



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 :

C07C 37/84, 39/16, 37/74

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/05755

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

2. Mai 1991 (02.05.91)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH90/00241

(22) Internationales Anmeldedatum: 15. Oktober 1990 (15.10.90)

(30) Prioritätsdaten:
3769/89-4 17. Oktober 1989 (17.10.89) CH

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): OWA-FIN AG [CH/CH]; Landstrasse 44, CH-8750 Glarus (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BILLER, Efim [CH/CH]; Hadlaubstrasse 71, CH-8006 Zürich (CH).

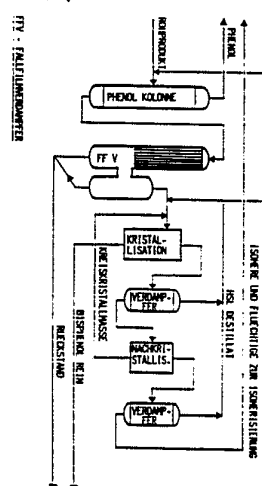
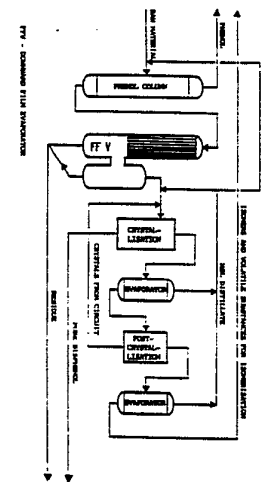
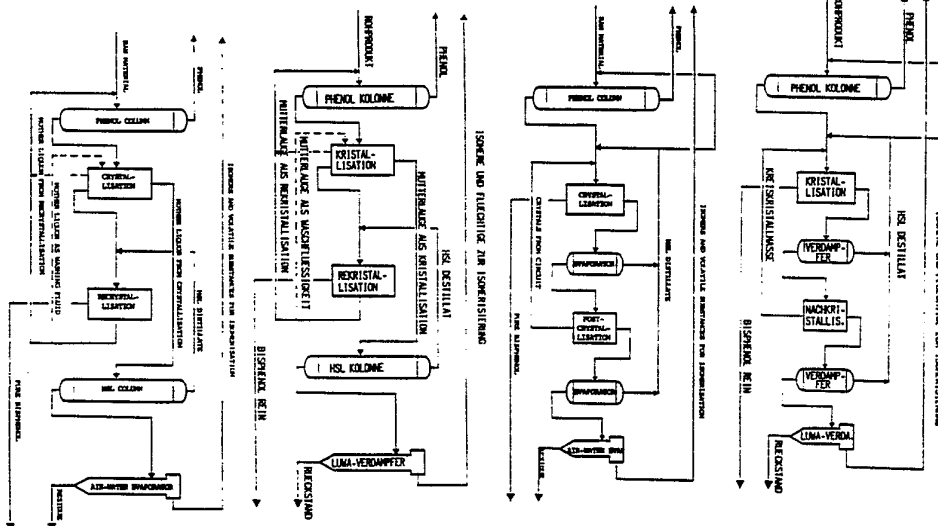
(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BG, BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), HU, IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), RO, SE (europäisches Patent), SU, US.

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.
Mit geänderten Ansprüchen.

(54) Title: PROCESS FOR MANUFACTURING BISPHENOLS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BISPHENOLEN



(57) Abstract

Bisphenols of virtually any degree of purity are obtained by crystallisation from hydrocarbons with a boiling point of over 200 °C, possibly after the phenol has been distilled off in the presence of the aforementioned solvents.

(57) Zusammenfassung Bisphenole in praktisch beliebiger Reinheit werden durch Kristallisation aus hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Siedepunkt von über 200 °C gegebenenfalls nach Abdestillieren des Phenols in Anwesenheit der obengenannten Lösungsmittel aus diesen gewonnen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Fasso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
DE	Deutschland	LU	Luxemburg	TC	Togo
DK	Dänemark	MC	Monac	oUS	Vereinigte Staaten von Amerika

- 1 -

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BISPHENOLEN

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung bzw. Reinigung von Bisphenolen durch Kristallisation aus hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Bisphenole sind wichtige Zwischenprodukte für die Herstellung von Epoxy, Polycarbonat, Phenyl oxy, Polysulfone und anderen Polyesterharzen. Bisphenol A, 2-2-Bis (4-Dihydroxyphenyl)-Propan ist ein wichtiges kommerzielles Zwischenprodukt.

