

427137

-6 !
P.- 57.736

K 84 SPA



- 9 JUL 1974

CO7C

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

entidad holandesa

establecida en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

por: " UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS
BIS(HIDROXIARILICOS) "
(Clase Internacional CO7c)

14.6.74

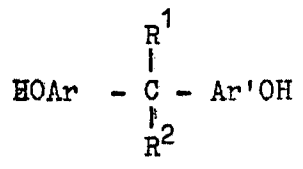
- 1 -



El invento se refiere a un procedimiento para la preparación compuestos bis(hidroxiarílicos), en particular a la preparación de bis(hidroxiaril)alcanos tales como 2,2-di(4-hidroxifenil)propano, frecuentemente denominado difenilolpropano o Bisfenol A y 2,2-di(4-hidroxifenil)metano también denominado Bisfenol F.

El presente invento se refiere principalmente a la preparación de difenilolpropano, sin que sin embargo esté restringido a esto. Los bis(hidroxiaril)alcanos y especialmente el difenilolpropano son compuestos químicos importantes que pueden emplearse como compuestos de partida para diversas resinas, por ejemplo resinas epoxídicas.

Los compuestos bis(hidroxiarílicos) de acuerdo con el presente invento pueden representarse por la fórmula siguiente:



en donde R¹ y R² pueden representar cada uno hidrógeno o un grupo alcohilo saturado o insaturado, cicloalcohilo, arilo, alcarilo, aralcohilo o heterocíclico y Ar y Ar' representan cada uno un núcleo aromático (sustituido). Si R¹ y R² son ambos metilo y Ar y Ar' representan ambos un



radical fenileno la fórmula representa el difenilolpropa-
no.

5 Como los compuestos bis(hidroxiarílicos) son ge-
neralmente productos muy útiles no es sorprendente que su
preparación haya sido exhaustivamente investigada. En tanto
que el procedimiento más ampliamente evaluado para la pre-
paración del difenilolpropano es la reacción entre fenol y
acetona en presencia de un agente de condensación ácido,
por ejemplo, cloruro de hidrógeno, preferiblemente en pre-
10 sencia de un co-catalizador tal como sulfuro de hidrógeno,
metilmercaptano, ácido beta-mercaptopropiónico y similares.
Las descripciones detalladas de la técnica anterior pueden
encontrarse, por ejemplo, en las memorias descriptivas de
las patentes británicas Nº 735.215; 735.216 y 785.079.

15 La reacción entre fenol y acetona se lleva a cabo
normalmente en un sistema continuo empleando un gran exceso
de fenol comparado con la acetona que ha de reaccionar, por
ejemplo un exceso de hasta 15 moles por cada mol de aceto-
na. La reacción se efectúa generalmente a una temperatura
20 en el intervalo de 20°C a 85°C, preferiblemente en el in-
tervalo de 45°C a 65°C y a una presión desde la autógena
hasta aproximadamente 10 bares. También ha sido descrito
el empleo de disolventes adecuados.

25 La reacción que se ha descrito en lo que antecede
se lleva a cabo normalmente en presencia de un agente de



condensación ácido, tal como haluro de hidrógeno, por ejemplo ácido clorhídrico, preferiblemente ácido clorhídrico anhidro, ácido sulfúrico, un ácido de Lewis o una resina ácida de intercambio catiónico. Los compuestos de azufre, algunas veces unidos a una resina ácida de intercambio catiónico apropiada se emplean frecuentemente para acelerar la reacción de condensación.

Se han sugerido en la bibliografía muchos métodos de tratamiento para el producto de reacción bruto y algunos de ellos son aplicados comercialmente. Por ejemplo, después de separar por evaporación súbita la mayor parte de fenol en exceso, el producto, algunas veces en forma de su aducto con fenol o cresol se recupera de la mezcla de reacción por precipitación, lavado, recristalización o cualquier otra técnica adecuada.

Aunque el procedimiento que se ha descrito en lo que antecede es ventajoso por ser bastante sencillo y poder emplearse materiales de partida baratos, se han presentado muchas proposiciones en la bibliografía en las cuales se usan otros compuestos distintos de la acetona. Por ejemplo ha sido descrito el empleo de propino así como propadieno (Memoria descriptiva de la Patente Británica 974.982). También es posible comenzar con cloropropileno en lugar de acetona, pero todas las proposiciones mencionadas en lo que antecede pueden considerarse como alternativas que son de



poca o ninguna importancia comercial.

El procedimiento clásico para la preparación de difenilolpropano, que ha demostrado ser de gran interés económico ha sido evaluado exhaustivamente durante años de modo que se ha comercializado un procedimiento altamente avanzado.

Sin embargo, incluso dicho procedimiento avanzado tiene cierto número de inconvenientes que son inherentes al sistema de reacción particular aplicado.

Por ejemplo, el empleo de un mercaptano u otro compuesto que contiene azufre en calidad de co-catalizador, que es por sí mismo un modo muy atractivo de acelerar la reacción, implica automáticamente que el producto contenga una cierta cantidad (limitada) de azufre, que es muy difícil de eliminar. Sin embargo, se requiere que el difenilolpropano esté exento de azufre en calidad de material de partida en la producción de policarbonatos. Además los aspectos de contaminación han de ser tenidos en cuenta cuando se hace uso de un co-catalizador sulfídico volátil especialmente cuando la reacción se efectúa en una instalación de gran escala. Es posible, naturalmente, evitar el empleo de un compuesto de azufre, pero el procedimiento alternativo para la producción de difenilolpropano ha de ser llevado a cabo a una presión de HCl superior a la atmosférica que tiene muchos inconvenientes por sí mismo.



-6

Como se formará invariablemente agua cuando se hacen reaccionar fenol y acetona para obtener difenilolpropano, también surgiran problemas de corrosión que serán tanto más grandes cuanto mayores sean las cantidades de ácido clorhídrico que necesariamente ha de emplearse, especialmente cuando el procedimiento se efectúa en ausencia de un compuesto de azufre. Debe advertirse que uno de los problemas más grandes en las instalaciones comerciales de difenilolpropano siempre está vinculado al tratamiento del ácido clorhídrico acuoso obtenido. Es necesaria una magnitud de equipo fuera de toda proporción para asegurar que el medio ambiente no se contaminará por los efluentes de la instalación. Lo mismo puede decirse con respecto al empleo de un co-catalizador sulfídico volátil.

