a su bajo poder disolvente de las impurezas. Algunos de los hidrocarburos clorados de baja ebullición combinan un bajo poder disolvente del bisfenol con un elevado poder disolvente de las resinas y por consiguiente son adecuados para tal fin.

10

15

20

25

De todas las sustancias investigadas, los hidrocarburos aromáticos muestran la mejor combinación de presión de vapor y poder disolvente del bisfenol y de las impurezas. Entre ellos, el benceno es el más adecuado debido a su elevada presión de vapor, bajo poder disolvente del bisfenol, elevado poder disolvente de las impurezas y fácil disponibilidad. Los disolventes que resultaron ser adecuados para la purificación del bisfenol, como resultado de estos experimentos, son muy superiores a este respecto con relación a los hidrocarburos parafínicos sugeridos anteriormente para este fin.

30

Los tres ejemplos siguientes muestran la aplicación de varios disolventes a la purificación de un bisfenol.



324584

1 En los ejemplos, todas las partes son en peso, salvo indicación en contrario.

EJEMPLO 1

5 Se mezclaron en una bombona 100 g. de Bisphenol-A de las propiedades del material comercialmente obtenible, en forma de escamas, con un punto de congelación de 153,9°C y una transparencia relativa del 28%, con 200 g. de eptano, se calentaron bajo constante agitación a 70°C y se mantuvieron a esta temperatura bajo una continuada agitación durante 3 minutos. Luego se filtró la mezcla a través de un filtro Buchner bajo vacío, se lavó con 100 g. de eptano, se se-
10 có por calentamiento de la misma bajo un vacío de 1 mm. de mercurio aproximadamente hasta su punto de fusión y el producto resultante se ensayó seguidamente. El punto de congelación resultó ser de 195,4°C y la transparencia relativa del 38,5%. Empleando una constante crioscópica de 10°C de depre-
15 sión para 1 mol de material disuelto en 1000 g. de bisfenol y considerando el punto de congelación del material puro como de 157,3°C, el tratamiento con eptano había reducido las impurezas de este bisfenol comercial del 7,2 al 4,15% molar, mientras que las impurezas coloreadas se redujeron en una relación de 72 a 61,5. Son obtenibles unos resultados similares con el Bisphenol-A producido a partir de acetona y fenol, propino y fenol o propadieno y fenol.

25 EJEMPLO 2

30 Se sometió el mismo material a un tratamiento exactamente igual en todos los detalles al ejemplo 1, con la excepción de que en lugar de eptano se empleó benceno y la temperatura fue de 25°C en lugar de 70°C. Este producto mostró un punto de congelación de 156,0°C y una transparen-

324584



1 cia relativa del 64,8%. El total de impurezas se redujo así
del 7,2 al 2,9% molar, proporcionando aproximadamente una -
mejora del 40% en la separación de todas las impurezas res-
5 pecto a la efectuada por el eptano, mientras que los mate-
riales colorantes fueron reducidos en la relación de 72 a -
35,2, mostrando una mejora en la eliminación de color del 350
% efectuada por el benceno, respecto a la efectuada por el
eptano.

10 Este ejemplo y experimentos similares con otros
disolventes muestran que los disolventes seleccionados de
acuerdo con esta invención, en general, y específicamente
el benceno, son muy superiores a los hidrocarburos parafí-
nicos en la extracción de impurezas en general, y especial-
mente en la extracción de las impurezas coloreadas del Bis
15 phenol-A.

EJEMPLO 3

Se repitió el ejemplo 2 exactamente de la misma
manera, con la excepción de que en lugar de benceno se em-
pleó dicloruro de metileno. Se obtuvieron un punto de conge-
20 lación de 155,8°C y un color de una transparencia relativa
del 61,0%. Este ejemplo y experimentos similares con otros
disolventes establecen que los disolventes seleccionados de
acuerdo con esta invención, y específicamente el dicloruro
de metileno, son mejores agentes extractores de impurezas -
25 en general y especialmente de las impurezas coloreadas, res-
pecto al eptano anteriormente sugerido, y que se obtiene -
mediante la presente invención un producto de mejor cali-
dad.