Bisphenol A lässt sich durch Kondensation von Phenol mit Aceton im Molverhältnis 2:1 in Gegenwart saurer Katalysatoren herstellen. Üblicherweise erfolgt die Kondensation mit überschüssigem Phenol in Gegenwart von stark sauren Kationenaustauschern oder starken Säuren, gegebenenfalls in Gegenwart von Beschleunigern. Im allgemeinen werden Sulfonsäuregruppen tragende Kationenaustauscher, Schwefelsäure oder Chlorwasserstoff als starke Säuren eingesetzt, während Mercaptane oder Mercaptosäuren als Beschleuniger dienen. Bei der Umsetzung erhält man ein Rohprodukt, das neben Bisphenol A, nicht umgesetztem Phenol und Aceton, dem sauren Katalysator, dem gegebenenfalls eingesetzten Beschleuniger und dem Reaktionswasser noch unerwünschte Nebenprodukte enthält. Diese Nebenprodukte bestehen z.B. aus Isomeren des Bisphenol A, komplexen Produkten wie etwa dem sog. Codimeren, Kondensationsprodukten wie Trisphenol oder noch höher kondensierten Produkten in Form teeriger und hochsiedender Substanzen sowie Zersetzungsprodukten. Die Anwesenheit dieser Nebenprodukte ist unerwünscht, da sie dazu neigen, im Endprodukt zu verbleiben und unerwünschte Verfärbungen zu verursachen. Dies beeinträchtigt die Verwertbarkeit des Endprodukts, auch in Fällen, in denen keine besonders hohe Reinheit erforderlich ist. Darüber hinaus verhindern die anwesenden Zersetzungsprodukte einige der üblichen Reaktionen des Bisphenol A, z.B. die weitere Umsetzung zu Polycarbonaten.

Aus der US-PS 21 91 831 ist ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem Bisphenol A bekannt, bei dem Bisphenol A direkt in

- 2 -

kristalliner Form aus dem rohen Reaktionsgemisch abgetrennt wird. Diese Verfahrensweise ist jedoch äusserst aufwendig und kostspielig, da es erforderlich ist, das kristalline Bisphenol A mehrmals zu waschen. Darüber hinaus fällt das Bisphenol A nur in sehr geringen Ausbeuten an.

Aus der FR-PS 13 74 477 ist ein weiteres Verfahren zur Herstellung von reinem Bisphenol A bekannt, bei dem man zunächst die nicht umgesetzten Produkte und dann erst Bisphenol A durch fraktionierte Destillation aus dem rohen Kondensationsgemisch abtrennt und schliesslich das Bisphenol A durch Extraktion oder Umkristallisieren reinigt. Diese Verfahrensweise bringt beträchtliche Verluste an Bisphenol A mit sich; ausserdem ist zur Herstellung von hochreinem Bisphenol mehrmaliges Extrahieren oder Umkristallisieren notwendig. Auch wenn die Destillation unter äusserst vorsichtigen Bedingungen erfolgt, kommt es in diesem Verfahren zu einer Zersetzung von Bisphenol A, sodass neue unerwünschte Verunreinigungen entstehen, die das Endprodukt verfärben. Auch lässt sich das Bisphenol A in der praktischen Durchführung nicht vollständig abdestillieren, da einige Komponenten, insbesondere Bisphenol A-Isomeren, sehr ähnliche Siedepunkte aufweisen.

Nach einem in der IT-PS 6 50 774 beschriebenen Verfahren wird das Bisphenol A durch Kristallisation seines Additionsproduktes mit Phenol abgetrennt. Dabei bleibt ein Teil der gewünschten Produkte in der Mutterlauge des Kondensationsverfahrens und ein weiterer Teil in der nach dem Umkristallisieren erhaltenen Mutterlauge.

Die DE-OS 17 93 431 und 20 61 531 lehren Reinigungsverfahren, die auf der Bildung von Addukten aus Phenol und Bisphenol beruhen, an die sich eine Kristallisationsstufe anschliesst. Die DE-AS 12 38 038 und die DE-OS 17 93 324 beschreiben Wasch-Extraktionsverfahren mit organischen Lösungsmitteln oder Wasser. Die DE-AS 12 59 346 schliesslich lehrt ein Kristallisationsverfahren aus Lösungsmitteln, wobei die gleichen Lösungsmittel wie in der DE-AS 12 38 038 benutzt werden, wobei aber die Temperaturen höher als die Siedepunkte der Lösungsmittel sind.

- 3 -

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein einfaches und wirtschaftliches Verfahren zur Gewinnung bzw. Reinigung von Bisphenolen zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Gewinnung und/oder Reinigung von Bisphenolen, insbesondere Bisphenol A, aus nach dem Stand der Technik beliebig hergestellten Rohprodukten, dadurch gekennzeichnet, daß man diese, gegebenenfalls nach Abtrennung von niedersiedenden Verbindungen und überschüssigem Phenol, durch Kristallisation aus hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen (HSL) aus Lösungsmitteln gewinnt bzw. aufarbeitet.

Als geeignete Kohlenwasserstoffe (HSL) genannter Art sind solche bevorzugt, die 2 oder 3 Benzolringe enthalten, die direkt, über Methylen oder Sauerstoff miteinander verknüpft sind und sowohl im Kern als auch in Methylenbrücken Alkylreste und/oder Halogen tragen können, Mono- und Polyalkylbenzole, Alkyl und Polyalkylindane, Tetraline, Hexahydronaphtaline, Alkyl und Polyalkylnaphtaline u.ä.m.

