



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 321 934**

51 Int. Cl.:
B01J 31/10 (2006.01)
C07C 37/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04023072 .4**
96 Fecha de presentación : **28.09.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1520617**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.04.2005**

54 Título: **Resina de intercambio iónico ácida modificada y procedimiento para preparar bisfenol.**

30 Prioridad: **30.09.2003 JP 2003-339944**
28.04.2004 JP 2004-133344

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.06.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.06.2009

73 Titular/es: **Mitsui Chemicals, Inc.**
5-2, Higashi-Shimbashi 1-chome
Minato-ku, Tokyo, JP

72 Inventor/es: **Terajima, Takashi;**
Takai, Toshihiro y
Fujiwara, Kenji

74 Agente: **Arias Sanz, Juan**

ES 2 321 934 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 321 934 T3

DESCRIPCIÓN

Resina de intercambio iónico ácida modificada y procedimiento para preparar bisfenol.

5 Campo técnico

La presente invención se refiere al uso de una resina de intercambio iónico ácida modificada como catalizador y a un procedimiento para preparar bisfenol usando la misma. En particular, la presente invención se refiere a un catalizador de resina de intercambio iónico modificada que tiene una alta selectividad reactiva y a un procedimiento para preparar bisfenol que comprende hacer reaccionar compuestos fenólicos con cetona y/o aldehído en presencia del catalizador.

Antecedentes de la técnica

15 El bisfenol A [2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano] se prepara habitualmente haciendo reaccionar fenol con acetona en presencia de un ácido homogéneo o un catalizador ácido sólido. La mezcla de reacción incluye acetona no reaccionada, fenol no reaccionado, agua y otros subproductos formados por la reacción, además de bisfenol A. El componente principal de los subproductos es 2-(2-hidroxifenil)-2-(4-hidroxifenil)propano (de aquí en adelante, designado como o,p'-BPA), y además incluye trisfenol, un compuesto de polifenol, un compuesto de cromano e impurezas coloreadas.

20 Los ejemplos de ácido homogéneo para usar como catalizador incluyen ácido clorhídrico y ácido sulfúrico. En el caso en que se use el ácido homogéneo, puesto que es posible que la reacción proceda con precipitación de cristales de un aducto de fenol con bisfenol A haciéndolos reaccionar a temperaturas menores, el bisfenol A puede prepararse con una alta conversión a partir de acetona y una alta selectividad reduciendo la cantidad de o,p'-BPA subproducido como isómero del mismo. Sin embargo, el ácido homogéneo tal como ácido clorhídrico requiere la retirada del catalizador de la mezcla de reacción o la neutralización de la mezcla de reacción, y por tanto se complica el procedimiento. La disolución homogénea del ácido en la disolución de reacción causa adicionalmente la corrosión del aparato de reacción usado en la reacción. Por lo tanto, los recipientes del aparato de reacción deberían estar hechos de materiales anticorrosivos caros, siendo por tanto antieconómicos.

30 Como catalizador ácido sólido, se usa habitualmente una resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico. La reacción para preparar bisfenol A procede esencialmente sólo con un catalizador ácido, pero si se usa dicho catalizador ácido sólido, está implicado el proceso en el que la acetona se difunde desde la superficie de las partículas de catalizador hasta un sitio activo del catalizador, y por tanto se reduce la velocidad de reacción. Por tanto, generalmente un procedimiento para mejorar la actividad catalítica y la selectividad comprende permitir que coexista un compuesto que contiene un grupo mercapto en el sistema de reacción. Específicamente, puede mencionarse un procedimiento para pasar un tipo cualquiera de compuesto que contiene un grupo mercapto, tal como alquilmcaptano, junto con fenol y acetona como materiales brutos, a través de un reactor de lecho fijo relleno con una resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico (publicación de solicitud de patente japonesa examinada n° 45-10337, patente de EE.UU. n° 6414200), un procedimiento para unir covalentemente una parte de los grupos ácido sulfónico de la resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico con un compuesto que contiene un grupo mercapto, y un procedimiento para unir iónicamente una parte de los grupos ácido sulfónico en una resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico con un compuesto que contiene un grupo mercapto (publicación de solicitud de patente japonesa examinada n° 46-19953). En el procedimiento para pasar un tipo cualquiera de un compuesto que contiene un grupo mercapto, tal como alquilmcaptano, junto con fenol y acetona como materiales brutos, a través de un reactor de lecho fijo relleno con una resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico, puesto que habitualmente se permite que exista una cierta cantidad de un compuesto que contiene un grupo mercapto en el sistema de reacción, el compuesto que contiene un grupo mercapto puede causar la coloración del bisfenol A, aunque es ventajoso que sea pequeño el deterioro del catalizador. Por tanto, el compuesto que contiene un grupo mercapto debería retirarse y recuperarse. Por otro lado, en el procedimiento para unir una parte de los grupos ácido sulfónico en una resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico con un compuesto que contiene un grupo mercapto, es ventajoso que la pérdida del compuesto que contiene un grupo mercapto sea pequeña, y por tanto que no sea necesario recuperar el compuesto que contiene un grupo mercapto, en comparación con el procedimiento en el que existe un tipo cualquiera de compuesto que contiene un grupo mercapto en el sistema de reacción. En particular, las publicaciones de solicitud de patente japonesa no examinada n° 08-187436, 08-089819 y 10-211433 describen que se obtiene una velocidad de reacción suficiente de la acetona modificando la estructura de un compuesto que contiene un grupo mercapto que se une a una resina de intercambio iónico fuertemente ácida.

60 Por otro lado, por ejemplo, se ha reseñado también que mejora la actividad de una resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico como catalizador ácido, que era menor que la del ácido homogéneo descrito anteriormente. En primer lugar, en el caso en que el diámetro de partícula de la resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico que se vaya a usar sea grande, puesto que los materiales de reacción brutos no se difunden suficientemente en las partículas, no se obtiene una conversión suficiente de acetona. Por tanto, la publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n° 62-178532 propone usar partículas finas que tienen un diámetro eficaz de 0,3 mm o menos, o una resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico en polvo fino. Adicionalmente, la publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n° 6-340563 proporciona igualmente un diámetro de partícula de una resina de intercambio catiónico de tipo ácido a usar y un grado de distribución del diámetro de partícula, y especifica un intervalo más preferido de los mismos. Además, las publicaciones de solicitud de patente japonesa no examinada n° 4-268316 y

2002-253971 describen un procedimiento para formar un producto de resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico que tiene un diámetro de partícula deseado. Como tal, el diámetro de partícula de una resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico es un factor importante para obtener una conversión de reacción suficiente.

5 Además, se han hecho varias clases de mejoras de la estructura de un producto de resina que es el material básico de una resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico. La resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico es una resina obtenida sulfonando un copolímero de estireno-divinilbenceno que se obtiene copolimerizando radicalicamente estireno y divinilbenceno. El divinilbenceno en la polimerización no sólo evita que una cadena de poliestireno se disuelva en un disolvente orgánico, sino que también es un factor importante para controlar el tamaño de
10 poro (microporo de gel) de la resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico formada capturando un disolvente polar por su contenido, o la resistencia mecánica de la resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico. En otras palabras, una resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico con un bajo contenido de divinilbenceno tiene una alta actividad catalítica debida a un microporo de gel grande, pero la resistencia mecánica es baja. Además, en el caso en que el contenido del mismo sea alto, la resistencia mecánica aumenta, pero el tamaño de microporo
15 de gel se reduce, lo que causa una actividad reducida. Para una resina de intercambio iónico de la que el grado de reticulación aumenta al aumentar el contenido de divinilbenceno, puede mencionarse una que forma un gran orificio en las partículas que tiene un tamaño de 20 nm o más, designado como "macroporo", mediante un tratamiento físico para mejorar la difusión en las partículas.

20 Sin embargo, en el caso en que una resina de intercambio iónico que tiene macroporos adsorba moléculas que tienen una alta polaridad, tales como agua, una estructura reticulada tiende a inhibir la aglomeración de partículas causada por el hinchamiento, que dado el caso colapsa cuando no puede soportar más la presión de hinchamiento. Las publicaciones de solicitud de patente japonesa no examinada n° 5-97741 y 6-320009 describen un procedimiento que complementa los defectos respectivos rellenando simultáneamente una resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico que tiene un bajo contenido de divinilbenceno y una resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico
25 que tiene un alto contenido de divinilbenceno en un reactor. Adicionalmente, el documento WO 2000/00454 (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.) reseña una mejora de la conversión de reacción, sugiriendo una resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico que tiene microporos de gel grandes mediante el uso de moléculas grandes tales como divinilbifenilo en lugar de divinilbenceno.

30 Como tales, se han examinado diversas tecnologías para el catalizador, pero ninguna ha sido satisfactoria con respecto a la selectividad. Incluso cuando la actividad se reduce ligeramente, si es posible desarrollar un catalizador que tenga una alta selectividad, la carga del procedimiento de recuperación de subproducto puede reducirse en el procedimiento de preparación y la relación de fenol/acetona como materiales brutos puede reducirse elevando la temperatura de reacción sin perjudicar la selectividad, y por tanto el coste de recuperación del fenol puede reducirse
35 en gran medida. Aquí, el nivel reducido de actividad puede compensarse aumentando el tamaño del reactor, con lo que el aumento de costes en la preparación de bisfenol es extremadamente pequeño. Adicionalmente, con vistas a las aplicaciones industriales, es deseable mejorar la vida de los catalizadores. Por lo tanto, se demanda el desarrollo de un catalizador que tenga una alta selectividad y una larga vida.

40 [Documento de patente 1]: patente de EE.UU. n° 6.414.200.