30 En el curso de estos experimentos, se hizo otra
observación inesperada que debe considerarse como constitu

324584



1

tiva de una parte de la presente invención.

5

Es evidente que el ritmo y grado de extracción de un sólido mediante un disolvente dependerá del tamaño granular del sólido. Además, se realizó la sorprendente observación de que en el caso de la extracción de las impurezas -- del bisfenol, para cualquier tamaño granular determinado, el éxito de la extracción depende en grado considerable del ritmo con que este material haya cristalizado. El Bisphenol-A crudo, que había sido cristalizado rápidamente sobre rodillos formadores de escamas y refrigerados con agua, era mucho menos adecuado para la extracción que el mismo material de igual tamaño granular, al que se había dejado cristalizar lentamente, por ejemplo en bandejas enfriadas por radiación natural.

10

15

EJEMPLO 4

20

25

30

Una muestra del mismo bisfenol crudo con que se habían efectuado los ejemplos 1, 2 y 3, fue fundida, vertida en una bandeja de vidrio en una capa de 1 pulgada (2,54 cm) aproximadamente de profundidad y dejada cristalizar durante 10 minutos aproximadamente. Luego fue fragmentada, molidada en un molino de cuchillas giratorias y cernida a través de una criba de 10 mallas. El punto de fusión de este producto permaneció inalterado a 153,9°C y el color aumentó a una transparencia relativa del 20%. Después de extractarla con eptano exactamente como se describe en el ejemplo 1, se observó que su punto de congelación era de 156,4°C y su transparencia relativa del 48%, indicando una decidida mejora sobre las cifras obtenidas en el ejemplo 1, en el que el mismo material había sido pasado sobre los rodillos formadores de escamas después de enfriarse.

32458423



1

EJEMPLO 5

5

10

Se extractó con benceno una muestra del mismo material empleado en el ejemplo 4, por lo demás bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 2. Dió un punto de congelación de 156,6°C y una transparencia relativa del 72,4%. Una comparación del ejemplo 5 con el ejemplo 4 muestra de nuevo la superioridad del benceno sobre el eptano. La comparación del ejemplo 4 con el ejemplo 1 y del ejemplo 5 con el ejemplo 2 muestra que el resultado de la extracción del material lentamente enfriado es mejor que la de un material rápidamente enfriado, como por ejemplo sobre rodillos formadores de escamas.

15

Una explicación de las mejores extracciones, obtenidas de un material lentamente cristalizado pudiera ser la de que en la cristalización lenta se forman cristales mayores, que no incluyen las impurezas y que fuerzan a éstas a acumularse en intersticios menos numerosos pero mayores que los formados en la cristalización rápida. Sin embargo, la invención no queda limitada por esta explicación.

20

EJEMPLO 6

25

Este ejemplo sirvió para mostrar el efecto de la destilación sobre el bisfenol crudo. Una muestra del mismo bisfenol crudo que había sido empleada en todos los ejemplos anteriores fue destilada en un equipo de vidrio, con el más corto tiempo posible de retención, bajo un vacío inferior a 1 mm. de mercurio. El destilado tenía un punto de congelación de 155,1°C y una transparencia relativa del 39%.

30

Este ejemplo muestra que la destilación separa una porción considerable de las impurezas pero queda lejos de separar todas ellas. Las razones son probablemente dos:

324584

23



1 en primer lugar, algunas de las impurezas presentes en el
fenol crudo, especialmente un material resinoso de color -
amarillo, posiblemente un semiacetal, tienen el mismo peso
5 molecular o uno muy parecido al del bisfenol y se encuentra
cerca de su punto de ebullición, de manera que una simple -
destilación no los separa. En segundo lugar, en el procedi-
miento de destilación, independientemente de las precaucio-
nes que se adopten, pueden formarse productos de descomposi-
ción coloreados.