Beispielsweise seien folgende HSL, die z.B. als organische Wärmeträger technisch angewandt werden, genannt: Gemisch-Isomeren, Benzyltoluole (MARLOTHERM L, Hüls AG), Gemisch-Isomeren Dibenzyltoluole (MARLOTHERM S, Hüls AG) und Gemische Dimethyldiphenyläther (DIPHENYL DT, Bayer AG); Lösungsmittel, die für kohlefreie Durchschlagpapiere angewandt werden: Alkyldiphenyle, Gemische-Isomeren Monoalkyl und Polyalkylnaphtaline, Gemische-Isomeren Methylbutyl-Naphtaline, Gemische-Isomeren Nonylnaphtaline, tert-Butyl-Alkyl und Polyalkylbenzole u.ä.

Die Löslichkeit von Bisphenolen in HSL ist abhängig von der chemischen Struktur der hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffe.

- 4 -

Die Löslichkeit von Rohbisphenol mit etwa 95-96 % Bisphenol A-Gehalt in verschiedenen HSL zeigt die folgende Tabelle:

Temp. °C	BTX	DIPN	ML
110	3,5	7,0	10,0
120	8,0	11,5	16,3
130	16,0	>100,0	>100,0
140	>200,0	-	-

BTX = tert.-Butyl-m-Xylol

DIPN = Gemischisomeren Diisopropylnaphtaline

ML = Gemischisomeren Benzyltoluole

Da der Schmelzpunkt von Isomeren 2,4-Bisphenol bei 108 °C liegt, ist es zweckmäßig, die Kristallisation bei einer Temperatur von 100 - 120 °C vorzugsweise 105 - 115 °C durchzuführen.

Dadurch kann eine hohe Reinheit und Ausbeute an Bisphenol A erreicht werden. Es kann auch nach Eindampfung der Mutterlauge eine Nachkristallisation erfolgen, wodurch die maximale Menge an Bisphenol A gewonnen werden und praktisch die gesamte Isomere und Verunreinigung in konzentrierter Form angereichert und ausgeschleust werden.

Die Löslichkeit der Bisphenole in HSL kann auch durch Zugabe von ähnlichsiedenden Verbindungen erhöht bzw. reduziert werden:

- 5 -

Polyalkohole wie Aethylen oder Propylen-Glycole erhöhen und z.B. paraffinische Kohlenwasserstoffe reduzieren die Löslichkeit.

Die bei der Kristallisation anfallende Mutterlauge kann eingeengt und wieder kristallisiert werden. Dieses Kristallisat kann z.B. in die Anfangskristallisation gegeben werden.

Die Mutterlauge der ersten Kristallisation enthält praktisch die gesamten Isomere, Tri- und höher kondensierte Verbindungen, Codimere sowie Verharzungen neben gelöstem Bisphenol A.

Die Aufarbeitung der letzten Mutterlauge kann z.B. durch Abdestillieren von HSL und destillative Abtrennung der flüchtigen Verbindungen vom Rückstand erfolgen.

Die flüchtigen Verbindungen können nach dem Stand der Technik in die gewünschten Bisphenole umgewandelt werden.

Bei der Aufarbeitung von Reaktionsgemischen, z.B. der Phenol-/Keton-Kondensation kann das HSL auch für z.B. folgende Verfahrensschritte von Interesse und Vorteil sein:

1. Destillative Abtrennung von Phenol erfolgt gegebenenfalls unter Rückgewinnung von Verdampfungsenergie durch z.B. Erzeugung von Dampf oder Wärmeaustausch bis auf praktisch beliebigen Phenol-Restgehalt, indem man das HSL als Fraktionierpuffer benützt.

Unter ähnlichen Bedingungen kann z.B. das Phenol aus Bisphenol A/Phenol-Adukten abgetrennt und das Bisphenol A z.B. durch Kristallisation aus HSL in praktisch beliebiger Reinheit gewonnen werden.

2. Es kann von technischem und wirtschaftlichem Interesse sein, dass Bisphenol A durch Co-Destillation mit HSL in z.B. Fallstrom bzw. Rohrverdampfer bei Temperaturen von 180-220°C und 0,5-25 Tor vom Rückstand zu trennen. Durch Verdampfung mit HSL wird die thermische Beständigkeit von Bisphenol A erhöht, und die Kondensation erfolgt ohne Sublimation. Aus dem verflüssigten Kondensat kann das Bisphenol A durch eine oder mehrere Kristallisationen in praktisch beliebiger Reinheit erhalten werden.

- 6 -

3. Die Erzeugung von Vakuum kann durch Anwendung von HSL als Sperrflüssigkeit für Flüssigkeitringpumpen erfolgen. Das verbrauchte bzw. verunreinigte HSL kann gegebenenfalls gemeinsam mit anderen HSL-Strömen aufgearbeitet werden.

Das Verfahren der Erfindung ermöglicht die Herstellung von Bisphenolen in praktisch beliebiger Reinheit.

Durch Rekristallisation aus HSL und/oder Wäsche mit reinem HSL oder in Gegenstrom mit Waschlauge kann ein ultrareines Produkt erhalten werden. Die Aufarbeitungskosten der Mutter-und/oder Waschlaugen der Rekristallisation verursachen minimale Kosten.

Von grosser Bedeutung ist die Tatsache, dass die Kristallisation bei Temperaturen von über 100°C unter Vakuum durchgeführt werden kann. Die Kühlung bzw. Kondensation der Brüden kann mit Luft, Wasser, Verdampfung, Wärmeaustausch u.ä. erfolgen. Es werden keine Kühlanlagen und andere aufwendige Kältevorrichtungen gebraucht, wie es bei einer Kristallisation aus niedersiedenden Lösungsmitteln notwendig ist.