[Documento de patente 2]: publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n° 08-089819.

45 El documento US 2002/123656 A1 da a conocer la condensación catalizada por ácido de fenol con acetona en presencia de un promotor de tiol para producir bisfenol A. El catalizador empleado es un catalizador de resina ácida modificada con amina preparada a partir de resinas ácidas tales como poliestireno sulfonado mediante la neutralización de una porción de los grupos funcionales ácidos con una amina tal como piridina.

50 El documento US 4.303.551 A da a conocer polímeros de fluorocarbono sólidos que contienen grupos ácido sulfónico pendientes soportados en un sustrato sólido que se preparan usando un intermedio que es termoplástico o soluble en una medida mensurable en un disolvente. El intermedio se conforma con la forma deseada y se convierte entonces el intermedio según se desee en la forma de ácido sulfónico para uso como catalizador.

55 Según el documento US 6.281.400 B1, se refiere a un procedimiento para la preparación de un material microcompuesto catalítico a partir de un silicato y una resina de intercambio iónico altamente fluorada, y da a conocer grupos funcionales sulfonato representados por la fórmula SO_3NR_4 , en la que R_1 - R_4 son iguales o diferentes y representan H, CH_3 o C_2H_5 .

60 El documento US 4.629.710 A se refiere a una resina aromática polivinílica que comprende grupos SO_3H , de los cuales el 50% se han neutralizado con iones alcalinos, alcalinotérreos o iones amonio.

Divulgación de la invención

65 Es un objeto de la presente invención proporcionar un catalizador de resina de intercambio iónico que tenga una mayor selectividad por bisfenol, en comparación con resinas de intercambio iónico convencionales, usado en un procedimiento para preparar bisfenol haciendo reaccionar compuestos fenólicos con cetona, y un procedimiento para preparar el mismo.

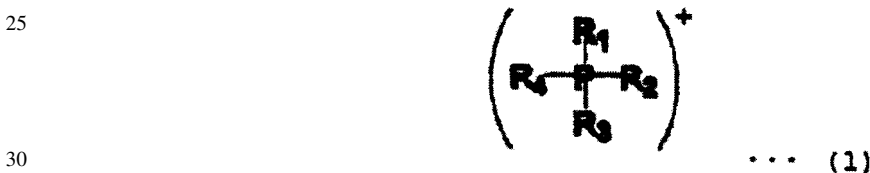
Los presentes inventores han realizado extensos estudios para resolver los problemas, y como resultado, han encontrado que usando como catalizador una resina de intercambio iónico ácida en la que un compuesto catiónico representado por la fórmula (1) se une iónicamente a un grupo funcional ácido de la resina de intercambio iónico ácida, puede aumentarse la selectividad por bisfenol y puede mantenerse también la actividad o selectividad de un catalizador durante un periodo más largo de tiempo, y en consecuencia el bisfenol puede obtenerse con un alto rendimiento. Por tanto, han completado la presente invención.

En otras palabras, la presente invención proporciona el uso de una resina de intercambio iónico ácida como catalizador para preparar bisfenol, en el que dicha resina de intercambio iónico ácida es neutralizada con un compuesto catiónico representado por la fórmula (1), un catalizador que comprende la resina de intercambio iónico y un procedimiento para preparar bisfenol usando el catalizador.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

Como resina de intercambio iónico usada en la presente invención es preferible una resina de intercambio iónico ácida e incluye, por ejemplo, una en la que se introduce un grupo sulfona en un copolímero de estireno-divinilbenceno que se designa como una resina de intercambio iónico fuertemente ácida y una resina basada en ácido sulfónico perfluoroalquilada tal como Nafion.

Puede obtenerse una resina de intercambio iónico ácida modificada usada como catalizador para preparar bisfenol según la presente invención uniendo iónicamente un compuesto catiónico representado por la fórmula (1) con una resina de intercambio iónico ácida.



en la que P representa un átomo de fósforo y R₁, R₂, R₃ y R₄ representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo alcoxi, cada uno de los cuales contiene 1 a 20 átomos de carbono y no contiene ningún grupo mercapto ni precursor del mismo, a condición de que al menos uno de R₁, R₂, R₃ y R₄ sea un grupo distinto de un átomo de hidrógeno, es decir, se excluye un ión fosfonio PH₄⁺.

Cuando la resina de intercambio iónico se modifica con el compuesto catiónico representado por la fórmula (1), puede usarse un procedimiento para intercambio iónico de un grupo funcional ácido de la resina de intercambio iónico con el compuesto catiónico representado por la fórmula (1), pero también puede ponerse en contacto un compuesto de carga neutra representado por la fórmula (4) como precursor con la resina de intercambio iónico ácida para cationización



en la que P representa un átomo de fósforo, y R₁, R₂ y R₃ representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo alcoxi, cada uno de los cuales contiene 1 a 20 átomos de carbono y no contiene ningún grupo mercapto ni precursor del mismo, a condición de que al menos uno de R₁, R₂ y R₃ sea un grupo distinto de un átomo de hidrógeno, es decir, se excluye fosfina PH₃.

El compuesto catiónico representado por la fórmula (1) que puede usarse en la presente invención es el compuesto en el que P representa un átomo de fósforo y R₁, R₂, R₃ y R₄ representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo alcoxi, cada uno de los cuales contiene 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 16 átomos de carbono, y más preferiblemente 1 a 12 átomos de carbono, y no contiene ningún grupo mercapto ni precursor del mismo, y al menos uno de R₁, R₂, R₃ y R₄ representa un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo alcoxi, cada uno de los cuales contiene 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 16 átomos de carbono, y más preferiblemente 1 a 12 átomos de carbono y no contiene ningún grupo mercapto ni precursor del mismo. La expresión "independientemente" indica que R₁, R₂, R₃ y R₄ pueden ser iguales o diferentes en estructura. Las estructuras de R₁, R₂, R₃ y R₄ no están particularmente limitadas a otras estructuras si no contienen ningún grupo mercapto ni precursor del mismo. Pueden contener un grupo funcional tal como un grupo amino, un grupo amonio, un grupo carbonilo, un grupo carboxilo, un grupo sulfonilo, un grupo sulfona, un grupo hidroxilo, un grupo nitrilo,

ES 2 321 934 T3

un grupo nitro y un grupo alcoxi y un átomo de halógeno. Adicionalmente, R₁, R₂, R₃ y R₄ pueden unirse entre sí formando un anillo. Además, un precursor de un grupo mercapto indica un precursor productor de grupo mercapto, por ejemplo, tal como tiazolidinas, tioéteres y disulfuros.

5 Además, en el procedimiento para preparar bisfenol haciendo reaccionar compuestos fenólicos con acetona, un compuesto catiónico representado por la fórmula (1) puede contener un enlace amida.

La resina de intercambio iónico ácida modificada usada como catalizador para preparar bisfenol en la presente invención puede usar al menos una clase de compuestos catiónicos seleccionada de compuestos representados por la
10 fórmula (1), solos o en combinación de dos o más. Adicionalmente, puede estar parcialmente neutralizada con un catión distinto de un compuesto catiónico representado por la fórmula (1), tal como un catión de amonio y un catión metálico.

En la preparación del catalizador de resina de intercambio iónico ácida modificada de la presente invención, puede
15 unirse iónicamente un compuesto catiónico representado por la fórmula (1) con un grupo funcional justo antes del uso en la reacción. Por tanto, el catalizador de resina de intercambio iónico ácida modificada puede prepararse usando el compuesto catiónico y/o el compuesto aromático catiónico que contiene nitrógeno sustituido en N en dicho estado, directamente o los precursores del mismo. El procedimiento de modificación no está particularmente limitado. Por ejemplo, como procedimiento sencillo y fácil, puede usarse un procedimiento para disolverlos en un disolvente tal
20 como agua y poner en contacto un disolvente orgánico con una fase líquida, y en el caso de usar un material volátil, puede ponerse en contacto con una resina de intercambio iónico en fase gaseosa para modificar la resina. Adicionalmente, puede usarse un procedimiento para proporcionar en consecuencia una forma de una resina de intercambio iónico ácida modificada en el que se usa un peso equivalente o una cantidad en exceso de un compuesto catiónico o precursor del mismo para neutralizar una resina de intercambio iónico, y se pone entonces en contacto la resina de
25 intercambio iónico con una disolución ácida para volver a ser de tipo parcialmente ácido o similar.

Para una resina de intercambio iónico ácida usada como catalizador para preparar bisfenol, puede usarse preferiblemente la resina que contiene un grupo ácido sulfónico. La cantidad modificada de catalizador de resina de intercambio iónico ácida modificada en la presente invención es de 1 a 50% de los grupos ácido sulfónico totales. De este modo,
30 es posible expresar el efecto de modificación en un grado máximo sin reducir notablemente la actividad debido a la reducción de la cantidad de ácido.

La cantidad de ácido en la resina de intercambio iónico usada como catalizador para preparar bisfenol puede calcularse mediante una medida de la capacidad de intercambio general de una resina de intercambio iónico ácida. En
35 la presente invención, se agitaron 0,2 g de una resina seca en 200 ml de una disolución acuosa de NaCl al 10% durante 1 hora, y se tituló la cantidad total de filtrado con una disolución acuosa de NaOH 0,05 N, obteniéndose una curva de titulación a partir de la cual se determinó la cantidad de ácido.