Otro inconveniente del procedimiento clásico es la relación molar de fenol/acetona altamente desfavorable que ha de emplearse, que normalmente excede de 10 : 1 y en algunos casos es tan alta como 15 : 1. Por consiguiente, han de separarse hasta 13 moles de fenol del producto y han de ser recirculados subsiguientemente al reactor.

Se ha encontrado ahora sorprendentemente que los compuestos bis(hidroxiarílicos) y, en particular, el difenilolpropeno pueden prepararse sin casi ninguno de los inconvenientes anteriormente mencionados haciendo reaccionar un compuesto fenólico con un acetal y/o un cetal en presen-

-6 JUL



5 cia de un catalizador ácido. Los términos "acetal" y "cetal" tal como se emplean en la presente memoria descriptiva comprenden los productos de reacción de compuestos que contiene uno o más grupos hidroxílicos con compuestos que contienen una función carbonilo tales como aldehidos (los productos de condensación pueden denominarse acetales) y cetonas (los productos de condensación pueden denominarse cetales).

10 El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos bis(hidroxiarílicos) haciendo reaccionar un compuesto fenólico con un compuesto oxigenado en presencia de un catalizador ácido de condensación en donde el compuesto de oxígeno constituye un acetal y/o un cetal. El invento se refiere en particular a la preparación
15 de Bisfenol A a partir de fenol y el cetal cíclico 2,2-dimetil-1,3-dioxolano y de Bisfenol F a partir de fenol y el acetal cíclico del 1,3-dioxolano en presencia de un catalizador ácido de condensación.

20 El invento también se refiere a un procedimiento preferido para la preparación de 1,3-dioxolanos (sustituidos), que pueden emplearse adecuadamente en calidad de materiales de partida para la preparación de compuestos bis(hidroxiarílicos) de acuerdo con el presente invento.

25 El empleo de acetales y/o cetales y especialmente de la clase preferida de 1,3-dioxolanos (sustituidos) en lu-



gar de la acetona en la preparación de compuestos bis(hidroxiarílicos) tiene cierto número de ventajas que se discuten en lo que sigue en una secuencia arbitraria.

5 En primer lugar, el procedimiento de acuerdo con el presente invento puede efectuarse en ausencia de un compuesto de azufre volátil en calidad de co-catalizador al mismo tiempo que se mantiene una velocidad de reacción económicamente muy aceptable. Esto implica que el producto no contiene necesariamente impurezas de azufre y puede aplicarse adecuadamente para fines más delicados, por ejemplo
10 en la preparación de policarbonatos. También ha de advertirse que los problemas de contaminación ambiental relacionados con el empleo de compuestos de azufre volátil ya no son importantes.

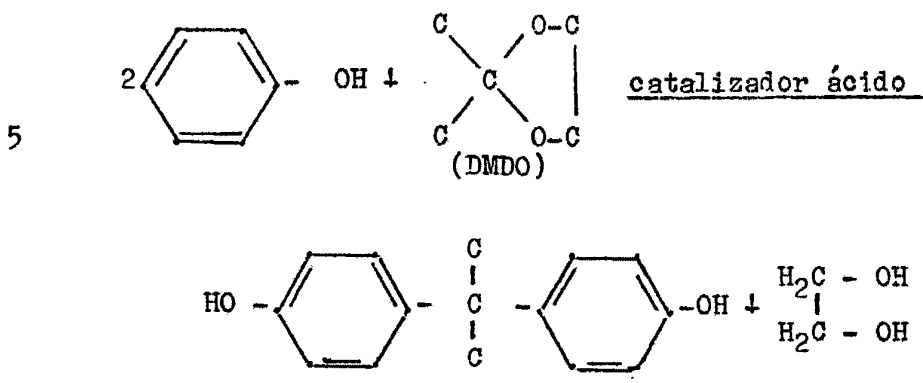
15 Se ha encontrado además que bajo las condiciones de reacción reinantes la cantidad de fenol requerida para mantener un procedimiento de recirculación económicamente aceptable puede disminuirse en cierto grado, por ejemplo pueden aplicarse adecuadamente relaciones fenol/dioxolano
20 que no sobrepasan de 10 : 1 o incluso tan bajas como 8 : 1, lo cual implica una disminución considerable de la cantidad de fenol que ha de ser separada por evaporación súbita en el método de trabajo y subsiguientemente recirculada al reactor. Sin duda cualquier reducción de la relación fenol/reac-
25 cionante que se consiga ofrece grandes ventajas económicas.



En tercer lugar debe advertirse que cuando se ha-
ce uso de un 1,3-dioxolano (sustituido) para la producción
de compuestos bis(hidroxiarílicos), se obtiene etilenglicol
(sustituido) en calidad de subproducto, disminuyendo así
5 los problemas de corrosión inherentes al sistema de agua/áci-
do clorhídrico que invariablemente se presentan en una ex-
tensión considerable en el procedimiento clásico. Esto tam-
bién implica que pueda recircularse al reactor una cantidad
considerable de ácido clorhídrico. Una pequeña cantidad del
10 ácido clorhídrico presente se disolverá en agua que puede
estar presente en el sistema de reacción, (por ejemplo en
calidad de contaminante del compuesto fenólico que ha de
reaccionar) y la solución de ácido clorhídrico acuosa obte-
nida tiene que ser tratada consecuentemente pero solamente
15 será necesaria una fracción del equipo normalmente requeri-
do para tratar el efluente. Además, la presencia de, por
ejemplo, etilenglicol, obtenido en una cantidad sustancial-
mente igual a la cantidad molar de DMDO convertida tiene la
ventaja de que puede actuar como disolvente para el difenil-
20 olpropano formado, facilitando así las operaciones de sepa-
ración que han de ser efectuadas después de la operación
de separación por evaporación súbita de la cantidad prin-
cipal de fenol en exceso.