Das vorliegende Verfahren erlaubt die Gewinnung von Bisphenolen aus beliebig hergestellten Rohprodukten.

Prozesse, die mit HCl oder Schwefelsäure als Katalysatoren arbeiten, liefern Produkte mit hohem Gehalt an Nebenprodukten, Harzen und Metallspuren. Diese Verunreinigungen verursachen Verfärbungen der Bisphenole und beeinträchtigen die Anwendung in der Herstellung von Polymeren. In solchen Fällen kann es zweckmässig sein, die Vorreinigung durch Co-Destillation der Bisphenole mit HSL durchzuführen und anschliessend das Produkt durch Kristallisation aus dem kondensierten HSL zu gewinnen.

Bei Bisphenol A-Rohprodukten, die mit gegebenenfalls modifizierten Kationenaustauschern als Katalysatoren hergestellt werden und einen p-p Gehalt von über 93% haben und Farbzahl von unter APHA 300 aufweisen, genügt bereits eine einmalige Kristallisation aus HSL mit einer z.B. Toluol-Nachwäsche, um Produkte mit über 99,7% Reinheit und APHA unter 25 herzustellen.

Die Konzentration von Bisphenolen in HSL kann weitgehend variiert werden: Da die Löslichkeit der Bisphenole in HSL bei höheren Temperaturen bis zu vollkommener Mischbarkeit steigt, ist die Konzentration praktisch nur von dem Gehalt und der Art von Verunreinigung, Viscosität der Lösungen sowie Rührbarkeit des Kristallbreis abhängig.

Das Kristallisieren der Bisphenole aus HSL-Lösung kann auf verschiedene Arten geschehen. So kann z.B. die Lösung zweckmässig unter Rühren erhalten und dann gekühlt werden. Hierbei kristallisiert das meiste Bisphenol als Kristallbrei aus und kann aus diesem durch z.B. Filtration oder Zentrifugieren gewonnen werden.

Bevorzugt wird mit Kühlung durch Verdampfung oder Brüdenkondensation unter Vakuum, mit kontrollierter oder unkontrollierter Uebersättigung, mit oder ohne Kristallbett, und/oder Umlaufkristallisation, gearbeitet.

Folgende Bisphenole können nach dem Verfahren der Erfindung gereinigt werden: Bisphenol A 2,2-Bis(4 hydroxyphenyl)-propan; Bisphenol F 4,4-Bis-hydroxyphenyl-methan; Bisphenol Z 2,2-Bis-(hydroxyphenyl)-cyclohexan; Bisphenol S 4-4 dihydroxydiphenylsulfon; Bisphenol E 4-4 dihydroxydiphenylethan u.a.

Die nach dem erfindergemässen Verfahren erhaltenen Kristallmassen können mit niedersiedenden Lösungsmitteln wie Toluol, Benzol, Cyclohexan, Heptan, Methanol, Ethanol, Essigsäure u.ä. von den anhaftenden Mutterlaugeresten befreit und z.B. in Vakuum getrocknet werden. Auch Wasser kann als Waschmittel eingesetzt werden.

Das erfindergemässe Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben werden. Das Verfahren eignet sich besonders für die kontinuierliche Durchführung, die in verschiedenen Ausführungsformen verwirklicht werden kann.

In der Zeichnung 1 ist die Gewinnung von Bisphenol A aus einem Katalysator, Aceton- und wasserfreien Rohkondensationsgemisch hergestellt. Hier wird in zwei oder mehreren Kristallisationen, gegebenenfalls in Gegenstrom aus HSL kristallisiert und die Isomere

- 8 -

sowie andere flüchtige Nebenprodukte in einem Dünnschicht-Verdampfer (LUVA) von Rückstand (Harze) befreit und zur Isomerisierung in die Kondensation zurück oder in eine andere Vorrichtung geführt werden.

In der Zeichnung 2 ist die Gewinnung von Bisphenol A aus einem Bisphenol A/Phenoladukt dargestellt, wobei die Mutterlauge der Adukt-Herstellung gegebenenfalls gemeinsam mit den Nebenprodukten der Bisphenol A-Kristallisation in einem Dünnschicht-Verdampfer destillativ von Rückständen befreit wird.

In der Zeichnung 3 ist die Co-Destillation des Bisphenol A mit HSL in einem Fallfilmverdampfer dargestellt. Die Dämpfe von HSL und Bisphenol A werden gemeinsam kondensiert und in einem Kristallisator aufgearbeitet. Die Rückstände enthaltend Harze und nicht flüchtige Verunreinigungen werden bereits hier ausgeschleust. Falls zweckmässig, können diese noch mit einem Dünnschichtverdampfer (Luwa) von den Resten der flüchtigen Produkte befreit werden.

Die Mutterlauge der Kristallisation wird z.B. durch Eindampfen aufkonzentriert, im Nachkristallisator kristallisiert und die Kristalle in die Kristallisation geführt.

Die Mutterlauge der Nachkonzentration wird in einem Verdampfer von HSL befreit und die Produkte zur Isomerisierung zurückgeführt.