Una reacción para preparar bisfenol A procede esencialmente con sólo un catalizador ácido, pero habitualmente en
40 un procedimiento para mejorar la actividad catalítica y la selectividad, se hace coexistir un compuesto que contiene un grupo mercapto como cocatalizador. En la presente invención, es preferible hacer coexistir un compuesto que contiene un grupo mercapto. Dicho procedimiento incluye un procedimiento en el que se mezcla un compuesto que contiene un grupo mercapto tal como alquilmercaptano en una pequeña cantidad con una mezcla de fenol y acetona que son
45 los materiales brutos, y se usa la mezcla resultante, y un procedimiento en el que se une un compuesto que contiene un grupo mercapto con un grupo funcional ácido de una resina de intercambio iónico ácida, y puede usarse cualquiera de dichos procedimientos. También pueden usarse a la vez ambos del procedimiento de mezclado del compuesto con materiales brutos y el procedimiento para unir el compuesto al grupo funcional ácido.

Un compuesto que contiene un grupo mercapto que se mezcla con una mezcla de fenol y acetona no está particu-
50 larmente limitado a ninguna estructura si contiene un grupo mercapto en una molécula. Incluye, por ejemplo, grupos mercaptoalquilo tales como un grupo mercaptometilo, un grupo 2-mercaptoetilo y un grupo 3-mercapto-n-propilo; grupos hidrocarburos alicíclicos tales como un grupo 4-mercaptociclohexilo y un grupo 4-mercaptometilciclohexilo; y grupos mercaptoaromáticos tales como un grupo p-mercaptofenilo y un grupo p-mercaptometilfenilo. Adicionalmente, estos grupos hidrocarburos aromáticos o alifáticos o alicíclicos pueden ser grupos hidrocarburos que tienen
55 un sustituyente tal como un átomo de halógeno, un grupo alcoxi, un grupo nitro y un grupo hidroxilo, además de un grupo mercapto. La cantidad de compuesto que contiene un grupo mercapto añadida a la mezcla de fenol y acetona está preferiblemente en el intervalo de 100 ppm en peso a 5% en peso. De este modo, es posible exhibir el efecto cocatalítico en un grado máximo con una pequeña cantidad de un cocatalizador.

Un compuesto que contiene un grupo mercapto que se une a una porción de los grupos funcionales ácidos de una
60 resina de intercambio iónico ácida no está particularmente limitado, si es un compuesto que se une iónicamente al grupo funcional ácido de la resina de intercambio iónico ácida. Dicho compuesto incluye mercaptoalquilaminas tales como 2-mercaptoetilamina (cisteamina), 3-mercaptopropilamina y *N,N*-dimetil-3-mercaptopropilamina, mercaptoalquilpiridinas tales como 3-mercaptometilpiridina, 3-mercapoetilpiridina y 4-mercaptoetilpiridina, y tiazolidinas tales
65 como tiazolidina, 2,2-dimetiltiazolidina, 2-metil-2-feniltiazolidina y 3-metiltiazolidina. La relación de compuesto que contiene un grupo mercapto para unirse con un grupo funcional ácido es de 0,5 a 70%, y preferiblemente de 5 a 30% de los grupos ácido sulfónico totales de la resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico. De este modo, es posible exhibir el efecto cocatalítico en un grado máximo sin causar la reducción de la actividad debido a la reducción

ES 2 321 934 T3

de la cantidad de ácido. Para un procedimiento en el que un compuesto que contiene un grupo mercapto se une a una resina de intercambio iónico ácida, puede usarse un procedimiento conocido convencionalmente como se da a conocer en la publicación de solicitud de patente japonesa examinada nº 46-19953, etc.

5 En la presente invención, como fenol para usar como material bruto para preparar bisfenol A, puede usarse un fenol técnico habitualmente disponible. El fenol industrial incluye aquellos obtenidos mediante un procedimiento con cumeno, un procedimiento de oxidación de tolueno, etc., pudiendo usarse cualquiera de ellos. Generalmente, está comercialmente disponible fenol que tiene una pureza de 98% o más. Dicho fenol industrial puede usarse como tal en la reacción de síntesis de bisfenol A, pero preferiblemente se usa fenol que se trata preliminarmente con una resina
10 de intercambio catiónico de tipo ácido fuerte en una reacción continua o en una reacción discontinua antes de llevar a cabo la reacción a una temperatura de tratamiento de 50 a 120°C durante un tiempo de contacto de 5 minutos a 10 horas, y se retiran entonces los compuestos de carbonilo derivados de acetona. Aún más preferiblemente, se usa fenol que se pone en contacto con una resina de intercambio catiónico de tipo ácido fuerte y se somete entonces a un tratamiento de destilación de presión normal a presión reducida de 10 mmHg a una temperatura de 70 a 200°C.

15 La acetona para usar en la presente invención no está particularmente limitada, sino que es acetona comercialmente industrial que está habitualmente disponible. Generalmente, está disponible acetona que tiene una pureza de 99% o más.

20 Las cantidades (relación cuantitativa) de fenol y acetona usados como materiales brutos no están particularmente limitadas, sino que se recomienda una relación molar de fenol/acetona en el intervalo de 0,1 a 100, y más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 50. Si la cantidad de fenol es extremadamente pequeña, es difícil conseguir una alta conversión de acetona como material bruto. Mientras que si la cantidad de fenol es demasiado grande, el reactor se vuelve irrazonablemente grande debido a que el fenol se usa a una cantidad mayor de la necesaria, y se requiere también una circulación masiva de fenol, aunque puede conseguirse una alta conversión de acetona. Por tanto, no puede
25 conseguirse una preparación eficaz.

Además, como se describe en el documento EP 583712, una mezcla de estos materiales brutos puede incluir 1% o menos de humedad previamente.

30 En la presente invención, la temperatura de reacción no está particularmente limitada, sino que está preferiblemente en el intervalo de 0 a 300°C, y más preferiblemente en el intervalo de 30 a 200°C. Si la temperatura de reacción es extremadamente baja, la velocidad de reacción se reduce y la productividad de un producto de reacción se reduce también. Por otro lado, si la temperatura de reacción es extremadamente alta, procede una reacción secundaria indeseable, etc., conduciendo por tanto al aumento de la cantidad de subproductos y a la reducción de la estabilidad del fenol como material bruto o del bisfenol A como producto, y de la selectividad de reacción. Por lo tanto, no es económico.

35 La reacción puede llevarse a cabo a presión reducida, a presión aplicada o a presión normal. Con vistas a la eficacia de reacción (la eficacia de reacción por unidad de volumen), es preferible no llevar a cabo la reacción a presión demasiado baja. Habitualmente, la presión para llevar a cabo la reacción está preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 200 atm, y más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 100 atm. Por supuesto, la presente invención no está limitada a dichos intervalos de presión.

45 Además, cuando se lleva a cabo la presente invención, la cantidad de catalizador usada no está particularmente limitada sino que, por ejemplo, cuando se lleva a cabo la reacción de modo discontinuo, se recomienda llevar a cabo la invención de tal modo que la cantidad de catalizador esté preferiblemente en el intervalo de 0,001 a 200% en peso, y más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 50% en peso con respecto al fenol.

50 Cuando se lleva a cabo la presente invención, es posible añadir un disolvente o gas que sea inerte frente a un catalizador y un reactivo de reacción en el sistema de reacción, que puede usarse en estado diluido. Específicamente, pueden usarse como diluyente hidrocarburos alifáticos tales como metano, etano, propano, butano, hexano y ciclohexano, y un gas inerte tal como nitrógeno, argón y helio, y si es necesario, un átomo de hidrógeno.

55 Cuando se lleva a cabo la presente invención, el procedimiento puede llevarse a cabo en sistema de flujo discontinuo, semicontinuo o continuo. Puede llevarse a cabo en cualquiera de una fase líquida, una fase gaseosa o una fase mixta gas-líquido. Preferiblemente, con vistas a la eficacia de la reacción, se recomienda que la reacción se lleve a cabo en fase líquida. Como modo de cargar un catalizador, pueden emplearse diversas clases de modos que usan, por ejemplo, un lecho fijo, un lecho fluidificado, un lecho suspendido o un lecho fijo de placas, pudiendo usarse cualquiera de ellos.

60 El tiempo de reacción (tiempo de retención o tiempo de contacto catalítico en el sistema de flujo) no está particularmente limitado, sino que es habitualmente de 0,1 segundos a 30 horas, y preferiblemente de 0,5 segundos a 15 horas. Tras acabar la reacción, puede separarse el producto de reacción y recuperarse de los catalizadores y demás mediante un procedimiento de separación tal como filtración, extracción o destilación. El bisfenol A como producto
65 diana puede separarse de la mezcla de reacción y puede obtenerse mediante separación y purificación efectuando un tratamiento secuencial de extracción de disolvente, destilación, tratamiento alcalino y tratamiento ácido, o un procedimiento de separación y purificación ordinario que combina adecuadamente ambos. Además, los materiales brutos no reaccionados pueden recuperarse y reciclarse en el sistema de reacción para su uso.

ES 2 321 934 T3

En el caso de una reacción discontinua, el catalizador que se separa y recupera del producto de reacción después de la reacción puede usarse como tal, o regenerarse parcial o totalmente para usarse repetidamente para la reacción. Cuando se lleva a cabo la reacción en un sistema de flujo de lecho fijo o lecho fluidificado, el catalizador puede proporcionarse a la reacción, y adicionalmente si una parte o todo el catalizador está inactivado o deteriorado en su actividad, la reacción puede detenerse para regenerar el catalizador, que puede proporcionarse a la reacción. Como alternativa, puede extraerse continua o intermitentemente una parte del catalizador y regenerarse, y reciclarse entonces al reactor para reutilizar. Adicionalmente, puede suministrarse intermitentemente al reactor un catalizador reciente. Cuando se lleva a cabo la reacción en un sistema de flujo de lecho móvil, el catalizador puede separarse, recuperarse y, si es necesario regenerarse, como en la reacción discontinua.