10 De acuerdo con la presente invención, un destila-
do así obtenido, preferiblemente un producto obtenido des-
pués de una doble destilación, en la que los materiales más
volátiles son destilados del Bisphenol-A y éste último es -
luego destilado del producto de volatilidad inferior, bajo
15 vacío, puede mejorarse más mediante extracción, siendo la -
extracción con los disolventes definidos en esta invención
más eficaz que la extracción con hidrocarburos parafínicos.

EJEMPLO 7

20 Se dejó cristalizar lentamente en una bandeja de
vidrio el destilado del ejemplo 6, que se molió luego y --
cernió a través de una criba de 10 mallas y se extractaron
los granos con eptano exactamente como se describe en el -
ejemplo 1. El punto de congelación fue de 156,4°C y la --
transparencia relativa del 50,3%.

EJEMPLO 8

25 Los granos preparados como en el ejemplo 7 fue--
ron extractados con benceno exactamente como en el ejemplo
2. El punto de congelación fue de 156,6°C y la transparen-
cia relativa del 77,1%.

30 Esta serie de ejemplos muestra que la destilación

324584 23



1

mejora la calidad, pero no hasta el punto obtenible por la extracción, que la extracción del destilado por medio de benceno y otros disolventes definidos en esta invención es más eficaz que la extracción con eptano, y que en uno u --

5

otro caso se obtiene una mejor calidad que mediante extracción de material sin destilar. La combinación de una destilación con una extracción es por consiguiente parte de la presente invención.

EJEMPLO 9

10

Este ejemplo muestra que el dicloruro de metileno como agente extractor tiene esencialmente las mismas ventajas sobre los hidrocarburos parafínicos como el benceno. --

15

Análogamente, el tolueno, xileno y disolventes alifáticos clorados de las características anteriormente señaladas -- (relación de poder disolvente, solubilidades, etc.) son úti

20

les, como lo es el benceno. Se extractaron con dicloruro de metileno material crudo en forma de escama y pasado a través de una criba de 10 mallas, el mismo material fundido, solidificado, molido y cernido en granos de la misma dimensión, y el mismo material destilado, cristalizado, triturado y cernido, empleando el mismo procedimiento de los anteriores ejemplos, dando los siguientes valores:

25

	<u>Punto de con</u> <u>gelación</u>	<u>Color</u>
Escamas	155,8	61,0
Granos	156,5	60,8
Granos "destilados"	156,5	77,6

30

Los disolventes filtrados del material extractado contienen las impurezas separadas del bisfenol crudo, en solución. Estas impurezas pueden aislarse y recuperarse en forma concentrada, mediante varios métodos, tales como



324584

1 cristalización, precipitación y otros. Nosotros preferimos
efectuar esta separación por destilación.

EJEMPLO 10

5 Se extractaron con 1.500 g. de benceno, 1110 g.
de Bisphenol-A crudo que tenía un punto de congelación de
154,0°C, se filtraron, se lavaron con 200 g. de benceno, se
extractaron de nuevo con 1500 g. de benceno, se filtraron,
se lavaron con 200 g. de benceno y se secaron. Se obtuvie-
ron 1028 gramos de producto que tenía un punto de congela-
10 ción de 157,0°C. La solución bencénica combinada fue evapo-
rada y quedó un residuo de 70 g. de material resinoso. La
cantidad de bisfenol en el residuo fue demasiado pequeña pa-
ra su detección.

15 Como muestran este ejemplo y la columna de pro-
ducción de la tabla I, la separación de las impurezas me-
diante extracción puede tener por resultado una pérdida de
peso del 10 al 15% o más del producto impuro, dependiendo
del porcentaje de impureza originalmente presente. Esta per-
dida de peso pudiera hacer económicamente inatractivo al
20 procedimiento, tal como ha sido descrito hasta ahora, si no
fuera por una observación totalmente inesperada, que también
forma parte de esta invención.