Por consiguiente, para la producción de difenil-
25 olpropano a partir de fenol y de DMDO de acuerdo con el pre-

sente invento puede darse el siguiente esquema de reacción:



10

Los compuestos fenólicos que pueden hacerse reaccionar con un acetal y/o un cetal, por ejemplo, con un dioxolano (sustituido), de acuerdo con el procedimiento del presente invento comprenden la amplia clase de compuestos

15 fenólicos que tienen al menos un átomo de hidrógeno reemplazable unido directamente a un átomo de carbono del núcleo del radical fenólico. Por la expresión "compuestos fenólicos" se quiere decir aquellos compuestos orgánicos que contienen un radical aromático y al menos un grupo hidroxilo,

20 unido directamente a un átomo de carbono contenido en el núcleo del radical aromático. Los compuestos fenólicos empleados en calidad de materiales de partida comprenden los miembros más sencillos de la clase, fenol, y sus homólogos así como los productos de sustitución que contienen

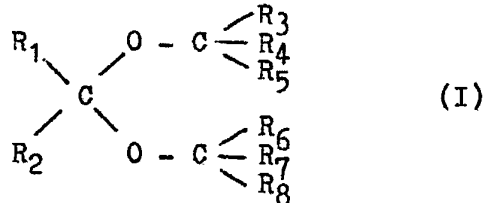
25 al menos un átomo de hidrógeno reemplazable unido directa-



5 mente a un átomo de carbono del núcleo del radical fenólico; dichos compuestos incluyen aquellos en los cuales los átomos de hidrógeno de los núcleos aromáticos han sido sustituidos por radicales hidrocarbonados tales como grupos alcoholilo, cicloalcoholilo, arilo, alcarib y/o aralcoholilo.

Pueden darse los siguientes ejemplos de compuestos fenólicos: fenol, orto-cresol, meta-cresol, para-cresol, xilenoles, timol, carvacrol, cumenol, 2,3-dietilfenol, 2-metil-3-etilfenol, 2,3-di-terc.butilfenol, 2,4-dimetil-3-etilfenol, 3,5-dietilfenol, 4-etilfenol, 2-etil-4-metilfenol, 10 2,3,6-trimetilfenol, 2-metil-4-terc.butilfenol, 2,4-di-terc.butilfenol, 2-terc.-butil-4-metilfenol, 2,3,5,6-tetrametilfenol, o-fenilfenol, p-fenilfenol, alfa-naftol, beta-naftol, fenantrol y sus homólogos. Los compuestos fenólicos pueden 15 también comprender aquellos compuestos que contienen más de un grupo hidroxilo en núcleo así como compuestos polinucleares que tienen uno o más grupos hidroxilo en cada núcleo. También pueden servir las mezclas de compuestos fenólicos en calidad de material fenólico de partida.

20 Los acetales y/o cetales tal como se han definido en lo que antecede los cuales se hacen reaccionar con los compuestos fenólicos de acuerdo con el procedimiento del presente invento pueden representarse por la fórmula general:



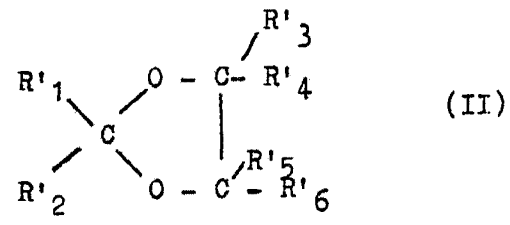
5

en donde R₁ a R₈ pueden representar cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alcohol saturado, cicloalcoholo, arilo, alcarilo, aralcoholo o heterocíclico con la condición que uno de los grupos R₃, R₄ ó R₅ junto con uno de los grupos R₆, R₇ ó R₈ pueden reemplazarse por un enlace carbono-carbono, dando así un compuesto de 1,3-dioxolano(sustituido)7. Debe advertirse que los compuestos de la fórmula general (I) en donde al menos uno de los grupos R₁ y R₂ representa un átomo de hidrógeno pertenecen a la clase de los acetales.

15

Se da preferencia a los compuestos en los cuales se encuentra presente el enlace carbono-carbono antes mencionado, es decir compuestos del tipo 1,3-dioxolano (sustituido) que están representados por la fórmula general

20



-6 JUL 1974

en donde R'_1 a R'_6 pueden representar cada uno hidrógeno o un grupo alcohol saturado o insaturado, cicloalcohol, arilo, alacril, aralcohol o heterocíclico.

Como compuestos adecuados de fórmula I pueden mencionarse el 2,2-dimetoxipropano, el 2,2-dietoxipropano, el dimetoximetano, dietoximetano, 2-metoxi-2-etoxipropano y metoxi-etoximetano.

Los compuestos de 1,3-dioxolano preferidos de acuerdo con la fórmula (II) son aquellos en que R'_1 y R'_2 representan ambos un grupo metilo, siendo R'_3 a R'_6 hidrógeno y/o grupos alcohol inferiores. Se da más preferencia al empleo de 2,2-dimetil-1,3-dioxolano (siendo R'_1 y R'_2 cada uno metilo y representando R'_3 a R'_6 radicales hidrógeno) que conduce a la formación de difenilolpropano cuando se hace reaccionar con fenol en presencia de un catalizador ácido de acuerdo con el procedimiento del presente invento.

Será evidente que la estructura del radical alcohol que une los dos grupos hidroxiarílicos en los compuestos bis(hidroxiarílicos) depende de los grupos (R_1) R'_1 y (R_2) R'_2 presentes en el compuesto de acetal y/o cetal de acuerdo con la fórmula (I) ó (II). En otras palabras, un cambio en los grupos (R_1) R'_1 y (R_2) R'_2 causará la formación de un tipo diferente de compuestos bis(hidroxiarílicos). Cuando, por ejemplo, los grupos (R_1) R'_1 y (R_2) R'_2 son ambos radicales hidrógeno el producto de la reacción de

-6 JUL 1974

condensación, independientemente de la naturaleza de (R_3)
 R'_3 a (R_8) R'_6 será un compuesto de bis(hidroxiálcohol)me-
tano. Así cuando se hace reaccionar fenol con 1,3-dioxola-
no de acuerdo con el procedimiento del presente invento el
5 producto será un 4,4'-bishidroxifenilmetano, también deno-
minado Bisfenol F. Partiendo de un dioxolano asimétrico,
siendo (R_1) R'_1 diferente de (R_2) R'_2 , el producto será
un bis(hidroxiaril)alcano asimétrico.