El catalizador puede regenerarse mediante cualquier procedimiento, por ejemplo, lavando con agua o un disolvente orgánico, o modificando adicionalmente después del lavado con una disolución ácida, a condición de que se restaure la actuación del catalizador. Adicionalmente, el catalizador puede lavarse varias veces con una disolución ácida y una disolución alcalina alternadamente, y finalmente con una disolución ácida, y modificarse entonces.

Ejemplos

De aquí en adelante, la presente invención se describirá con más detalle con referencia a ejemplos. Sin embargo, la presente invención no está concebida para estar limitada a los ejemplos.

Ejemplo de referencia 1

(1) Preparación de un catalizador de resina de intercambio iónico modificada

Agitando vigorosamente Amberlyst 31 hinchada con agua (peso seco 4 g) con 80 ml de agua de intercambio iónico, se añadieron a la misma gota a gota lentamente 40 ml de una disolución acuosa de cloruro de n-tetrabutilamonio que tiene una concentración de 0,153 mol/l. Después de completar la adición gota a gota, se agitó adicionalmente la mezcla durante 5 horas y se filtró y lavó entonces repetidamente con agua de intercambio iónico. Después de ello, se secó a vacío a 80°C durante 10 horas o más para obtener el catalizador 1. Los resultados de la medida de cantidad de ácido y del análisis elemental del catalizador se muestran en la Tabla 1.

(2) Reacción de síntesis de bisfenol A

Se pusieron 6,63 g de fenol, 0,37 g de acetona y 0,35 g de catalizador 1 preparado en (1) en un reactor resistente a la presión de 70 ml, y se puso en el mismo ácido 3-mercaptopropiónico de tal modo que la concentración fuera de 3.000 ppm. Se puso a presión entonces con gas nitrógeno el reactor resistente a la presión a 5 kg/cm² de presión manométrica, y se agitó con calentamiento a 75°C durante 2 horas para efectuar la reacción. Después de completar la reacción, se enfrió a temperatura ambiente. Después de la descarga de presión, se sacó la disolución de reacción y se sometió a análisis cuantitativo mediante cromatografía líquida. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo de referencia 2

De la misma manera que en (1) del ejemplo de referencia 1, excepto porque se usó una disolución acuosa de cloruro de tetrametilamonio que tiene una concentración de 0,153 mol/l en lugar de una disolución acuosa de cloruro de tetrabutilamonio, se efectuó la operación para obtener el catalizador 2. Se muestran los resultados de la medida de cantidad de ácido y del análisis elemental del catalizador en la Tabla 1. Además, en las mismas condiciones que en (2) del ejemplo de referencia 1, excepto porque se usó el catalizador 2 en lugar del catalizador 1, se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo de referencia 3

De la misma manera que en (1) del ejemplo de referencia 1, excepto porque se usó una disolución acuosa de cloruro de n-dodeciltrimetilamonio que tiene una concentración de 0,153 mol/l en lugar de una disolución acuosa de cloruro de tetrabutilamonio, se efectuó la operación para obtener el catalizador 3. Se muestran los resultados de la medida de cantidad de ácido y del análisis elemental en la Tabla 1. Además, en las mismas condiciones que en (2) del ejemplo de referencia 1, excepto porque se usó el catalizador 3 en lugar del catalizador 1, se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo de referencia 4

De la misma manera que en (1) del ejemplo de referencia 1, excepto porque se usó una disolución acuosa de cloruro de hexametonio que tiene una concentración de 0,077 mol/l en lugar de una disolución acuosa de cloruro de tetrabutilamonio, se efectuó la operación para obtener el catalizador 4. Se muestran los resultados de la medida de cantidad de ácido y del análisis elemental del catalizador en la Tabla 1. Además, en las mismas condiciones que en (2) del ejemplo de referencia 1, excepto porque se usó el catalizador 4 en lugar del catalizador 1, se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

ES 2 321 934 T3

Ejemplo de referencia 5

De la misma manera que en (1) del ejemplo de referencia 1, excepto porque se usó una disolución acuosa de cloruro de cetilpiridinio que tiene una concentración de 0,153 mol/l en lugar de una disolución acuosa de cloruro de tetrabutilamonio, se efectuó la operación para obtener el catalizador 5. Se muestran los resultados de la medida de cantidad de ácido y del análisis elemental del catalizador en la Tabla 1. Además, en las mismas condiciones que en (2) del ejemplo de referencia 1, excepto porque se usó catalizador 5 en lugar de catalizador 1, se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

10 Ejemplo 6

De la misma manera que en (1) del ejemplo de referencia 1, excepto porque se usó una disolución acuosa de cloruro de tetrabutylfosfonio que tiene una concentración de 0,153 mol/l en lugar de una disolución acuosa de cloruro de tetrabutylamonio, se efectuó la operación para obtener el catalizador 6. Se muestran los resultados de la medida de cantidad de ácido y del análisis elemental del catalizador en la Tabla 1. Además, en las mismas condiciones que en (2) del ejemplo de referencia 1, excepto porque se usó el catalizador 6 en lugar del catalizador 1, se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

20 Ejemplo 7

De la misma manera que en (1) del ejemplo de referencia 1, excepto porque se usó una disolución acuosa de cloruro de tetrafenilfosfonio que tiene una concentración de 0,153 mol/l en lugar de una disolución acuosa de cloruro de tetrabutylamonio, se efectuó la operación para obtener el catalizador 7. Se muestran los resultados de la medida de cantidad de ácido y del análisis elemental del catalizador en la Tabla 1. Además, en las mismas condiciones que en (2) del ejemplo de referencia 1, excepto porque se usó catalizador 7 en lugar de catalizador 1, se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo 8

De la misma manera que en (1) del ejemplo de referencia 1, excepto porque se usó acetonitrilo en lugar de agua de intercambio iónico, y se usó una disolución 0,153 mol/l de cloruro de hidroximetiltrifenilfosfonio en acetonitrilo en lugar de una disolución acuosa de cloruro de tetrabutylamonio, se efectuó la operación para obtener el catalizador 8. Se muestran los resultados de la medida de cantidad de ácido y del análisis elemental del catalizador en la Tabla 1. Además, en las mismas condiciones que en (2) del ejemplo de referencia 1, excepto porque se usó catalizador 8 en lugar de catalizador 1, se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo de referencia 9

De la misma manera que en (1) del ejemplo de referencia 1, excepto porque se usó una disolución de cloruro de bis(trifenilfosforanilideno)amonio en etanol que tiene una concentración de 0,153 mol/l en lugar de una disolución acuosa de cloruro de tetrabutylamonio, se efectuó la operación para obtener el catalizador 9. Se muestran los resultados de la medida de cantidad de ácido y del análisis elemental del catalizador en la Tabla 1. Además, en las mismas condiciones que en (2) del ejemplo de referencia 1, excepto porque se usó catalizador 9 en lugar de catalizador 1, se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo 10

De la misma manera que en (1) del ejemplo de referencia 1, excepto porque se usó una disolución acuosa de cloruro de tetraetilfosfonio que tiene una concentración de 0,153 mol/l en lugar de una disolución acuosa de cloruro de tetrabutylamonio, se efectuó la operación para obtener el catalizador 10. Se muestran los resultados de la medida de cantidad de ácido y del análisis elemental del catalizador en la Tabla 1. Además, en las mismas condiciones que en (2) del ejemplo de referencia 1, excepto porque se usó catalizador 10 en lugar de catalizador 1, se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

55 Ejemplo 11

De la misma manera que en (1) del ejemplo de referencia 1, excepto porque se usa acetonitrilo en lugar de agua de intercambio iónico, y se usó una disolución de trifenilfosfina 0,153 mol/l en acetonitrilo en lugar de una disolución acuosa de cloruro de tetrabutylamonio, se efectuó la operación para obtener el catalizador 11. Se muestran los resultados de la medida de cantidad de ácido y del análisis elemental del catalizador en la Tabla 1. Además, en las mismas condiciones que en (2) del ejemplo de referencia 1, excepto porque se usó el catalizador 11 en lugar del catalizador 1, se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo 12

De la misma manera que en (1) del ejemplo de referencia 1, excepto porque se usa acetonitrilo en lugar de agua de intercambio iónico, y se usó una disolución de difeniletóxifosfina en acetonitrilo que tiene una concentración de 0,153 mol/l en lugar de una disolución acuosa de cloruro de tetrabutylamonio, se efectuó la operación para obtener el

ES 2 321 934 T3

catalizador 12. Se muestran los resultados de la medida de cantidad de ácido y del análisis elemental en la Tabla 1. Además, en las mismas condiciones que en (2) del ejemplo de referencia 1, excepto porque se usó catalizador 12 en lugar de catalizador 1, se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

5 Ejemplo de referencia 1a

De la misma manera que en (1) del ejemplo de referencia 1, excepto porque se usó una disolución acuosa de clorhidrato de trimetilamina que tiene una concentración de 0,153 mol/l en lugar de una disolución acuosa de cloruro de tetrabutilamonio, se efectuó la operación para obtener el catalizador 13. Se muestran los resultados de la medida de cantidad de ácido y del análisis elemental del catalizador en la Tabla 1. Además, en las mismas condiciones que en (2) del ejemplo de referencia 1, excepto porque se usó catalizador 13 en lugar de catalizador 1, se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

15 Ejemplo de referencia 2a

De la misma manera que en (1) del ejemplo de referencia 1, excepto porque se usó una disolución acuosa de piridina que tiene una concentración de 0,153 mol/l en lugar de una disolución acuosa de cloruro de tetrabutilamonio, se efectuó la operación para obtener el catalizador 14. Se muestran los resultados de la medida de cantidad de ácido y del análisis elemental del catalizador en la Tabla 1. Además, en las mismas condiciones que en (2) del ejemplo de referencia 1, excepto porque se usó catalizador 14 en lugar de catalizador 1, se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 1

25 En las mismas condiciones que en (2) del ejemplo de referencia 1, excepto porque se usó Amberlyst 31 suficientemente secada que está comercialmente disponible en lugar de catalizador 1, se efectuó la reacción. Se mostraron los resultados en la Tabla 2. Además, se muestran los resultados de la medida de cantidad de ácido y del análisis elemental de una Amberlyst 31 comercialmente disponible en la Tabla 1.