25 Se observó que, si las impurezas extraídas de una
carga de bisfenol se añaden a los ingredientes de la siguien-
te carga, la cantidad de las impurezas presentes en el pro-
ducto de esa carga es aproximadamente igual a la presente en
el producto de la carga a la que no se había añadido ningun-
na impureza. Esta sorprendente observación puede explicarse
suponiendo que las impurezas normalmente formadas en la re-
30 acción se encuentran en equilibrio con el bisfenol, y si --

324584



1

son añadidas de antemano en la medida en que se formen en este equilibrio, impiden la formación de nuevas impurezas, o suponiendo que las impurezas sean de tal naturaleza que en contacto con fenol y/o cetona y ácido, reaccionan con uno u otro o ambos para formar el bisfenol. Son posibles otras explicaciones más, pero no deseamos limitarnos en modo alguno por ninguna explicación de este fenómeno. Para la presente invención, es suficiente señalar que la adición de las impurezas recuperadas del disolvente a una carga de producción tiene por resultado el evitar prácticamente la formación de otras impurezas y por consiguiente una producción inesperadamente elevada. En el caso en el que el procedimiento se lleve a cabo continuamente, como nosotros lo preferimos, las impurezas procedentes de la recuperación del disolvente serían añadidas naturalmente, de modo continuo a los otros ingredientes introducidos continuamente en el reactor.

5

10

15

20

El ejemplo 11 muestra la producción de 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)propano mediante la reacción de fenol con propino (metilacetileno) en presencia de trifluoruro de boro (BF_3).

EJEMPLO 11

25

A una mezcla de 94 partes de fenol y 0,5 parte de trifluoruro de boro se añadieron 8 partes de propino, burbujeando el gas a través de la solución de fenol y catalizador a temperatura ambiente, sin agitación, durante hora y media. Después de completarse la adición del gas, se vertió la solución en agua caliente y se agitó hasta que se hubo enfriado a temperatura ambiente. Los cristales de fenol-bisfenol fueron separados del agua de lavado y se re

30



324584

1 tiró el fenol mediante destilación en vacío. El residuo --
era 2,2-bis(parahidroxifenil)propano en una producción del
7%, basado en el peso del propino añadido. Contenía impu-
rezas que pueden separarse parcialmente destilando el Bis-
5 phenol-A, pero quedando todavía presente alguna resina en
el Bisphenol-A así producido.

Es principalmente con la separación de esta resi-
na con lo que se relaciona la presente invención y los --
ejemplos 1 a 10 muestran varios procedimientos mediante los
10 cuales se intenta separar tal resina del Bisphenol-A desea-
do.

La anterior reacción para la producción de Bis-
phenol-A puede efectuarse también mediante el uso de otros
catalizadores ácidos Friedel-Crafts o Lewis, tales como --
15 ácido sulfúrico, ácido fenol-sulfónico, arcillas activas,
cloruro de hidrógeno, fluoruro de hidrógeno y haluros de -
boro, aluminio, zinc, estaño y hierro, tales como cloruro
férico, etc.,

En lugar de usar propino en la reacción del ejem-
20 plo 11, puede utilizarse propadieno o mezclas de los dos -
hidrocarburos acíclicos para obtener el deseado 2,2-(4,4'-
-dihidroxidifenil)propano.

La relación molar global entre fenol y propino
o propadieno deberá ser de 2:1 a 15:1 aproximadamente y la
25 proporción de catalizador a emplear deberá oscilar entre
0,01 y 3,0% en peso del fenol presente.

El ejemplo 12 muestra nuestro método preferido
de preparación de 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)propano de pu-
reza desusadamente elevada mediante separación de las im-
30 purezas.