Die Kristallmasse kann nach zum Beispiel Wäsche mit reinem HSL mit Wasser oberhalb 85 °C aufgeschmolzen und von HSL-Resten befreit werden, indem man diese durch Wasserdampfdestillation, Verdrängen der HSL-Reste mit Wasser (anschließend Dekantieren Abscheiden) oder durch Extraktion mit z.B. paraffinischen Kohlenwasserstoffen mit C_5-C_{20} . Anschließend wird durch Kristallisation aus Wasser ein HSL-freies Produkt erhalten.

BEISPIELE

1. 25 g handelsübliches technisches Bisphenol A mit 97,6% p-p und 2,4% o-p (nicht syliliert, nicht korrigiert) werden mit 75 g MARLOTHERM L auf etwa 150°C erhitzt, bis die Lösung homogen wird. Anschliessend wird unter Rühren langsam abgekühlt. Bei ca. 110°C erfolgt die Kristallisation. Der Inhalt des Kolbens wird durch eine Glasfritte bei etwa 110°C von der Mutterlauge abfiltriert.

Die Kristalle werden von anhaftender Mutterlauge dreimal mit Cyclohexan gewaschen und in Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 19,5 g = 78%
Farbe: weiss
GCL: p-p 99,9 FL%
o-p 0,1 FL%

2. Es wird wie in Beispiel 1 gearbeitet, aber auf etwa 28-30°C abgekühlt, filtriert und die Kristalle dreimal mit Cyclohexan gewaschen und in Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 23,78 g = 95,12%
Farbe: weiss
GCL: p-p 99,8 FL%
o-p 0,2 FL%

3. 15 g Bisphenol A, wie in Beispiel 1, und 50 g MARLOTHERM S werden in einem mit Magnetstab gerührten Kolben bei einem Vakuum von etwa 10 mm Hg und Temperatur von etwa 211-230°C schnell destilliert.

Die Dämpfe werden kondensiert (keine Sublimation) und anschliessend der erhaltene Kristallbrei über Glasfritte filtriert.

Es werden erhalten etwa 13 g Bisphenol A, weiss, mit einer Reinheit von etwa 99,95 Fl% p-p.

- 10 -

4. In diesem Beispiel wird der Einfluß der Kristallisationstemperatur auf die Reinheit der Produkte gezeigt.

300 g Rohbisphenol A mit 95,9 % Gehalt und 2,8 % o-p- und 1,3 % andere Verunreinigungen in ca. 700 ml MARLOTHERM L auf etwa 140 °C erhitzt. Die so erhaltene Lösung wird unter Rühren auf 110 °C gekühlt, wobei sich ein Kristallbrei bildet.

Die Kristallmasse wird mit einer auf ca. 110 °C vorgewärmte Zentrifuge aufgetrennt und die Kristalle mit etwas Toluol nachgewaschen. Es werden 210 g Kristalle mit einer Reinheit von 99,85 % Reinheit erhalten.

Bei Abkühlung auf 105 °C und Auftrennen bei einer Temperatur von etwa 105 °C wird ein Produkt erhalten von 99,4 % Reinheit.

PATENTANSPRUECHE

1. Verfahren zur Gewinnung bzw. Reinigung von Bisphenolen aus beliebig hergestellten Produktgemischen, gegebenenfalls nach destillativer Abtrennung von niedersiedenden Verbindungen durch Kristallisation aus organischen Lösungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsmittel hochsiedende aromatische Kohlenwasserstoffe mit Siedepunkt von über 200°C oder im Gemisch mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen, aliphatischen Polyalkoholen, aliphatischen Polyäthern, Polyhydroxyäthern verwendet und gegebenenfalls das Phenol in Anwesenheit der obengenannten Lösungsmittel abdestilliert und gegebenenfalls die Bisphenole, Isomere, Codimere und andere flüchtige Verbindungen durch Co-Destillation mit obigen Lösungsmitteln von nichtflüchtigen Verunreinigungen abtrennt und die Bisphenole aus den Lösungsmitteln durch Kristallisation gewinnt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als hochsiedende aromatische Kohlenwasserstoffe Polyalkylbenzole mit Siedepunkt von über 200°C und/oder Kohlenwasserstoffe, die 2 oder 3 Benzolringe enthalten, die direkt, über Methylen oder Sauerstoff, miteinander verknüpft sind und sowohl im Kern als auch in Methylenbrücken Alkylreste und/oder Halogen tragen können, verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsmittel Alkyl, Polyalkylnaphtaline, Tetraline, Hexahydronaphtaline, Alkyl bzw. Polyalkylindane verwendet.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass man Phenol unter Rückgewinnung der Kondensationswärme durch Dampferzeugung oder Wärmeaustausch destillativ abtrennt.