También es posible preparar mezclas de compues-
10 tos bis(hidroxiarílicos), por ejemplo, mezclas de Bisfenol
A y Bisfenol F, haciendo reaccionar un compuesto fenólico
(por ejemplo fenol) con una mezcla de 1,3-dioxolanos (sus-
tituidos) (por ejemplo 2,2-dimetil-1,3-dioxolano y 1,3-dio-
xolano). Ha de advertirse que, por ejemplo, en la prepara-
15 ción de una mezcla de Bisfenol A y Bisfenol F, en lugar de
hacer reaccionar 1,3-dioxolano, también puede emplearse su
formaldehído precursor, por ejemplo en forma de trioxano,
en combinación con 2,2-dimetil-1,3-dioxolano. Se hace refe-
rencia a este respecto la solicitud de patente británica
20 número 19909/73 en la cual ha sido descrito y reivindicado
un método preferido para la preparación de una mezcla de
Bisfenol A y Bisfenol F.

Se apreciará que en lugar de acetal y/o cetal, y
preferiblemente del 1,3-dioxolano (sustituido) de acuerdo
25 con el presente invento, pueden prepararse compuestos bis(hi-



droxiarílicos) haciendo reaccionar un compuesto fenólico con un compuesto de tioacetal (sustituido) y/o un compuesto de tioacetal (sustituido). Cuando se aplica un compuesto de tioacetal y/o de tioacetal, debe tenerse en cuenta, sin embargo, que el incentivo de un procedimiento exento de azufre ya no está presente. El empleo de cantidades bastante grandes de compuestos de azufre podría perjudicar la calidad del producto y también causar problemas de contaminación del medio ambiente. Los mismos argumentos son aplicables a la adición de un compuesto mercapto volátil en calidad de co-catalizador al sistema de fenol/DMDO.

Los acetales, y/o cetales, y especialmente los dioxolanos que han de emplearse en el procedimiento de acuerdo con el presente invento pueden prepararse por cualquier método adecuado. Por ejemplo, la acetona y el etilenglicol pueden hacerse reaccionar en presencia de un catalizador ácido tal como ácido p-toluensulfónico (J. Chem. Eng. Data 7 (19629 p.578)). El empleo de resinas ácidas de intercambio catiónico también ha sido citado en reacciones de condensación entre cetonas y alcoholes monovalentes tales como metanol o etanol.

Se ha encontrado que los dioxolanos (sustituidos) que han de emplearse junto con un compuesto fenólico de acuerdo con el procedimiento del presente invento pueden prepararse adecuadamente por la técnica siguiente, que se

-6 JUL 1974



describe con respecto a la preparación de 2,2-dimetil-1,3-dioxolano pero que ciertamente no está restringida a la preparación de este compuesto.

5 El 2,2-dimetil-1,3-dioxolano (DMDO) puede producirse haciendo reaccionar acetona y etilenglicol a la temperatura ambiente en presencia de un catalizador ácido, en particular una resina ácida de intercambio catiónico, por ejemplo Amberlyst 15 F¹. Después de neutralización, el producto de reacción se destila, preferiblemente en tres etapas: (a) separación de la acetona, (b) separación del agua de reacción, empleando por ejemplo, ciclohexano en calidad de agente de destilación auxiliar y (c) separación del DMDO producido; siendo recirculados al reactor la acetona separada en la primera etapa y el producto del fondo de la tercera etapa.

15 Se apreciará que el procedimiento anteriormente mencionado para la preparación de DMDO puede incorporarse adecuadamente en una instalación de difenilolpropano integrada.

20 Debe advertirse adicionalmente que existe la posibilidad de emplear precursores de etilenglicol, por ejemplo óxido de etileno. El empleo de óxido de etileno podría incluso impedir de modo sustancial la formación de agua de reacción que facilitaría el método de recuperación. Sin embargo, esta posibilidad no es atractiva porque tendrían que



disiparse grandes cantidades del calor de reacción obtenido.

El procedimiento para la preparación de DMDO, y en general de los dioxolanos (sustituidos) puede efectuarse a una temperatura comprendida en el intervalo de 0° C a 120° C, preferiblemente en el intervalo de 10° C a 90° C y más preferiblemente a 40° C. Los reaccionantes se alimentan sobre una resina de intercambio catiónico ácida. La relación molar de los reaccionantes que ha de aplicarse no es de importancia crítica; por ejemplo puede aplicarse adecuadamente una relación molar de acetona/etilenglicol de 10 : 1 así como una relación molar de 1 : 10. Se da preferencia a una relación molar de etilenglicol/acetona de 2 : 1 a 1 : 2. Se obtuvieron excelentes resultados empleando una relación molar de 2 : 1.

La mezcla de reacción bruta se neutraliza primeramente con una base apropiada como bicarbonato sódico o sosa cáustica o una solución acuosa de dicho(s) compuesto(s). Se ha encontrado muy adecuado efectuar la destilación subsiguiente en tres etapas. En la primera etapa se separa sustancialmente la acetona, la cual puede recircularse al reactor. En la segunda etapa se separa preferiblemente el agua producida durante la reacción con ayuda de un hidrocarburo inmiscible con el agua tal como un agente de destilación auxiliar tal como ciclohexano, hexano o benceno. En



la tercera etapa el DMDO puede separarse por destilación y enviarse a almacenamiento a un reactor subsiguiente de difenilolpropano cuando se produce en un procedimiento integrado. Las fracciones de fondo de la tercera etapa de
5 destilación, que consisten principalmente en etilenglicol se recirculan al reactor de DMDO.

En el procedimiento para la preparación de compuestos bis(hidroxiarílicos) de acuerdo con el presente invento el compuesto fenólico debe hacerse reaccionar con el
10 acetal y/o el cetal, por ejemplo con un compuesto de 1,3-dioxolano (sustituido), en proporciones estequiométricas. Sin embargo, se prefiere emplear proporciones más elevadas del compuesto fenólico, que puede servir como diluyente; manteniendo por consiguiente el procedimiento en estado
15 líquido. La relación molar de compuesto fenólico a acetal y/o cetal, por ejemplo al compuesto de 1,3-dioxolano (sustituido) en la reacción puede variar, por ejemplo desde 20:1 a 2:1, preferiblemente entre 15:1 y 8:1 y más preferiblemente entre 12:1 y 10:1.

20 La reacción se efectúa en presencia de un catalizador ácido, preferiblemente un ácido mineral fuerte, que puede añadirse continua o gradualmente durante el transcurso de la operación. Todo el ácido empleado puede introducirse directamente en la zona de reacción o puede mezclarse, en
25 parte o totalmente, con uno o más de los componentes antes



de su introducción en el reactor.