324584

23



EJEMPLO 12

1
5
10
15
20
25
30

Ochenta partes/tiempo de fenol y 1,2 partes/tiempo de resina subproducto recirculada, recuperada mediante separación de la misma del producto bisfenol y ulterior reacción de dicha resina con fenol en presencia de BF_3 , llevan continuamente disuelta en ellas aproximadamente 1 parte/tiempo de trifluoruro de boro y 5,5 partes/tiempo aproximadamente de propino, introduciéndose continuamente en el primero de tres reactores agitados y provistos de camisa, dispuestos en serie y mantenidos a 50°C . Al material reaccionado que sale del tercer reactor, se añaden continuamente con agitación 130 partes/tiempo de fenol. La mezcla se introduce en la parte superior de la primera de tres columnas, de las cuales el trifluoruro de boro y una parte del fenol serán retirados y recuperados en un sistema condensador y/o absorbente. La mezcla procedente del fondo de la primera columna es pasada a la segunda, en la que el fenol restante es continuamente recuperado mediante una destilación en vacío y la tercera destila continuamente el Bisphenol-A e impurezas de punto de ebullición próximos, como se describe en nuestra solicitud copendiente SN 220.617.

Se descarga continuamente un residuo alquitranoso del fondo de la tercera columna.

El destilado es introducido continuamente en un recipiente en el que gira un cilindro interiormente enfriado. Se acumula una capa de Bisphenol-A crudo, que tiene un punto de congelación de 156°C aproximadamente. Se retira continuamente mediante una pala, se introduce en una trituradora, donde es reducido a un tamaño que pasa a través de una criba de 10 mallas, y se lleva continuamente a

324584 23



1 una zona de separación para la retirada de subproducto resinoso de ebullición próxima a la del Bisphenol-A.

5 Como se describe en las solicitudes de patentes norteamericanas n^{os}: 791.281 y 176.923, la separación de resina del Bisphenol-A se efectúa mediante extracción, extrayéndose continuamente el material por medio de unas 50 partes/tiempo de benceno.

10 Como se describe en la solicitud de patente estadounidense n^o 177.078, depositada el 2 de marzo de 1.962, la separación de la resina subproducto puede efectuarse mediante cristalización. Bajo las especiales condiciones de cristalización definidas en aquella, el material es preferiblemente cristalizado por medio de unas 50 partes/ tiempo de benceno.

15 Tras centrifugar y secar el Bisphenol-A separado en un vacío, se obtiene un producto de punto de congelación y transmisión de la luz aceptables, por ejemplo de un punto de congelación de 156,8+0C y una transmisión de la luz, tal como se define anteriormente del 75+%.

20 El benceno que contiene las impurezas extractadas es recuperado en una destilación atmosférica continua dejando aproximadamente 1,2 partes/tiempo de resina subproducto a tratar de acuerdo con la mejora de esta invención y a recircular a los reactores.

25 Las 1,2 partes/tiempo de resina subproducto son llevadas al primero de dos reactores agitados dispuestos en serie, en los que se añaden aproximadamente 3,6 partes/tiempo de fenol y aproximadamente 0,1 parte/tiempo de BF₃ y se mantiene a una temperatura de 40 a 1500C aproximadamente, hasta que ha cesado esencialmente la reacción. El mate-

30

324584

23



1 rial subproducto reaccionado es luego descargado recircula-
do y cargado, junto con los materiales de alimentación de
fenol y propino, en el primero de los tres reactores agita-
dos, mencionado al comienzo del ejemplo.

5 En el procedimiento del anterior ejemplo, puede
emplearse también como catalizador cloruro de hidrógeno an-
hidro.

10 Se comprenderá que la invención no se limita a -
los ejemplos específicos que han sido ofrecidos exclusiva-
mente como ilustrativos, y que pueden efectuarse modifica-
ciones dentro del ámbito de las adjuntas reivindicaciones,
sin apartarse del espíritu de la invención.

