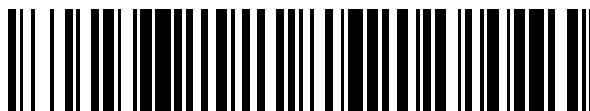


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 432 042**

51 Int. Cl.:

B01J 39/20 (2006.01)
B01J 31/10 (2006.01)
C07C 37/20 (2006.01)
C07C 39/16 (2006.01)
C07F 9/54 (2006.01)
C08F 8/40 (2006.01)
B01J 31/02 (2006.01)
B01J 31/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2005 E 05751534 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2013 EP 1785188**

54 Título: **Resina de intercambio iónico modificada y procedimiento para producir bisfenoles**

30 Prioridad:

02.07.2004 JP 2004196828

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

29.11.2013

73 Titular/es:

**MITSUI CHEMICALS, INC. (100.0%)
5-2, HIGASHI-SHIMBASHI 1-CHOME, MINATO-KU
TOKYO 105-7117, JP**

72 Inventor/es:

**TERAJIMA, TAKASHI;
TAKAI, TOSHIHIRO y
NAKAMURA, HIDEAKI**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 432 042 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).

DESCRIPCIÓN

Resina de intercambio iónico modificada y procedimiento para producir bisfenoles

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a un catalizador de resina de intercambio iónico modificada y a un procedimiento para producir bisfenoles usando el catalizador de la misma. Más específicamente, la invención se refiere a un catalizador de resina de intercambio iónico modificada que presenta una alta selectividad de reacción, y a un procedimiento para producir bisfenoles haciendo reaccionar un compuesto fenólico con cetonas y/o aldehídos en presencia del catalizador.

ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

15 El bisfenol A [2,2-bis(4-hidroxifenil)propano] normalmente se produce haciendo reaccionar fenol con acetona en presencia de un catalizador ácido homogéneo o ácido sólido. La mezcla de reacción incluye acetona sin reaccionar, fenol sin reaccionar, agua así producida, y otros subproductos, además de bisfenol A. El componente principal de los subproductos es el 2-(2-hidroxifenil)-2-(4-hidroxifenil)propano (en lo sucesivo denominado o,p'-BPA), y además, incluye trisfenol, un compuesto polifenólico, un compuesto de cromano, impurezas pequeñas que pueden producir coloración, y similares.

Los ejemplos de un ácido homogéneo para usar como un catalizador incluyen ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y similares. En el caso en que se use el ácido homogéneo, puesto que la reacción se puede desarrollar mientras precipitan cristales de un aducto de fenol con bisfenol A haciéndolos reaccionar a baja temperatura, el bisfenol A se puede producir con una conversión alta de la acetona y una alta selectividad disminuyendo la cantidad del subproducto o,p'-BPA como un isómero del mismo. Sin embargo, el catalizador del ácido homogéneo, como el ácido clorhídrico, requiere un procedimiento para separar el catalizador de la mezcla de reacción o para neutralizar el catalizador, y por lo tanto la operación se vuelve complicada. La disolución homogénea del ácido en la disolución de la reacción produce además corrosión del aparato o similar. Por lo tanto, deben usarse materiales caros y anticorrosivos para el aparato de reacción, no siendo esto rentable.

Como catalizador ácido sólido, normalmente se usa una resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico. La reacción para producir bisfenol A esencialmente se desarrolla solo 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 a un sitio activo en el catalizador, y por lo tanto da una velocidad de reacción menor que en el sistema homogéneo. Por lo tanto, hay un procedimiento general usado para mejorar la actividad catalítica y la selectividad, permitiendo que un compuesto que contiene un grupo mercapto coexista en el sistema de reacción. Específicamente, hay un procedimiento que comprende cargar un compuesto que contiene un grupo de tipo mercapto libre tal como alquilmercaptano además del fenol y la acetona que son las materias primas, en un reactor de lecho fijo cargado con una resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico (por ejemplo, documento de patente 1: JP-B nº 45-10337, documento de patente 2: patente de EE.UU. nº 6.414.200), y un procedimiento que comprende unir de forma covalente una parte del grupo ácido sulfónico en una resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico con un compuesto que contiene grupo mercapto, o unir de forma iónica una parte del grupo ácido sulfónico en una resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico con un compuesto que contiene grupo mercapto (por ejemplo, documento de patente 3: JP-B nº 46-19953). El procedimiento de cargar un compuesto que contiene un grupo de tipo mercapto libre como un alquilmercaptano además del fenol y la acetona que son las materias primas, a un reactor de lecho fijo cargado con una resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico, permite que exista una cantidad específica de compuesto que contiene grupo mercapto en un sistema de reacción en todo momento, y por lo tanto da la ventaja de una menor degradación del catalizador. Sin embargo, existe la preocupación de que el compuesto que contiene grupo mercapto puede producir una coloración del bisfenol A, y por lo tanto requiere un procedimiento para separar y recuperar el compuesto que contiene grupo mercapto.

Por otra parte, el procedimiento de unir una parte del grupo ácido sulfónico en una resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico con un compuesto que contiene grupo mercapto da una pérdida menor de compuesto que contiene grupo mercapto comparado con el procedimiento que permite que el compuesto que contiene grupo de tipo mercapto libre exista en un sistema de reacción, y por lo tanto, es ventajoso puesto que no es necesario recuperar el compuesto que contiene grupo mercapto. En particular, se describe en el documento JP-A nº 57-35533 (uso de piridiletanotiol como un compuesto que contiene grupo mercapto, documento de patente 4), JP-A nº 08-187436 (uso de mercaptoalquilamina N,N-disustituida como un compuesto que contiene grupo mercapto, documento de patente 5), JP-A nº 08-089819 (uso de N,N,N-trimetilmercaptopropilamonio como un compuesto que contiene grupo mercapto, documento de patente 6), JP-A nº 10-211433 (uso de 1, 4-dimercaptoalquilpiperidina como un compuesto que contiene grupo mercapto, documento de patente 7), y patente de EE.UU. nº 6.414.200 (uso de un compuesto de alquilmercapto que contiene silicio como un compuesto que contiene grupo mercapto, documento de patente 2), que la velocidad de reacción de la acetona aumenta mejorando la estructura de un compuesto que contiene grupo mercapto el cual se une a una resina de intercambio iónico de ácido fuerte.