30 Ejemplo comparativo 2

De la misma manera que en (1) del ejemplo de referencia 1, excepto porque se usó una disolución acuosa de amoniaco que tiene una concentración de 0,153 mol/l en lugar de una disolución acuosa de cloruro de tetrabutilamonio, se efectuó la operación para obtener el catalizador 15. Se muestran los resultados de la medida de cantidad de ácido y del análisis elemental del catalizador en la Tabla 1. Además, en las mismas condiciones que en (2) del ejemplo de referencia 1, excepto porque se usó catalizador 15 en lugar de catalizador 1, se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo de referencia 13

40 Se pusieron 6,50 g de fenol, 0,50 g de acetona y 0,35 g del catalizador 1 preparado en (1) en un reactor resistente a la presión de 70 ml, y se puso en el mismo ácido 3-mercaptopropiónico de tal modo que la concentración fuera de 3.000 ppm. Se puso a presión entonces con gas nitrógeno el reactor resistente a la presión a 5 kg/cm² de presión manométrica, y se agitó con calentamiento a 85°C durante 2 horas para efectuar la reacción. Después de completar la reacción, se enfrió a temperatura ambiente. Después de la descarga de presión, se sacó la disolución de reacción y se sometió a análisis cuantitativo mediante cromatografía líquida. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 3

50 En las mismas condiciones que en el ejemplo 12, excepto porque se usó una Amberlyst 31 comercialmente disponible que está suficientemente secada en lugar de catalizador 1, se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo de referencia 14

55

(1) Preparación de un catalizador de resina de intercambio iónico modificada

Agitando vigorosamente Amberlyst 31 hinchada con agua (peso seco 4 g) con 80 ml de agua de intercambio iónico, se añadieron a la misma gota a gota lentamente 40 ml de una disolución acuosa mixta de 0,077 mol/l de cloruro de tetrabutilamonio y 0,077 mol/l de clorhidrato de aminoetanotiol. Después de completar la adición gota a gota, se agitó adicionalmente la mezcla durante 5 horas y se filtró y lavó repetidamente entonces con agua de intercambio iónico. Después de ello, se secó a vacío a 80°C durante 10 horas o más para obtener el catalizador 16. Se muestran los resultados de la medida de cantidad de ácido y del análisis elemental del catalizador en la Tabla 1.

65 (2) Reacción de síntesis de bisfenol A

Se pusieron 6,63 g de fenol, 0,37 g de acetona y 0,35 g de catalizador 16 preparado en (1) en un reactor resistente a la presión de 70 ml. Se puso a presión entonces con gas nitrógeno el reactor resistente a la presión a 5 kg/cm²

ES 2 321 934 T3

de presión manométrica, y se agitó con calentamiento a 75°C durante 2 horas para efectuar la reacción. Después de completar la reacción, se enfrió a temperatura ambiente. Después de la descarga de presión, se sacó la disolución de reacción y se sometió a análisis cuantitativo mediante cromatografía líquida. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

5 Ejemplo 15

De la misma manera que en (1) del ejemplo de referencia 14, excepto porque se usó cloruro de tetrafenilfosfonio en lugar de cloruro de tetrametilamonio, se efectuó la operación para obtener el catalizador 17. Se muestran los resultados de la medida de cantidad de ácido y del análisis elemental del catalizador en la Tabla 1. Además, en las mismas condiciones que en (2) del ejemplo de referencia 14, excepto porque se usó catalizador 17 en lugar de catalizador 16, se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

15 Ejemplo 16

(1) *Preparación de un catalizador de resina de intercambio iónico modificada*

Agitando vigorosamente Amberlyst 31 hinchada con agua (peso seco 4 g) con 80 ml de agua de intercambio iónico, se añadieron gota a gota lentamente a la misma 40 ml de una disolución de cloruro de hidroximetiltrifenilfosfonio 0,077 mol/l en acetonitrilo. Después de completar la adición gota a gota, se agitó adicionalmente la mezcla durante 5 horas, y se filtró y lavó repetidamente entonces con agua de intercambio iónico. Después de ello, se secó a vacío a 80°C durante 10 horas o más para obtener un sólido. Se dispersó el sólido obtenido en 80 ml de agua de intercambio iónico y se añadieron gota a gota lentamente al mismo 40 ml de una disolución acuosa de clorhidrato de aminoetanotiol 0,077 mol/l con agitación. Después de completar la adición gota a gota, se agitó continuamente la mezcla durante 5 horas y se filtró y lavó entonces repetidamente con agua de intercambio iónico. Después de ello, se secó a vacío a 80°C durante 10 horas o más para obtener el catalizador 18. Se muestran los resultados de la medida de cantidad de ácido y del análisis elemental del catalizador en la Tabla 1.

(2) *Reacción de síntesis de bisfenol A*

En las mismas condiciones que en (2) del ejemplo de referencia 14, excepto porque se usó catalizador 18 en lugar de catalizador 16, se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

35 Ejemplo 17

De la misma manera que en (1) del ejemplo de referencia 14, excepto porque se usó cloruro de tetraetilfosfonio en lugar de cloruro de tetrametilamonio, se efectuó la operación para obtener el catalizador 19. Se muestran los resultados de la medida de cantidad de ácido y del análisis elemental del catalizador en la Tabla 1. Además, en las mismas condiciones que en (2) del ejemplo 14, excepto porque se usó catalizador 19 en lugar de catalizador 16, se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo de referencia 18

De la misma manera que en (1) del ejemplo de referencia 14, excepto porque se usó cloruro de cetilpiridinio en lugar de cloruro de tetrametilamonio, se efectuó la operación para obtener el catalizador 20. Además, en las mismas condiciones que en (2) del ejemplo de referencia 14, excepto porque se usó catalizador 20 en lugar de catalizador 16, se efectuó la síntesis de reacción de bisfenol A. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

50 Ejemplo 19

De la misma manera que en (1) del ejemplo 16, excepto porque se usó trifenilfosfina en lugar de cloruro de hidroximetiltrifenilfosfonio, se efectuó la operación para obtener el catalizador 21. Se muestran los resultados de la medida de cantidad de ácido y del análisis elemental del catalizador en la Tabla 1. Además, en las mismas condiciones que en (2) del ejemplo de referencia 14, excepto porque se usó catalizador 21 en lugar de catalizador 16, se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo 20

De la misma manera que en (1) del ejemplo 16, excepto porque se usó difeniletóxifosfina en lugar de cloruro de hidroximetiltrifenilfosfonio, se efectuó la operación para obtener el catalizador 22. Se muestran los resultados de la medida de cantidad de ácido y del análisis elemental del catalizador en la Tabla 1. Además, en las mismas condiciones que en (2) del ejemplo de referencia 14, excepto porque se usó catalizador 22 en lugar de catalizador 16, se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

65 Ejemplo de referencia 3a

De la misma manera que en (1) del ejemplo de referencia 14, excepto porque se usó piridina en lugar de cloruro de tetrametilamonio, se efectuó la operación para obtener el catalizador 23. Se muestran los resultados de la medida de

ES 2 321 934 T3

cantidad de ácido y del análisis elemental del catalizador en la Tabla 1. Además, en las mismas condiciones que en (2) del ejemplo de referencia 14, excepto porque se usó catalizador 23 en lugar de catalizador 16, se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

5 Ejemplo de referencia 4a

De la misma manera que en (1) del ejemplo de referencia 14, excepto porque se usó clorhidrato de trimetilamina en lugar de cloruro de tetrametilamonio, se efectuó la operación para obtener el catalizador 24. Se muestran los resultados de la medida de cantidad de ácido y del análisis elemental del catalizador en la Tabla 1. Además, en las mismas condiciones que en (2) del ejemplo de referencia 14, excepto porque se usó catalizador 24 en lugar de catalizador 16, se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 4

Agitando vigorosamente Amberlyst 31 hinchada con agua (peso seco 4 g) con 80 ml de agua de intercambio iónico, se añadieron gota a gota lentamente a la misma 40 ml de una disolución acuosa de clorhidrato de aminoetanotiol 0,077 mol/l. Después de completar la adición gota a gota, se agitó adicionalmente la mezcla durante 5 horas, y se filtró y lavó repetidamente entonces con agua de intercambio iónico. Después de ello, se secó a vacío a 80°C durante 10 horas o más para obtener el catalizador 25. Se muestran los resultados de la medida de cantidad de ácido y del análisis elemental del catalizador en la Tabla 1.

Además, en las mismas condiciones que en (2) del ejemplo de referencia 14, excepto porque se usó catalizador 25 en lugar de catalizador 16, se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

25 Ejemplo de referencia 21

(1) Preparación de un catalizador de resina de intercambio iónico modificada

Agitando vigorosamente Amberlyst 31 hinchado con agua (peso seco 4 g) con 80 ml de agua de intercambio iónico, se añadieron gota a gota lentamente a la misma 40 ml de una disolución acuosa mixta de cloruro de tetrametilamonio 0,077 mol/l y clorhidrato de 4-piridinetanotiol 0,077 mol/l. Después de completar la adición gota a gota, se agitó adicionalmente la mezcla durante 5 horas y se filtró y lavó repetidamente entonces con agua de intercambio iónico. Después de ello, se secó a vacío a 80°C durante 10 horas o más para obtener el catalizador 26. Se muestran los resultados de la medida de cantidad de ácido y del análisis elemental del catalizador en la Tabla 1.