Como catalizadores ácidos pueden emplearse, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido acético, ácido p-toluensulfónico, ácidos alcanosulfónicos, ácido fluorhídrico, complejos de trifluoruro de boro y otros agentes de condensación que actúan como ácido, tales como resinas ácidas de intercambio catiónico, por ejemplo Amberlyst 15 H⁺. Las resinas ácidas de intercambio catiónico pueden también contener compuestos adicionales con azufre fijado. Se prefiere emplear ácido clorhídrico y especialmente ácido clorhídrico anhidro. También pueden emplearse materiales capaces de liberar un agente ácido in situ bajo las condiciones de reacción.

Generalmente es suficiente cantidades relativamente pequeñas del agente ácido para acelerar materialmente la reacción. La cantidad de agente ácido requerida para obtener los resultados óptimos variarán en cierto grado de acuerdo con el agente ácido específico, los reaccionantes y las condiciones de operación empleadas. El empleo del agente ácido en una cantidad comprendida entre 0,1% y 30% en peso, y preferiblemente entre 0,2% y 20% en peso, basado en el reaccionante fenólico, es generalmente satisfactorio. Se han obtenido resultados excelentes empleando ácido clorhídrico en una cantidad de 2,5% a 7,5% en peso referido a la entrada de fenol molar. Cuando se emplea un agen-



5 te ácido normalmente gaseoso tal como cloruro de hidrógeno, la consecución de la concentración deseada del mismo en la mezcla de reacción, particularmente a temperaturas elevadas, se facilita mediante el empleo de presiones superiores a la atmosférica.

1c El procedimiento de acuerdo con el presente invento puede efectuarse en ausencia de un disolvente pero es preferible la presencia de dicho disolvente. Debe advertirse que el exceso de compuestos fenólico normalmente utilizado (por ejemplo fenol excediendo en una relación 2-3 molar hacia el reaccionante de dioxolano, dependiendo del modo de precipitar el producto) se considera que se comporta como disolvente.

15 Cierta número de disolventes que pueden cada uno de ellos, o en combinación, reemplazar parcial o incluso totalmente el exceso de compuesto fenólico normalmente aplicado son por ejemplo, alcoholes primarios, tales como metanol, etanol y propanol; glicoles, como etilenglicol, propilenglicoles, butilenglicoles; éteres, por ejemplo di-isopropiléter, tetrahidrofurano, dioxano, dicloroetano y similares. El empleo de etilenglicol en la producción de difenilolpropano es especialmente preferido porque este compuesto actúa como un disolvente muy satisfactorio para el difenilolpropano. El etilenglicol también se formará in situ cuando se emplea 2,2-dimetil-1,3-dioxolano en la prepara-

20

25



5 ción de difenilolpropano. El empleo de etilenglicol en una cantidad de 1 a 10 moles por mol de compuesto de dioxolano que ha de reaccionar ha demostrado ser satisfactorio, habiendo dado resultados muy satisfactorios cantidades en el intervalo de 2 a 3 moles por cada mol de compuesto de dioxolano, además del exceso de fenol también aplicado.

10 El procedimiento de acuerdo con el presente invento debe efectuarse a temperaturas comprendidas entre 20°C y 150°C, y preferiblemente a temperaturas comprendidas entre 40°C y 85°C. El procedimiento puede efectuarse bajo una presión igual, inferior o superior a la atmosférica. En general se prefiere el empleo de presiones comprendidas entre la atmosférica y hasta 10 bares.

15 El procedimiento de acuerdo con el presente invento puede efectuarse por tandas, o en un modo semi-continuo o continuo. Se prefiere efectuar el procedimiento del presente invento de modo continuo lo cual implica que el compuesto fenólico en exceso presente, así como la cantidad de catalizador ácido puedan ser recirculadas sustancialmente al reactor, lo cual es muy ventajoso porque puede emplearse un equipo bastante sencillo. También es posible emplear 20 más de un reactor y recircular el compuesto fenólico en exceso a diversos reactores. Por ejemplo, cuando se prepara difenilolpropano a partir de fenol y DMDO, el fenol en exceso así como el ácido clorhídrico puede recircularse al 25

-6 JUL 1974



reactor o reactores y también el etilenglicol, ya sea formado a partir de DMDO o el que esté originalmente presente en calidad de disolvente, puede recircularse al reactor o reactores o, si se desea, el reactor utilizado en la producción de DMDO a partir de acetona y etilenglicol cuando se emplea un procedimiento de difenilolpropano integrado.

Los reaccionantes pueden introducirse en la zona de reacción en corrientes separadas, y tales corrientes separadas pueden precalentarse independientemente. La totalidad o parte de los componentes individuales cargados a la zona de reacción pueden también combinarse, y la totalidad o parte de la mezcla resultante puede ser precalentada antes de la introducción en la zona de reacción.

El tiempo de contacto entre los reaccionantes puede variar y depende en cierto grado de las condiciones de operación específicas empleadas y la naturaleza de la carga. Los tiempos de contacto entre 10 minutos y 10 horas, y preferiblemente entre 15 minutos y 2 horas son generalmente satisfactorios, aunque, si se desea, pueden emplearse tiempos de contacto más cortos o más largos.

Los compuestos bis(hidroxiarílicos) brutos obtenidos por el procedimiento de acuerdo con el presente invento pueden purificarse por cierto número de métodos dependiendo de si el compuesto bis(hidroxiarílico) se obtiene como tal o en forma de un aducto.



En general se demostró que es ventajoso separar el catalizador ácido, si se emplea en forma anhidra, tan rápidamente como sea posible con el fin de impedir o disminuir los problemas de corrosión. Esto puede efectuarse, por ejemplo, por separación mediante destilación con hidrocarburos tales como ciclohexano.

Uno de los métodos de tratamiento generalmente aplicados implica la separación del aducto fenólico del compuesto bis(hidroxiarílico) formado por disminución de la temperatura. Después de la filtración del aducto, las aguas madres que contienen - en la producción de difenilolpropano - fenoles etilenglicol e impurezas se destilan con el fin de obtener fenol y/o etilenglicol, que puede recircularse (los reactor(es) apropiados. Si se desea, los cristales de aducto pueden combinarse con el fenol calentado y agua en cantidades suficientes para producir una mezcla líquida de una única fase a aproximadamente 60°C. La mezcla puede enfriarse con agitación moderada a la temperatura ambiente en pocas horas. Los cristales de aducto formados se separan por centrifugación y pueden lavarse con fenol acuoso para separar el líquido arrastrado antes de la conversión en el producto. La conversión puede efectuarse, por ejemplo, calentando los cristales del aducto bajo una presión disminuida hasta una temperatura final de aproximadamente 200°C para separar por destilación el componente fenólico, quedando el



-6 III-

producto purificado. Se hace referencia a este respecto a la memoria descriptiva de la Patente Británica nº 1.274.798.