15 Por ejemplo, pueden emplearse también en el pro-
cedimiento de esta invención otros disolventes hidrocarbu-
ros alifáticos clorados que tengan puntos de ebullición in-
feriores a 130°C aproximadamente y la capacidad de disol-
ver a temperatura ambiente por lo menos una cantidad 30 ve-
ces superior a la de las impurezas contenidas en el 2,2-
20 (4,4'-dihidroxidifenil)propano crudo, como del propio 2,2-
(4,4'-dihidroxidifenil)propano. Entre los disolventes ali-
fáticos clorados saturados figuran el diclorometano (cloru-
do de metileno), cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2-
dicloroetano(dicloruro de etileno), 1,1-dicloroetano, 1,1,1-
25 -tricloroetano, 1,1,2-tricloroetano, 1-cloropropano, 2-clo-
ropropano, 1,1-dicloropropano, 1,2-dicloropropano, 1,3-di-
cloropropano, 2,2-dicloropropano, 1-clorobutano, 2-cloro-
butano, cloruro butílico terciario, diclorobutano, 1-cloro-
30 pentano, 2-cloropentano, 3-cloropentano, 2-cloro-2-metilbu-
tano, 1-cloro-2-metilbutano, 1-cloro-3-metilbutano, 2-clo-
roexano, etc. Y entre los disolventes alifáticos clorados

324584

23



1
5
10
15
20
25
30

insaturados figuran el 1,1-dicloroetileno, 1,2-dicloroetile
no, tricloroetileno, percloroetileno, 1-cloropropano, 2-clo
ropropano, 1,2-dicloropropano, tricloropropano, clorobutano,
cloropentano, cloroexano y similares.

En resumen, la Patente de Introducción que se so
licita recará sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de recuperación de un 2,2-(4,4'
-dihidroxidifenil)propano purificado a partir de su produ
to de reacción crudo obtenido mediante la condensación de
fenol con un compuesto seleccionado entre el grupo consis
tente en propadieno, propino y mezclas de ellos, cuyo pro
cedimiento incluye las operaciones de (1) separar los mate
riales más volátiles del 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)propano
(2) destilar en vacío el 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)propano
de materiales menos volátiles incluidos en el mismo y (3)
separar el 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)propano destilado de
sus impurezas con un disolvente seleccionado entre el grupo
consistente en benceno, tolueno, xileno y disolvente hidro
carburo alifático clorado que tenga un punto de ebullición
inferior a 130°C aproximadamente y la capacidad de disol
ver a temperatura ambiente por lo menos 30 veces la canti
dad de impurezas contenidas en el 2,2-(4,4'-dihidroxidife
nil)propano crudo como de 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)propa
no, en virtud de lo cual se producen 2,2-(4,4'-dihidroxidi
fenil)propano sustancialmente puro y una solución disolven
te de impurezas separadas.

2. Procedimiento de recuperación de un 2,2-(4,4'
-dihidroxidifenil)propano purificado a partir de su produc
to de reacción crudo obtenido mediante la condensación de -

324584



1 fenol con un compuesto seleccionado entre el grupo consis-
tente en propadieno, propino y mezclas de ellos, cuyo pro-
cedimiento incluye las operaciones de (1) separar los mate-
5 riales más volátiles del 2,2-(4,4'-dihidroxicidifenil)propano
(2) destilar en vacío el 2,2-(4,4'-dihidroxicidifenil)propano
de materiales menos volátiles incluidos en el mismo, y (3)
separar el 2,2-(4,4'-dihidroxicidifenil)propano destilado de
sus impurezas con un disolvente seleccionado entre el grupo
consistente en benceno, tolueno, xileno, cloruro de metile-
10 no, dicloruro de etileno y tricloroetileno, en virtud de lo
cual se producen 2,2-(4,4'-dihidroxicidifenil)propano sustan-
cialmente puro y una solución disolvente de impurezas sepa-
radas.