(2) Reacción de síntesis de bisfenol A

Se pusieron 6,63 g de fenol, 0,37 g de acetona y 0,35 g de catalizador 26 preparado en (1) en un reactor resistente a la presión de 70 ml. Se puso a presión entonces con gas nitrógeno el reactor resistente a la presión a 5 kg/cm² de presión manométrica, y se agitó con calentamiento a 75°C durante 2 horas para efectuar la reacción. Después de completar la reacción, se enfrió a temperatura ambiente. Después de la descarga de presión, se sacó la disolución de reacción y se sometió a análisis cuantitativo mediante cromatografía líquida. Se muestran los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo 22

De la misma manera que en (1) del ejemplo de referencia 21, excepto porque se usó cloruro de tetrafenilfosfonio en lugar de cloruro de tetrametilamonio, se efectuó la operación para obtener el catalizador 27. Se muestran los resultados de la medida de cantidad de ácido y del análisis elemental del catalizador en la Tabla 1. Además, en las mismas condiciones que en (2) del ejemplo de referencia 21, excepto porque se usó catalizador 27 en lugar de catalizador 26, se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo 23

(1) Preparación de un catalizador de resina de intercambio iónico modificada

Agitando vigorosamente Amberlyst 31 hinchada con agua (peso seco 4 g) con 80 ml de acetonitrilo, se añadieron a la misma gota a gota lentamente 40 ml de disolución de cloruro de hidroximetiltrifenilfosfonio 0,077 mol/l en acetonitrilo. Después de completar la adición gota a gota, se agitó adicionalmente la mezcla durante 5 horas y se filtró y lavó entonces repetidamente con agua de intercambio iónico. Después de ello, se secó a vacío a 80°C durante 10 horas o más. Se dispersó el sólido obtenido en 80 ml de agua de intercambio iónico y se añadieron a la misma gota a gota lentamente 40 ml de una disolución acuosa de clorhidrato de 4-piridinetanotiol 0,077 mol/l con agitación. Después de completar la adición gota a gota, se agitó continuamente la mezcla durante 5 horas, y se filtró y lavó entonces repetidamente con agua de intercambio iónico. Después de ello, se secó a vacío a 80°C durante 10 horas o más para obtener el catalizador 28. Se muestran los resultados de la medida de cantidad de ácido y del análisis elemental en la Tabla 1.

ES 2 321 934 T3

(2) Reacción de síntesis de bisfenol A

En las mismas condiciones que en (2) del ejemplo de referencia 21, excepto porque se usó catalizador 28 en lugar de catalizador 26, se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

5

Ejemplo 24

De la misma manera que en (1) del ejemplo de referencia 21, excepto porque se usó cloruro de tetraetilfosfonio en lugar de cloruro de tetrametilamonio, se efectuó la operación para obtener el catalizador 29. Se muestran los resultados de la medida de cantidad de ácido y del análisis elemental del catalizador en la Tabla 1. Además, en las mismas condiciones que en (2) del ejemplo 21, excepto porque se usó catalizador 29 en lugar de catalizador 26, se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

10

Ejemplo de referencia 25

15

De la misma manera que en (1) del ejemplo de referencia 21, excepto porque se usó cloruro de cetilpiridinio en lugar de cloruro de tetrametilamonio, se efectuó la operación para obtener el catalizador 30. Se muestran los resultados de la medida de cantidad de ácido y del análisis elemental en el catalizador en la Tabla 1. Además, en las mismas condiciones que en (2) del ejemplo de referencia 21, excepto porque se usó catalizador 30 en lugar de catalizador 26, se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

20

Ejemplo 26

De la misma manera que en (1) del ejemplo 23, excepto porque se usó trifenilfosfina en lugar de cloruro de hidroximetiltrifenilfosfonio, se efectuó la operación para el obtener el catalizador 31. Se muestran los resultados de la medida de cantidad de ácido y del análisis elemental del catalizador en la Tabla 1. Además, en las mismas condiciones que en (2) del ejemplo de referencia 21, excepto porque se usó catalizador 31 en lugar de catalizador 26, se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

25

Ejemplo 27

De la misma manera que en (1) del ejemplo 23, excepto porque se usó difeniletóxifosfina en lugar de cloruro de hidroximetiltrifenilfosfonio, se efectuó la operación para obtener el catalizador 32. Se muestran los resultados de la medida de cantidad de ácido y del análisis elemental del catalizador en la Tabla 1. Además, en las mismas condiciones que en (2) del ejemplo de referencia 21, excepto porque se usó catalizador 32 en lugar de catalizador 26, se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

30

35

Ejemplo de referencia 5a

De la misma manera que en (1) del ejemplo de referencia 21, excepto porque se usó piridina en lugar de cloruro de tetrametilamonio, se efectuó la operación para obtener el catalizador 33. Se muestran los resultados de la medida de cantidad de ácido y del análisis elemental del catalizador en la Tabla 1. Además, en las mismas condiciones que en (2) del ejemplo de referencia 21, excepto porque se usó catalizador 33 en lugar de catalizador 26, se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

40

45

Ejemplo de referencia 6a

De la misma manera que en (1) del ejemplo de referencia 21, excepto porque se usó clorhidrato de trimetilamina en lugar de cloruro de tetrametilamonio, se efectuó la operación para obtener el catalizador 34. Se muestran los resultados de la medida de cantidad de ácido y del análisis elemental en la Tabla 1. Además, en las mismas condiciones que en (2) del ejemplo de referencia 21, excepto porque se usó catalizador 34 en lugar de catalizador 26, se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

50

Ejemplo comparativo 5

55

Agitando vigorosamente Amberlyst 31 hinchada con agua (peso seco 4 g) con 80 ml de agua de intercambio iónico, se añadieron gota a gota lentamente a la misma 40 ml de una disolución acuosa de clorhidrato de 4-piridinetanotiol 0,077 mol/l. Después de completar la adición gota a gota, se agitó adicionalmente la mezcla durante 5 horas y se filtró y lavó entonces repetidamente con agua de intercambio iónico. Después de ello, se secó a vacío a 80°C durante 10 horas o más para obtener el catalizador 35. Se muestran los resultados de la medida de cantidad de ácido y del análisis elemental del catalizador en la Tabla 1.

60

Además, en las mismas condiciones que en (2) del ejemplo de referencia 21, excepto porque se usó catalizador 35 en lugar de catalizador 26, se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A. Se mostraron los resultados en la Tabla 2.

65

ES 2 321 934 T3

Ejemplo de referencia 28

Se rellenó con 3,5 g de catalizador 2 un reactor cilíndrico (diámetro interno: 21,4 mm, longitud: 470 mm). Desde el fondo del reactor, se suministró la disolución de material bruto a la que se añadió ácido 3-mercaptopropiónico a una mezcla de fenol/acetona que tenía una relación molar 6:1 de tal modo que la concentración fuera 3.000 ppm para proceder a la reacción de síntesis de bisfenol A a una temperatura de reacción de 85°C. Cuando la cantidad de flujo de acetona alcanzó 7 g, se estableció la cantidad de disolución de material bruto suministrada de tal modo que la conversión de acetona fuera de aproximadamente 65%, y se fijó entonces. Cuando la cantidad de flujo de acetona alcanzó 7 g y 200 g, respectivamente, se analizó el producto de reacción mediante cromatografía líquida para determinar los niveles reducidos de conversión de acetona y de selectividad por p,p'-bisfenol A, respectivamente. Se mostraron los resultados en la Tabla 3.

Además, [nivel reducido de conversión (%)] = [conversión (%) cuando la cantidad de flujo de acetona es 7 g] - [conversión (%) cuando la cantidad de flujo de acetona es 200 g], [nivel reducido de selectividad (%)] = [selectividad (%) cuando la cantidad de flujo de acetona es 7 g] - [selectividad (%) cuando la cantidad de flujo de acetona es 200 g], y se calcularon también los siguientes de esta manera.

Ejemplo de referencia 29

Se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 28, excepto porque se usó catalizador 5 en lugar de catalizador 2 para determinar los niveles reducidos de conversión de acetona y de selectividad por p,p'-bisfenol A, respectivamente. Se mostraron los resultados en la Tabla 3.

Ejemplo 30

Se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 28, excepto porque se usó catalizador 7 en lugar de catalizador 2 para determinar los niveles reducidos de conversión de acetona y de selectividad por p,p'-bisfenol, respectivamente. Se mostraron los resultados en la Tabla 3.

Ejemplo 31

Se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A en las mismas condiciones que en el ejemplo 28, excepto porque se usó catalizador 10 en lugar de catalizador 2 para determinar los niveles reducidos de conversión de acetona y de selectividad por p,p'-bisfenol A, respectivamente. Se mostraron los resultados en la Tabla 3.

Ejemplo 32

Se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 28, excepto porque se usó catalizador 11 en lugar de catalizador 2 para determinar los niveles reducidos de conversión de acetona y de selectividad por p,p'-bisfenol A, respectivamente. Se mostraron los resultados en la Tabla 3.