5 Durante la preparación de un compuesto bis(hidroxiarílico) por el procedimiento clásico o por el procedimiento de acuerdo con el presente invento pueden formarse invariablemente ciertas cantidades de isómeros del compuesto o compuestos deseados así como productos de condensación más elevada. Así, durante la producción de 2,2-di(4-hidroxifenol)propano, también denominado para,para-difenilolpropano
10 se forman ciertas cantidades de orto,orto- así como de orto,para-difenilolpropano.

Puede ser ventajoso - con el fin de aumentar el rendimiento del isómero deseado - someter una mezcla relativamente rica en los isómeros no deseados a un tratamiento de isomerización. Este tratamiento de isomerización puede
15 efectuarse en cualquier etapa adecuada en el procedimiento para la producción de difenilolpropano. Por ejemplo, las aguas madres obtenidas después de la filtración del producto para,para-difenilolpropano, que son predominantemente
20 ricas en el isómero no deseado orto,para pueden someterse a un tratamiento de isomerización en presencia de un catalizador de isomerización ácido, por ejemplo un isomerizador separado.

Si se desea, el producto obtenido puede someterse
25 a tratamientos físicos tales como granulación, con el fin



de aumentar la resistencia mecánica.

Los compuestos bis(hidroxiarílicos) o los productos de reacción que los comprenden, son de gran valor, como materiales de partida o productos intermedios en la producción de, por ejemplo, derivados químicos, resinas, pinturas, lacas, barnices, adhesivos y compuestos para estampado textil. Los compuestos bis(hidroxiarílicos) y en particular el difenilolpropano pueden convertirse fácilmente en éteres bis(epoxialcohílicos), por ejemplo haciendo reaccionar difenilolpropano con un epoxi-halocalcano tal como epiclorhidrina a temperaturas comprendidas entre 50 y 150° C, preferiblemente en presencia de una base. Los siguientes ejemplos son ilustrativos del presente invento.

EJEMPLO I

Preparación de 2,2-dimetil-1,3-dioxolano (DMDO)

Se preparó DMDO empleando un reactor de flujo continuo que contenía un lecho de 100 ml (medido en estado seco) de Amberlyst 15 H⁺ humectada con acetona. A temperatura ambiente se bombeó sobre el lecho del catalizador de Amberlyst una mezcla de acetona (DMK) y etilenglicol (EG) que tenía una relación molar fija de EG/DMK de 2, a una velocidad espacial líquida horaria (LHSV) de 10 litros de alimentación por litro de catalizador y por hora. El contenido de agua de la alimentación era inferior a 0,2 % en peso. La

reacción se efectuó a la presión atmosférica. Incluso después de 400 horas de funcionamiento no se observó disminución de la actividad del catalizador. Se obtuvo una conversión de acetona del 36 % en moles.

5 El efluente de reactor se alcalinizó por adición de 0,02 % en peso de hidróxido sódico (añadido como solución acuosa al 10 % en peso) siendo 8,8 el pH resultante del efluente. Después de separar la acetona sin convertir por destilación, la cual fué recirculada al reactor, se
10 recuperó el DMDO en forma de un hetero-azeótropo de DMDO/H₂O que hervía a 78,5° C. La fase orgánica obtenida, que consistía principalmente en DMDO y también contenía una pequeña cantidad de agua se secó por tres adiciones de acetato potásico con 1 % en peso y se separó subsiguientemente la capa acuosa así formada. Se obtuvo DMDO en un
15 rendimiento cuantitativo con respecto a la acetona convertida que contenía tan solamente 0,3 % en peso de H₂O. El punto de ebullición a la presión atmosférica era 93° C.

20 EJEMPLO II

Preparación de 2,2-dimetil-1,3-dioxolano (DMDO) en presencia de difenilolpropano

Se preparó DMDO empleando un reactor de flujo continuo que contenía un lecho de 150 ml (medido en estado
25 seco) de Amberlyst 15 H⁺ humectada con acetona. A 40° C se

-6 JUL 1974
RECEIVED
MAY 1974

bombé sobre el catalizador una mezcla de DMK y EG que tenía una relación molar fija de 1,35 a una velocidad espacial horaria de líquido de 5 litros de alimentación por litro de catalizador y por hora. El EG utilizado contenía 5 % en peso de difenilolpropano. El contenido de agua de la alimentación estaba muy por debajo de 0,2 % en peso. La reacción se efectuó a la presión atmosférica. Se obtuvo una conversión de EG estacionaria de 29 % en moles durante un ensayo de vida del catalizador de 400 horas. No se observó ninguna disminución de la actividad del catalizador en este tiempo de funcionamiento.

El efluente del reactor se alcalinizó con adición de 0,01 % en peso de hidróxido sódico (añadido en forma de solución acuosa al 10 % en peso) siendo 8,5 el pH resultante del efluente.

El producto de reacción alcalino se destiló en una columna de destilación continua. La DMK no convertida fué recogida por la cabeza y recirculada al reactor de producción de DMDO. A través de una corriente lateral se recogió un hetero-azeótropo de DMDO/agua, siendo separado el sistema de dos fases obtenidas en una capa orgánica que se devolvió a la columna de destilación continua y una capa acuosa que se destiló separadamente para recuperar el DMDO-disuelto en el agua - en forma del hetero-azeótropo de DMDO/agua que fué devuelto a la columna de destilación con-



-6 JUL. 74

tinua.

La corriente del fondo de la columna de destilación continua que consistía en DMDO anhidro en EG y también contenía el difenilolpropano inicial fué enviada a la sección de fabricación de difenilolpropano.

Este ejemplo demuestra claramente que el DMDO puede ser preparado adecuadamente en presencia de difenilolpropano, que es altamente ventajoso para la producción de difenilolpropano en un procedimiento integrado partiendo con la producción de DMDO.