- 12 -

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kristallisation in Kühlungskristallisatoren, Verdampfungskristallisatoren, Vakuumkristallisatoren, klassierenden Kristallisatoren oder Sprühkristallisatoren durchführt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kristallisation in mehreren Stufen, in Gleich- oder Gegenstrom, gegebenenfalls einschliesslich Rekristallisation durchführt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-6, dadurch gekennzeichnet, dass man 2,2-Bis (4-Dihydroxyphenyl)-Propan herstellt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-6, dadurch gekennzeichnet, dass man 2,2-Bis (4-Dihydroxyphenyl)-Cyclohexan herstellt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-7 dadurch gekennzeichnet daß man die Kristallisation bei Temperaturen von 100 - 120 °C vorzugsweise 105 - 115 °C durchführt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-9 dadurch gekennzeichnet daß man die Kristalle gegebenenfalls nach Wäsche mit reinen Lösungsmitteln mit Wasser oberhalb 85 °C aufschmilzt, von den HSL-Resten befreit und anschließend aus Wasser kristallisiert

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro

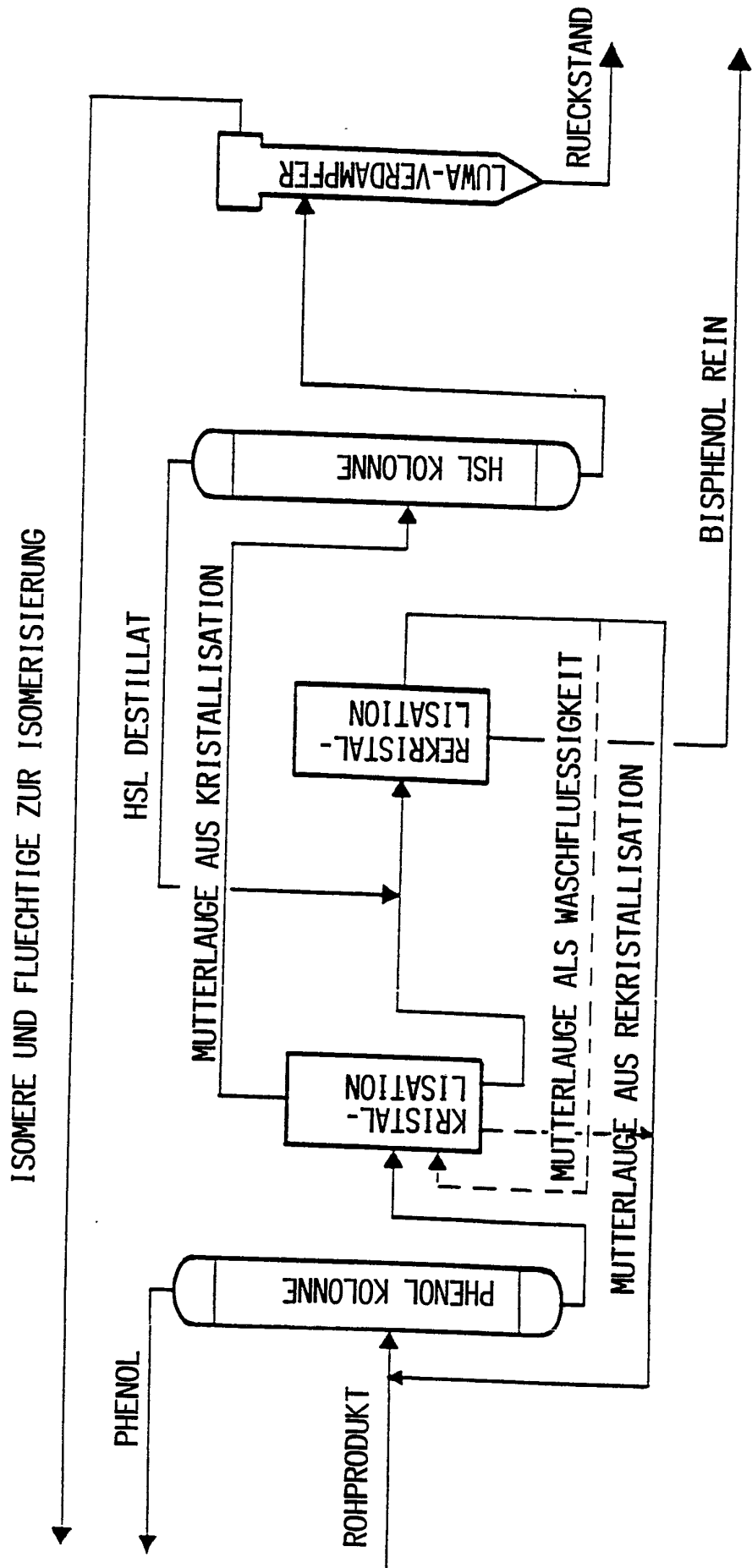
am 11. März 1991 (11.03.91) eingegangen;

ursprüngliche Ansprüche 1-3 durch geänderte Ansprüche 1-6 ersetzt;