Ejemplo 33

Se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 28, excepto porque se usó catalizador 12 en lugar de catalizador 2 para determinar los niveles reducidos de conversión de acetona y de selectividad por p,p'-bisfenol A, respectivamente. Se mostraron los resultados en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 6

Se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 28, excepto porque se usó catalizador 13 en lugar de catalizador 2 para determinar los niveles reducidos de conversión de acetona y de selectividad por p,p'-bisfenol, respectivamente. Se mostraron los resultados en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 7

Se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 28, excepto porque se usó catalizador 14 en lugar de catalizador 2 para determinar los niveles reducidos de conversión de acetona y de selectividad por p,p'-bisfenol, respectivamente. Se mostraron los resultados en la Tabla 3.

Ejemplo de referencia 34

Se rellenó con 3,5 g de catalizador 16 un reactor cilíndrico (diámetro interno: 21,4 mm, longitud: 470 mm). Desde el fondo del reactor, se suministró la mezcla de fenol/acetona que tenía una relación molar 6:1 como disolución de material bruto para proceder a la reacción de síntesis de bisfenol A a una temperatura de reacción de 85°C. Cuando la cantidad de flujo de acetona alcanzó 7 g, se estableció la cantidad de disolución de material bruto suministrada de tal modo que la conversión de acetona fuera de aproximadamente 65, y se fijó entonces. Cuando la cantidad de flujo de acetona alcanzó 7 g y 200 g, respectivamente, se analizó el producto de reacción mediante cromatografía líquida para

ES 2 321 934 T3

determinar los niveles reducidos de conversión de acetona y de selectividad por p,p'-bisfenol A, respectivamente. Se mostraron los resultados en la Tabla 3.

Ejemplo 35

5

Se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 34, excepto porque se usó catalizador 17 en lugar de catalizador 16 para determinar los niveles reducidos de conversión de acetona y de selectividad por p,p'-bisfenol A, respectivamente. Se mostraron los resultados en la Tabla 3.

10 Ejemplo 36

Se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 34, excepto porque se usó catalizador 18 en lugar de catalizador 16 para determinar los niveles reducidos de conversión de acetona y de selectividad por p,p'-bisfenol A, respectivamente. Se mostraron los resultados en la Tabla 3.

15

Ejemplo 37

Se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 34, excepto porque se usó catalizador 19 en lugar de catalizador 16 para determinar los niveles reducidos de conversión de acetona y de selectividad por p,p'-bisfenol A, respectivamente. Se mostraron los resultados en la Tabla 3.

20

Ejemplo de referencia 38

Se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 34, excepto porque se usó catalizador 20 en lugar de catalizador 16 para determinar los niveles reducidos de conversión de acetona y de selectividad por p,p'-bisfenol A, respectivamente. Se mostraron los resultados en la Tabla 3.

25

Ejemplo 39

Se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 34, excepto porque se usó catalizador 21 en lugar de catalizador 16 para determinar los niveles reducidos de conversión de acetona y de selectividad por p,p'-bisfenol A, respectivamente. Se mostraron los resultados en la Tabla 3.

30

Ejemplo 40

Se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 34, excepto porque se usó catalizador 22 en lugar de catalizador 16 para determinar los niveles reducidos de conversión de acetona y de selectividad por p,p'-bisfenol A, respectivamente. Se mostraron los resultados en la Tabla 3.

35

40 Ejemplo comparativo 8

Se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 34, excepto porque se usó catalizador 23 en lugar de catalizador 16 para determinar los niveles reducidos de conversión de acetona y de selectividad por p,p'-bisfenol A, respectivamente. Se mostraron los resultados en la Tabla 3.

45

Ejemplo comparativo 9

Se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 34, excepto porque se usó catalizador 24 en lugar de catalizador 16 para determinar los niveles reducidos de conversión de acetona y de selectividad por p,p'-bisfenol A, respectivamente. Se mostraron los resultados en la Tabla 3.

50

Ejemplo comparativo 10

Se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 34, excepto porque se usó catalizador 25 en lugar de catalizador 16 para determinar los niveles reducidos de conversión de acetona y de selectividad por p,p'-bisfenol A, respectivamente. Se mostraron los resultados en la Tabla 3.

55

Ejemplo de referencia 41

Se rellenó con 3,5 g de catalizador 26 un reactor cilíndrico (diámetro interno: 21,4 mm, longitud: 470 mm). Desde el fondo del reactor, se suministró la mezcla de fenol/acetona que tenía una relación molar 6:1 como disolución de material bruto para proceder a la reacción de síntesis de bisfenol A a una temperatura de reacción de 85°C. Cuando la cantidad de flujo de acetona alcanzó 14 g, se estableció la cantidad de disolución de material bruto suministrada de tal modo que la conversión de acetona fuera de aproximadamente 65%, y se fijó entonces. Cuando la cantidad de flujo de acetona era de 14 g y 400 g, respectivamente, se analizó el producto de reacción mediante cromatografía líquida para determinar los niveles reducidos de conversión de acetona y de selectividad por p,p'-bisfenol A, respectivamente. Se mostraron los resultados en la Tabla 3.

65

ES 2 321 934 T3

Ejemplo 42

Se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 41, excepto porque se usó catalizador 27 en lugar de catalizador 16 para determinar los niveles reducidos de conversión de acetona y de selectividad por p,p'-bisfenol A, respectivamente. Se mostraron los resultados en la Tabla 3.

Ejemplo 43

Se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 41, excepto porque se usó catalizador 28 en lugar de catalizador 26 para determinar los niveles reducidos de conversión de acetona y de selectividad por p,p'-bisfenol A, respectivamente. Se mostraron los resultados en la Tabla 3.

Ejemplo 44

Se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 41, excepto porque se usó catalizador 29 en lugar de catalizador 26 para determinar los niveles reducidos de conversión de acetona y de selectividad por p,p'-bisfenol A, respectivamente. Se mostraron los resultados en la Tabla 3.

Ejemplo de referencia 45

Se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 41, excepto porque se usó catalizador 30 en lugar de catalizador 26 para determinar los niveles reducidos de conversión de acetona y de selectividad por p,p'-bisfenol A, respectivamente. Se mostraron los resultados en la Tabla 3.

Ejemplo 46

Se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 41, excepto porque se usó catalizador 31 en lugar de catalizador 26 para determinar los niveles reducidos de conversión de acetona y de selectividad por p,p'-bisfenol A, respectivamente. Se mostraron los resultados en la Tabla 3.

Ejemplo 47

Se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 41, excepto porque se usó catalizador 32 en lugar de catalizador 26 para determinar los niveles reducidos de conversión de acetona y de selectividad por p,p'-bisfenol A, respectivamente. Se mostraron los resultados en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 11

Se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 41, excepto porque se usó catalizador 33 en lugar de catalizador 26 para determinar los niveles reducidos de conversión de acetona y de selectividad por p,p'-bisfenol A, respectivamente. Se mostraron los resultados en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 12

Se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 41, excepto porque se usó catalizador 34 en lugar de catalizador 26 para determinar los niveles reducidos de conversión de acetona y de selectividad por p,p'-bisfenol A, respectivamente. Se mostraron los resultados en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 13

Se efectuó la reacción de síntesis de bisfenol A en las mismas condiciones que en el ejemplo de referencia 41, excepto porque se usó catalizador 35 en lugar de catalizador 26 para determinar los niveles reducidos de conversión de acetona y de selectividad por p,p'-bisfenol A, respectivamente. Se mostraron los resultados en la Tabla 3.

[Tabla 1]

Ejemplo	Catalizado r	Cantidad de ácido de catalizador meq/g)	Contenido de carbono (%)		Contenido de nitrógeno (%)		Contenido de fósforo (%)		Contenido de azufre (%)	
			Val. enc.	Val. teór.	Val. enc.	Val. teór.	Val. enc.	Val. teór.	Val. enc.	Val. teór.
Ej. ref. 1	Cat. 1	2,73	62,0	62,3	1,5	1,5	-	-	11,4	11,6
Ej. ref. 2	Cat. 2	3,48	56,9	57,1	1,5	1,6	-	-	14,0	14,3
Ej. ref. 3	Cat. 3	2,96	61,2	61,5	1,4	1,4	-	-	11,8	12,1
Ej. ref. 4	Cat. 4	3,19	57,7	58,0	1,3	1,4	-	-	13,8	14,0
Ej. ref. 5	Cat. 5	2,62	64,0	64,2	1,4	1,4	-	-	10,7	11,0
Ej. 6	Cat. 6	2,70	60,8	61,1	-	-	3,0	3,2	11,1	11,4
Ej. 7	Cat. 7	2,47	65,5	65,7	-	-	2,7	3,0	10,4	10,5
Ej. 8	Cat. 8	2,68	62,2	62,5	-	-	2,7	3,0	11,0	11,2
Ej. ref. 9	Cat. 9	2,11	66,4	66,7	1,1	1,1	4,6	4,9	8,8	8,9
Ej. 10	Cat. 10	3,06	57,6	57,9	-	-	3,4	3,6	12,7	12,9
Ej. 11	Cat. 11	-	63,4	63,6	-	-	3,1	3,3	11,0	11,2
Ej. 12	Cat. 12	-	60,4	60,6	-	-	3,1	3,4	11,4	11,6
Ej. ref. 1a	Cat. 13	3,59	56,4	56,6	1,5	1,6	-	-	14,2	14,5