EJEMPLO III

Preparación de difenilolpropano a partir de fenol y DMDO

En un reactor de tipo depósito agitado de 300 ml hecho de Hastelloy B se introdujeron a temperatura ambiente 600 gramos por hora de una alimentación líquida que contenía fenol, DMDO y etilenglicol en una relación molar de 10 : 1 : 2,4. Separadamente se introdujo en el reactor HCl anhidro gaseoso a través de una tubería sumergida en una cantidad de 30 gramos por hora. La reacción se efectuó a una presión sustancialmente igual a la atmosférica, siendo hecho funcionar el reactor lleno de líquido. El contenido del reactor se agitó con un agitador de turbina plana (650 rpm). El reactor fué calentado eléctricamente para mantener una temperatura de reacción de 60° C.



Después de tres horas de puesta a régimen, se alcanzaron las condiciones estables y fueron analizadas las muestras del contenido del reactor. La conversión de DMDO demostró que era 90 %. El difenilolpropano producido
5 contenía 10 % en peso de isómero orto-para.

EJEMPLO IV

Se repitió el experimento del Ejemplo III excepto que la cantidad horaria de la alimentación era 300 gra-
10 mos y que la del HCl gaseoso era 15 gramos respectivamente. La conversión de DMDO demostró que era 95,4 % y el produc- to de difenilolpropano contenía 10,8 % de isómero orto-para.

EJEMPLO V

15 Se repitió el experimento del Ejemplo III, excepto que la cantidad horaria de la alimentación era 1200 gra- mos y la del HCl gaseoso 60 gramos. La conversión de DMDO demostró que era 76,7 % y el producto de difenilolpropano
20 contenía 11,4 % de isómero orto-para.

EJEMPLO VI

Preparación de difenilolmetano a partir de fenol y dioxo-
lano-1,3.

25 Se repitió el experimento del Ejemplo III, excep-



to que se trató una alimentación líquida que contenía fe-
 nol, dioxolano-1,3 (formaldehído-glicol) y etilenglicol en
 una relación molar de 10 : 1 : 2,4. La conversión del dio-
 xolano-1,3 demostró que era mayor del 99 %. La selectividad
 5 para los isómeros del difenilolmetano era 84 % y la distri-
 bución de isómeros respecto a para,para-, orto,para-, y
 orto,orto-difenilolmetano, respectivamente era muy próxima
 a 1 : 2 : 1.

EJEMPLO VII

10

En un reactor totalmente de vidrio de 100 ml se
 instaló un lecho de catalizador de 90 ml de Amberlyst 15 H⁺.
 El calentamiento moderado del reactor se fijó a 60° C. Se
 bombeó a través del lecho del catalizador a una velocidad
 15 espacial líquida horaria (LHSV) de 1 litro (litro⁻¹.catali-
 zador.hora⁻¹) una alimentación líquida que contenía fenol,
 dioxolano-1,3 y etilenglicol en una relación molar de 10 :
 1 : 1,6. El efluente del reactor obtenido demostró una con-
 versión de dioxolano-1,3 del 97 % para las primeras 24 ho-
 20 ras. La distribución del isómero hacía para,para-, orto,pa-
 ra- y orto,orto-difenilolmetano, respectivamente era 36 :
 42 : 22.

EJEMPLO VIII

25 Isomerización de orto,para-difenilolpropano a para,para-

-6 JUL



difenilolpropano.

En un depósito agitado de 300 ml hecho de Hastelloy B se introdujeron a temperatura ambiente 300 gramos de alimentación líquida que contenía fenol (77 % en peso), etilenglicol (15 % en peso) y difenilolpropano (8 % en peso).
5 La relación en peso de orto, para- a para, para-difenilolpropano era 26/74.

Separadamente se introdujo en el reactor HCl gaseoso a través de una tubería sumergida justamente por encima
10 del agitador en una cantidad de 15 gramos por hora. La reacción de isomerización fué efectuada a 60° C bajo presión atmosférica. El contenido del reactor se agitó con un agitador de turbina plana a 650 rpm, siendo operado el reactor lleno de líquido.

15 Después de una puesta a régimen de tres horas se analizó el efluente del reactor para determinar la relación orto, para-/para, para-difenilolpropano. Se encontró un valor constante de 12/88 en peso/peso para diversas horas indicando que el equilibrio termodinámico estaba próximo a alcanzarse a 60° C (relación 9/91).
20

Se efectuó un experimento similar, excepto que se empleó un tiempo de permanencia de treinta minutos. La relación en peso de orto, para-/para, para-difenilolpropano era 16,5/835 en peso/peso.

25 La presente solicitud que corresponde a la presen-

-6 JUL 1974



tada en Gran Bretaña el 12 de Junio de 1973, con el número 27836/73, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

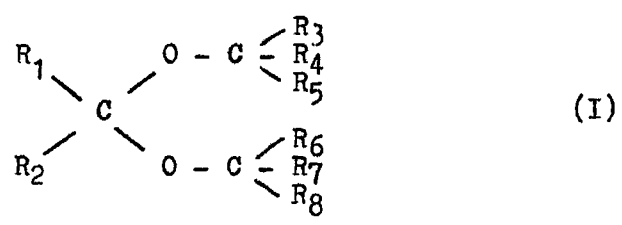
15 1ª.- Un procedimiento para la preparación de compuestos bis(hidroxiarílicos) haciendo reaccionar un compuesto fenólico con un compuesto oxigenado en presencia de un catalizador ácido de condensación en donde el compuesto oxigenado constituye un acetal y/o un cetal.

20 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en donde el acetal y/o el cetal están (está) representado(s) por la fórmula general

14.6.74

- 32 -

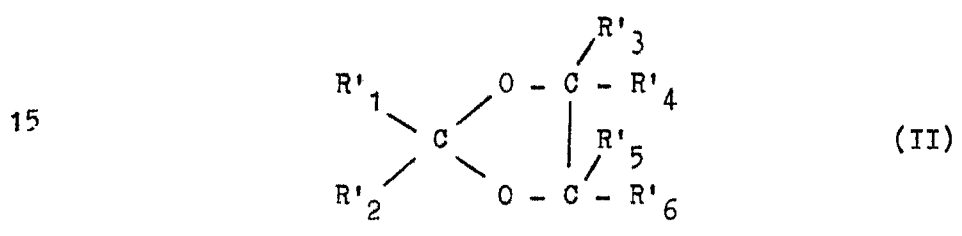




5

en donde R_1 a R_8 pueden representar cada uno hidrógeno o un grupo alcoholo, cicloalcoholo, arilo, alcarilo saturado o insaturado o un grupo heterocíclico.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en donde uno de los grupos R_3 , R_4 o R_5 junto con uno de los grupos R_6 , R_7 o R_8 está sustituido por un enlace carbono-carbono de acuerdo con la fórmula general



15

en donde R'_1 a R'_6 pueden representar cada uno hidrógeno o un grupo alcoholo, cicloalcoholo, arilo, alcarilo, aralcoholo saturado o insaturado o un grupo heterocíclico.