3. Procedimiento de recuperación de 2,2-(4,4'-
15 dihidroxicidifenil)propano de un punto de congelación supe-
rior a 156,5°C a partir de su producto de reacción crudo -
obtenido mediante la condensación de fenol con un compuesto
seleccionado entre el grupo consistente en propadieno, pro-
pino y mezclas de ellos, cuyo procedimiento incluye las ope-
20 raciones de (1) destilar los materiales más volátiles del -
2,2-(4,4'-dihidroxicidifenil)propano, (2) destilar en vacío
el 2,2-(4,4'-dihidroxicidifenil)propano de materiales menos
volátiles incluidos en el mismo (3) separar el 2,2-(4,4'-
dihidroxicidifenil)propano destilado de sus impurezas con un
25 disolvente seleccionado entre el grupo consistente en ben-
ceno, tolueno, xileno, cloruro de metileno, dicloruro de -
etileno y tricloroetileno, en virtud de lo cual se producen
2,2-(4,4'-dihidroxicidifenil)propano sustancialmente puro y
una solución disolvente de impurezas separadas, (4) recupe-
30 rar las impurezas separadas del disolvente y (5) recircu-

324584

23



1
5
10
15
20
25
30

lar las citadas impurezas para su empleo como alimentación en la producción de 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)propano.

4. Procedimiento de recuperación de 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)propano de un punto de congelación superior a 156,5°C de su producto de reacción crudo, obtenido mediante la condensación de fenol con un compuesto seleccionado entre el grupo consistente en propadieno, propino y mezclas de ellos, cuyo procedimiento incluye las operaciones de (1) destilar los materiales más volátiles del 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)propano, (2) destilar en vacío el 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)propano de materiales menos volátiles incluidos en el mismo, (3) cristalizar el 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)propano destilado y fundir (4) fragmentar la masa cristalizada en granos y (5) separar el 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)propano cristalizado y destilado de sus impurezas con un disolvente seleccionado entre el grupo consistente en benceno, tolueno, xileno, cloruro de metileno, dicloruro de etileno y tricloroetileno, en virtud de lo cual se producen 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)propano sustancialmente puro y una solución disolvente de impurezas separadas.

5. Procedimiento de recuperación de 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)propano de un punto de congelación superior a 156,5°C de su producto de reacción crudo obtenido mediante la condensación de fenol con un compuesto seleccionado entre el grupo consistente en propadieno, propino y mezclas de ellos, cuyo procedimiento incluye las operaciones de (1) destilar los materiales más volátiles del 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)propano (2) destilar en vacío el 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)propano de materiales menos volátiles incluidos en el mismo (3) separar el 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)pro

324584 23



1 pano destilado de sus impurezas con un disolvente seleccio
nado entre el grupo consistente en benceno, tolueno, xile-
no y un disolvente hidrocarburo alifático clorado que ten-
ga un punto de ebullición inferior a 130°C aproximadamente
5 y la capacidad de disolver a temperatura ambiente por lo -
menos 30 veces la cantidad de impurezas contenidas en el -
2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)propano crudo como de 2,2-(4,4'-
dihidroxidifenil)propano, en virtud de lo cual se producen
2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)propano sustancialmente puro y
10 una solución disolvente de impurezas separadas (4) separar
sustancialmente todo el disolvente de dichas impurezas, (5)
tratar las resultantes impurezas con fenol en presencia de
un agente condensador ácido a elevada temperatura para pro-
ducir un material de reacción que comprenda 2,2-(4,4'-dih
15 droxidifenil)propano adicional y (6) recuperar el 2,2-(4,4'-
-dihidroxidifenil)propano producido en la operación (5).

20 6. Se reivindica por último como objeto sobre
el que ha de recaer la patente de introducción que se soli-
cita: "PROCEDIMIENTO DE RECUPERACION DE UN 2,2-(4,4'-DIHI-
DROXIDIFENIL)PROPANO":

Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente memoria descriptiva que consta de veintiocho
páginas mecanografiadas.

Madrid, 23 de marzo de 1.966

BERNARDO UNGRIA

P.P.

Fdo. Juan Pedraza

25

30