ES 2 321 934 T3

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Ej. 2a	ref.	Cat. 14	3,39	57,9	58,2	1,6	1,7	-	-	-	14,0	14,1
Ej. 1	comp.	Amberlyst 31	5,09	56,0	56,3	-	-	-	-	-	15,3	15,6
Ej. 2	comp.	Cat. 15	3,58	54,7	55,0	1,9	1,9	-	-	-	15,0	15,2
Ej. 14	ref.	Cat. 16	3,40	55,3	55,6	1,6	1,7	-	-	-	16,0	16,1
Ej. 15		Cat. 17	2,90	60,2	60,5	0,7	0,7	1,4	1,6	1,6	13,6	13,9
Ej. 16		Cat. 18	3,03	58,4	58,7	0,7	0,7	1,4	1,6	1,6	14,0	14,2
Ej. 17		Cat. 19	3,22	55,8	56,0	0,7	0,8	1,6	1,9	1,9	15,1	15,4
Ej. 18	ref.	Cat. 20	2,91	59,6	59,7	1,4	1,5	-	-	-	14,0	14,1
Ej. 19		Cat. 21	-	58,9	59,2	0,9	0,8	1,5	1,8	1,8	14,1	14,4
Ej. 20		Cat. 22	-	57,3	57,5	0,9	0,8	1,7	1,9	1,9	14,3	14,6
Ej. 3a	ref.	Cat. 23	3,28	55,9	56,1	1,7	1,8	-	-	-	15,8	16,1
Ej. 4a	ref.	Cat. 24	3,45	55,0	55,3	1,7	1,7	-	-	-	16,0	16,3

ES 2 321 934 T3

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Ej. comp. 4	Cat. 25	4,15	54,9	,8	0,9	-	-	16,8	17,0
Ej. ref. 12	Cat. 26	3,25	57,0	1,7	1,7	-	-	15,3	15,3
Ej. 22	Cat. 27	2,78	61,4	0,7	0,7	1,4	1,6	13,2	13,4
Ej. 23	Cat. 28	2,90	59,6	0,7	0,7	1,4	1,6	13,6	13,8
Ej. 24	Cat. 29	3,09	57,4	0,8	0,8	1,5	1,8	14,9	14,9
Ej. ref. 25	Cat. 30	2,82	60,7	1,4	1,5	-	-	13,5	13,6
Ej. 26	Cat. 31	-	60,3	0,9	0,8	1,6	1,8	13,8	13,9
Ej. 27	Cat. 32	-	58,6	0,9	0,8	1,6	1,8	13,9	14,1
Ej. ref. 5a	Cat. 33	3,25	57,3	1,7	1,7	-	-	15,4	15,5
Ej. ref. 6a	Cat. 34	3,34	56,5	1,6	1,6	-	-	15,6	15,7
Ej. comp. 5	Cat. 35	3,94	56,4	0,9	0,9	-	-	16,3	16,3

ES 2 321 934 T3

TABLA 2

	Catalizador	Conversión de acetona (%)	Selectividad (%) por bisfenol A	
5				
10	Ej. ref. 1	Catalizador 1	46,1	92,6
	Ej. ref. 2	Catalizador 2	64,8	92,8
	Ej. ref. 3	Catalizador 3	60,1	92,7
15	Ej. ref. 4	Catalizador 4	46,1	92,5
	Ej. ref. 5	Catalizador 5	53,6	93,0
	Ej. 6	Catalizador 6	43,9	92,9
20	Ej. 7	Catalizador 7	48,0	93,2
	Ej. 8	Catalizador 8	56,8	93,3
	Ej. ref. 9	Catalizador 9	35,9	92,3
25	Ej. 10	Catalizador 10	63,0	93,1
	Ej. 11	Catalizador 11	35,0	93,8
	Ej. 12	Catalizador 12	41,2	93,4
	Ej. ref. 1a	Catalizador 13	70,5	92,8
	Ej. ref. 2a	Catalizador 14	66,6	93,2
35	Ej. comp. 1	Amberlyst 31	81,9	91,5
	Ej. comp. 2	Catalizador 15	61,5	91,2
	Ej. ref. 13	Catalizador 1	45,2	89,7
40	Ej. comp. 3	Amberlyst 31	77,9	87,3
	Ej. ref. 14	Catalizador 16	70,0	93,2
	Ej. 15	Catalizador 17	53,1	93,3
45	Ej. 16	Catalizador 18	66,1	93,2
	Ej. 17	Catalizador 19	68,0	93,3
	Ej. ref. 18	Catalizador 20	59,0	93,3
50	Ej. 19	Catalizador 21	64,1	94,0
	Ej. 20	Catalizador 22	65,0	93,6
55	Ej. ref. 3a	Catalizador 23	73,4	93,3
	Ej. ref. 4a	Catalizador 24	78,0	93,0
	Ej. comp. 4	Catalizador 25	87,0	92,3
60	Ej. ref. 21	Catalizador 26	86,0	93,2
	Ej. 22	Catalizador 27	63,9	93,0

65

ES 2 321 934 T3

Ej. 23	Catalizador 28	80,1	93,2
Ej. 24	Catalizador 29	84,3	93,1
Ej. ref. 25	Catalizador 30	69,0	93,2
Ej. 26	Catalizador 31	74,0	93,5
Ej. 27	Catalizador 32	76,2	93,4
Ej. ref. 5a	Catalizador 33	88,1	93,4
Ej. ref. 6a	Catalizador 34	89,1	92,9
Ej. comp. 5	Catalizador 35	92,3	91,5

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 321 934 T3

TABLA 3

	Nivel reducido de conversión (%)	Nivel reducido de selectividad (%)	
5	Ej. ref. 28	2,1	2,6
10	Ej. ref. 29	2,3	2,7
	Ej. ref. 30	2,2	2,5
	Ej. 31	2,2	2,6
15	Ej. 32	2,3	2,5
	Ej. 33	2,1	2,6
	Ej. comp. 6	2,2	3,4
20	Ej. comp. 7	2,1	3,5
	Ej. ref. 34	13,1	3,5
	Ej. 35	13,2	2,6
25	Ej. 36	13,0	2,4
	Ej. 37	13,1	2,4
	Ej. ref. 38	13,3	3,3
30	Ej. 39	12,9	2,5
	Ej. 40	13,1	2,4
35	Ej. comp. 8	13,2	5,2
	Ej. comp. 9	12,9	5,1
	Ej. comp. 10	13,3	10,0
40	Ej. ref. 41	12,9	1,8
	Ej. 42	12,6	1,3
	Ej. 43	12,8	1,3
45	Ej. 44	13,1	1,4
	Ej. ref. 45	13,2	1,9
	Ej. 46	12,7	1,3
50	Ej. 47	13,0	1,3
	Ej. comp. 11	13,1	2,6
55	Ej. comp. 12	13,0	2,7
	Ej. comp. 13	12,7	5,1

60 Aplicabilidad industrial

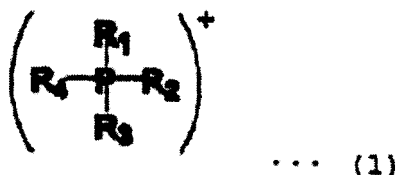
Según el procedimiento de la presente invención, puede prepararse bisfenol con un buen rendimiento y selectividad, y puede proporcionarse con una excelente seguridad, procesamiento y economía.

65

REIVINDICACIONES

5 1. El uso de una resina de intercambio iónico ácida modificada como catalizador para preparar bisfenol, en el que un compuesto catiónico (A) se une iónicamente a un grupo funcional ácido de una resina de intercambio iónico ácida:

(A) un compuesto catiónico representado por la fórmula (1):



15 en la que P representa un átomo de fósforo, y R₁, R₂, R₃ y R₄ representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo alcoxi, cada uno de los cuales contiene 1 a 20 átomos de carbono y no contiene ningún grupo mercapto ni precursor del mismo, a condición de que al menos uno de R₁, R₂, R₃ y R₄ sea un grupo distinto de un átomo de hidrógeno.

20 2. El uso según la reivindicación 1, en el que de 0,1 a 50% en moles de los grupos funcionales ácidos totales que están presentes en la resina de intercambio iónico ácida se unen iónicamente con el compuesto catiónico.

25 3. El uso según la reivindicación 1 ó 2, en el que la resina de intercambio iónico ácida es una en la que se introduce un grupo sulfona en un polímero de estireno y/o un copolímero de estireno-divinilbenceno.

30 4. Un procedimiento para preparar bisfenol que comprende hacer reaccionar compuestos fenólicos con cetona y/o aldehído, en el que se usa como catalizador la resina de intercambio iónico ácida modificada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

35 5. El procedimiento para preparar bisfenol según la reivindicación 4, en el que adicionalmente se une iónicamente un compuesto que contiene nitrógeno que contiene un grupo mercapto a la resina de intercambio iónico ácida modificada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

6. El procedimiento para preparar bisfenol según la reivindicación 4, en el que se permite coexistir al menos un compuesto que contiene un grupo mercapto con materiales de reacción brutos y se usa como catalizador la resina de intercambio iónico ácida modificada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

40 7. El procedimiento para preparar bisfenol según la reivindicación 4, que comprende hacer reaccionar compuestos fenólicos con cetona.

8. El procedimiento para preparar bisfenol según la reivindicación 7, en el que de 0,1 a 50% en moles de los grupos funcionales ácidos totales que están presentes en la resina de intercambio iónico ácida se unen iónicamente con el compuesto catiónico.

9. El procedimiento para preparar bisfenol según la reivindicación 7 u 8, en el que la resina de intercambio iónico ácida es una en la que se introduce un grupo sulfona en un polímero de estireno y/o un copolímero de estireno/divinilbenceno.

50 10. El procedimiento para preparar bisfenol según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que adicionalmente se une iónicamente un compuesto que contiene nitrógeno que contiene un grupo mercapto a la resina de intercambio iónico ácida modificada.

55 11. El procedimiento para preparar bisfenol según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que se permite coexistir al menos un compuesto que contiene un grupo mercapto con materiales de reacción brutos.

60 12. El procedimiento para preparar bisfenol según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que la cetona es acetona y los compuestos fenólicos son fenol.

65