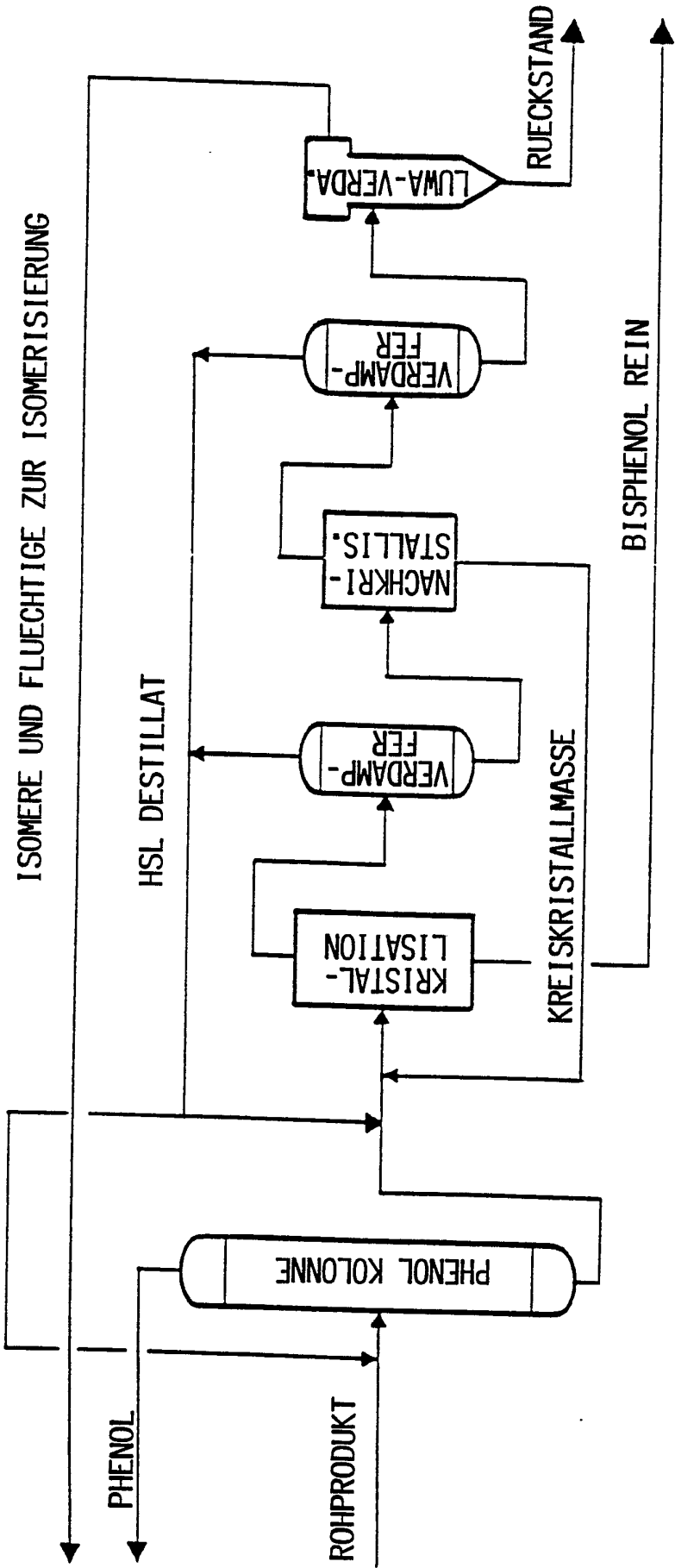
ursprüngliche Ansprüche 4-10 umnummeriert 7-13 (1 Seite)]

1. Verfahren zur Gewinnung bzw. Reinigung von Bisphenolen insbesondere BisphenolA aus Rohproduktgemischen, Rohbisphenol oder Phenoladdukten, durch Aufarbeitung in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsmittel Kohlenwasserstoffe mit über 200° C und unter dem Siedepunkt der Bisphenole anwendet und nach destillativer Abtrennung von Phenol in Anwesenheit von Lösungsmitteln die Bisphenole durch einmalige oder mehrmalige Kristallisation gewinnt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dass man Mono oder Polyalkylbenzole anwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Kohlenwasserstoff die zwei oder drei Benzolringe enthalten, die direkt, über Methylen oder Sauerstoff, miteinander verknüpft sind und sowohl im Kern als auch in Methylenbrücken Alkylreste und/oder Halogen tragen können, verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Kohlenwasserstoffe Alkyl, Polyalkylnaphtaline, Tetraline,, Hexahydronaphtaline, Alkyl bzw. Polyalkylindane verwendet.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Einstellung der Bisphenolenlöslichkeit Gemische mit aliphatischen Kohlenwasserstoffe, aliphatischen Polyalkoholen, aliphatischen Polyäthern, Polyhydroxyäthern, verwendet.
6. Verfahren nach Ansprüchen 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass die Bisphenole mit Lösungsmitteln als Trägerdampf destilliert und anschliessend durch Kristallisation gewinnt.

Die alten Ansprüche 4-10 sollen 7-13 N tragen.