20

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª o 3ª, en donde tanto R_1 como R_2 o R'_1 como R'_2 representan un átomo de hidrógeno.

5ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2ª - 4ª, en donde R_3 a R_8 o R'_3 a R'_6

25

~~14.6.74~~



representan un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholo inferior.

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, en donde el compuesto II es 1,3-dioxolano.

5 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª o 3ª, en donde R₁ y R₂ o R'₁ o R'₂ representan ambos un grupo alcoholo inferior.

10 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª, en donde R₁ y R₂ o R'₁ y R'₂ representan ambos un grupo metilo.

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª u 8ª, en donde R₃ a R₈ o R'₃ a R'₆ representan un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholo inferior.

15 10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 9ª, en donde el compuesto (II) es 2,2-dimetildioxolano.

11ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde como reactivo fenólico se emplea fenol, un cresol o un xilenol.

20 12ª.- Un procedimiento según la reivindicación 11ª, en donde se emplea fenol como reaccionante fenólico.

13ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el reactivo fenólico y el acetal y/o cetal se emplean en una relación molar de 20:1 a 2:1.

25 14ª.- Un procedimiento según la reivindicación 13ª,





en donde el compuesto fenólico y el acetal y/o cetal se emplean en una relación molar de 15:1 a 8:1, preferiblemente en una relación molar de 12:1 a 10:1.

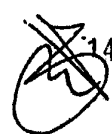
5 15ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el reaccionante fenólico y el acetal y/o cetal se hacen reaccionar en presencia de un catalizador ácido de condensación en una cantidad en el intervalo de 0,1 % a 30 % en peso calculado sobre la mezcla total.

10 16ª.- Un procedimiento según la reivindicación 15ª, en donde el catalizador ácido de condensación se emplea en una cantidad de 0,2 % a 20 % en peso, preferiblemente de 2,5 % a 7,5 %, calculado sobre la mezcla total.

15 17ª.- Un procedimiento según la reivindicación 15ª o 16ª, en donde se emplea como catalizador ácido de condensación ácido clorhídrico o una resina ácida de cambio catiónico.

20 18ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde se hace reaccionar un compuesto fenólico con un acetal y/o un cetal que ha(n) sido preparado(s) por reacción de un aldehído y/o una cetona con etilenglicol en presencia de un catalizador ácido.

25 19ª.- Un procedimiento según la reivindicación 18ª, en donde se hace(n) reaccionar formaldehído o su pre-

 14.6.74



cursor y/o acetona con etilenglicol.

20ª.- Un procedimiento según la reivindicación 19ª, en donde se hace reaccionar acetona con etilenglicol.

5 21ª.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 18ª - 20ª, en donde la reacción se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 0°C - 120°C, preferiblemente en el intervalo de 10°C a 90°C.

10 22ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 18ª - 21ª, en donde se hace reaccionar la acetona y/o el aldehído con etilenglicol en una relación molar entre 10:1 y 1:10, preferiblemente en una relación molar entre 2:1 y 1:2.

15 23ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 18ª - 22ª, en donde se emplea como catalizador una resina ácida de cambio catiónico.

20 24ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 18ª - 23ª, en donde la mezcla de reacción bruta se trata con una base para neutralizar primeramente la mezcla de reacción seguido subsiguientemente de la separación de acetona y agua por destilación antes de la destilación final del producto.

25 25ª.- Un procedimiento según la reivindicación 24ª, en donde el agua se separa con ayuda de un agente auxiliar tal como ciclohexano, hexano o benceno.

26ª.- Un procedimiento según una cualquiera de





las reivindicaciones precedentes, en donde se emplea fenol en exceso como disolvente.

27^a.- Un procedimiento según la reivindicación 26^a, en donde se emplea un compuesto mono o polihidroxílico o un éter como disolvente adicional.

28^a.- Un procedimiento según la reivindicación 27^a, en donde se emplea etilenglicol como disolvente adicional.

29^a.- Un procedimiento según la reivindicación 27^a o 28^a, en donde el procedimiento se efectúa empleando 1 a 10 moles de etilenglicol por cada mol de acetal y/o cetal.

30^a.- Un procedimiento según la reivindicación 29^a, en donde la reacción se efectúa empleando 2 a 3 moles de etilenglicol por mol de acetal y/o cetal.

31^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la reacción se efectúa a una temperatura en el intervalo de 20^o C a 150^o C, preferiblemente en el intervalo de 40^o C a 70^o C.

32^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la reacción se efectúa a una presión comprendida entre la atmosférica y 10 bares.

33^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el tiempo de contacto entre los reaccionantes está comprendido entre





10 25 118

10 minutos y 10 horas, preferiblemente entre 15 minutos y 2 horas.

5 34ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el procedimiento se efectúa de un modo continuo.

10 35ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el procedimiento está integrado con un procedimiento para la producción de acetal y/o cetal que ha de emplearse como material de partida.

36ª.- Un procedimiento según la reivindicación 35ª, en donde el procedimiento está integrado con un procedimiento para la producción de acetal y/o cetal según se reivindica en las reivindicaciones 18ª - 25ª.

15 37ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 34ª - 36ª en donde se recirculan al reactor o reactores apropiado(s) el fenol y el etilenglicol.

20 38ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto bis(hidroxifenílico) se obtiene aislando su aducto con fenol o cresol que se convierte en el compuesto bis(hidroxiarílico) por un método conocido per se.

25 39ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las aguas madres obtenidas de un compuesto para, para-dihidroxiarílico preci-

14.6.74





pitado se someten a un tratamiento de isomerización.

40ª.- Un procedimiento según la reivindicación 39ª, en donde la isomerización se efectúa en presencia de un catalizador ácido.

5 41ª.- Un procedimiento según la reivindicación 38ª, en donde la isomerización se efectúa en presencia de un catalizador ácido.

42ª.- Un procedimiento para la preparación de compuestos bis(hidroxiarílicos).

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

-6 JUL. 1974

P. A.

Fernando de Izaburu

Per P...

14.6.74

MTR.