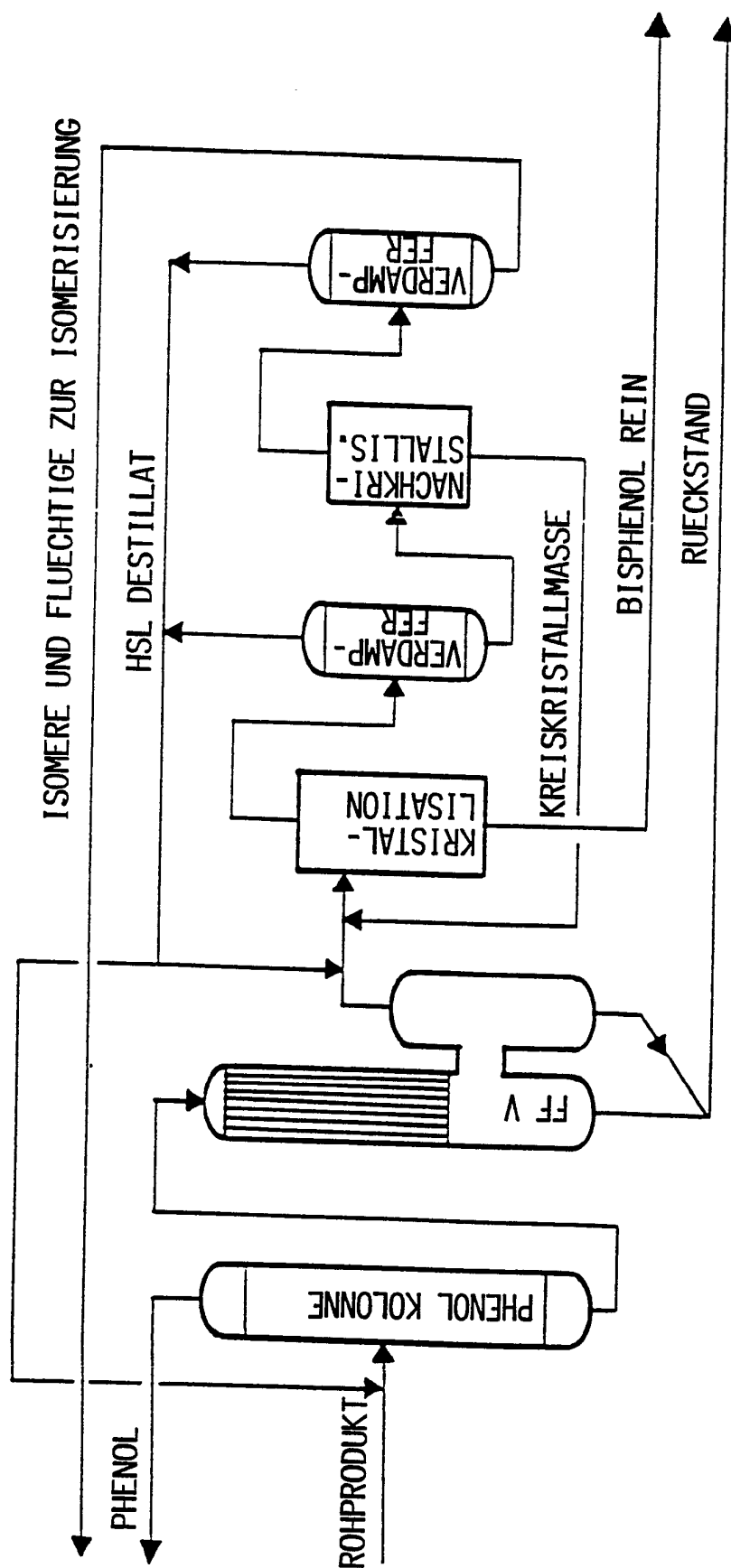


ZEICHNUNG 1



ZEICHNUNG 2

3/3



ZEICHNUNG 3

FFV - FALLFILMVERDAMPFER

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/CH90/00241

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) * According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl ⁵ : C07C 37/84, C07C 39/16, C07C 37/74		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl ⁵ :	C07C 37/00, C07C 39/00	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
Y	GB, A, 739907 (THE DISTILLERS CO.) 2 November 1955 see claims 7-11,13; page 2, lines 65-114; page 3, lines 22-61 ---	1-3
Y	GB, A, 743740 (THE DISTILLERS CO.) 25 January 1956 see page 1, line 82 - page 2, line 97 ---	1-3
A	US, A, 4167456 (MURTHA) 11 September 1979 see claims 1-4 -----	1-2
* Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
19 December 1990 (19.12.90)	17 January 1991 (17.01.91)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

CH 9000241

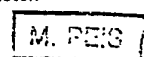
SA 40671

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 14/01/91
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A- 739907		None	
GB-A- 743740		None	
US-A- 4167456	11-09-79	None	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/CH 90/00241

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Cl. ⁵ C 07 C 37/84, C 07 C 39/16, C 07 C 37/74		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. ⁵	C 07 C 37/00, C 07 C 39/00	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. 13
Y	GB, A, 739907 (THE DISTILLERS CO.) 2. November 1955 siehe Ansprüche 7-11, 13; Seite 2, Zeilen 65-114; Seite 3, Zeilen 22-61 --	1-3
Y	GB, A, 743740 (THE DISTILLERS CO.) 25. Januar 1956 siehe Seite 1, Zeile 82 - Seite 2, Zeile 97 --	1-3
A	US, A, 4167456 (MURTHA) 11. September 1979 siehe Ansprüche 1-4 -----	1-2
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
19. Dezember 1990		17. 01. 91
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		 

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

CH 9000241
SA 40671

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 14/01/91
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A- 739907		Keine	
GB-A- 743740		Keine	
US-A- 4167456	11-09-79	Keine	

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82