Además, también hay una publicación relacionada con una resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico que es un catalizador ácido para mejorar su actividad que es menor que la del ácido homogéneo descrito antes. Cuando el diámetro de partículas de la resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico usada es grande, los materiales de la reacción no se difunden suficientemente en las partículas, por lo tanto no se puede obtener una conversión de acetona suficiente. Por consiguiente, en el documento JP-A nº 62-178532 (documento de patente 8) se sugiere usar una resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico en partículas finas o un polvo fino que tiene un diámetro efectivo de 0,3 mm o menos. En el documento JP-A nº 6-340563 (documento de patente 9), se proporciona asimismo el diámetro de partículas de la resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico que se va a usar y el grado de distribución del diámetro de partículas y se describe el intervalo más preferido. Además, en los documentos JP-A nº 4-268316 (documento de patente 10) y JP-A nº 2002-253971 (documento de patente 11), se describen procedimientos para formar una resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico que tiene un diámetro de partículas deseado. Como se ha expuesto, el diámetro de partículas de la resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico es un factor importante en la obtención de una conversión suficiente de la reacción.

Se han hecho diferentes mejoras en la estructura de un producto de resina, que es el material base de la resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico. La resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico es una resina obtenida por sulfonación de un copolímero de estireno-divinilbenceno que se obtiene por copolimerización por radicales de estireno y divinilbenceno. El divinilbenceno en la polimerización no solo previene que una cadena de poliestireno se disuelva en un disolvente orgánico, sino que el contenido del mismo también es un factor importante para controlar el tamaño de un poro (tamaño de un microporo de gel) dentro de la resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico formado capturando un disolvente polar, 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 contenido bajo de divinilbenceno tiene una actividad catalítica alta debido a un microporo de gel grande, pero tiene una resistencia mecánica baja. Además, si el contenido del mismo es alto, la resistencia mecánica aumenta, pero disminuye el tamaño de microporo de gel, lo cual produce menor actividad.

Con el fin de mejorar la difusión dentro de las partículas, hay resinas de intercambio iónico en las que el grado de reticulación aumenta al aumentar el contenido de divinilbenceno, que se forman con un hueco grande que se denomina "macroporo" que tiene un diámetro de partículas de 20 nm o más, dentro de las partículas por tratamiento físico. Sin embargo, en el caso en el que la resina de intercambio iónico que tiene este macroporo adsorbe una molécula que tiene alta polaridad tal como el agua, una estructura reticulada tiende a inhibir el abombamiento de partículas producido por el hinchamiento, que finalmente colapsa cuando ya no puede resistir el hinchamiento. Los documentos JP-A nº 5-97741 (documento de patente 12) y JP-A nº 6-320009 (documento de patente 13) describen un procedimiento que complementa los respectivos defectos cargando simultáneamente en un reactor una resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico que tiene un bajo contenido en divinilbenceno y una resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico que tiene un alto contenido de divinilbenceno. Además, se describe una mejora en la conversión de la reacción en el documento WO 2000/00454 de Nippon Steel Chemical Co., Ltd. (documento de patente 14), que sugiere una resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico que tiene microporos de gel grandes, usando moléculas grandes tales como divinilbifenilo en lugar de divinilbenceno; y el documento US 6.534.686 B1 describe un procedimiento para formar bisfenoles, que comprende la etapa de hacer reaccionar un compuesto hidroxilo aromático con un compuesto que contiene carbonilo, en presencia de una composición de catalizador que comprende un componente de resina polimérica que comprende un grupo funcional ácido prótico, y un compuesto promotor de mercaptano con azufre protegido.

Como tal, se han investigado diferentes técnicas relacionadas con catalizadores, en particular para el compuesto que contiene grupo mercapto, y se ha comprendido que aparte de los que están fácilmente disponibles tales como el aminoetanotiol y la piridinaetanotiol, su procedimiento de producción requiere muchos procesos de reacción y separación, y muchas de las operaciones para obtener un producto con alta pureza son complicadas. En todos los casos, hay espacio para mejorar la selectividad. Se requiere el desarrollo de un catalizador con alta selectividad. Si se intenta la mejora de selectividad, no solo se puede reducir la carga de realizar un procedimiento de recuperación de subproductos en el procedimiento de producción, sino que también se reduce la relación de material de fenol/acetona sin deteriorar la selectividad aumentando la temperatura de reacción, y por lo tanto conduce a una reducción en el coste relacionado con el procedimiento para recuperar el fenol en exceso. Si se reduce la actividad en alguna medida, se puede cubrir aumentando el tamaño del reactor, y así el aumento de coste para producir bisfenol es muy pequeño. Por lo tanto, se requiere el desarrollo de un catalizador que sea fácil de producir y presente una alta selectividad con una conversión equivalente.

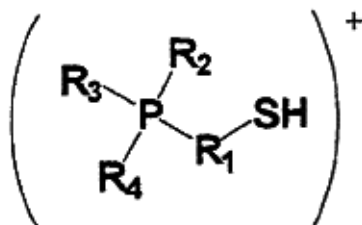
DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Un objeto de la presente invención es proporcionar un catalizador de resina de intercambio iónico modificada que presenta una mayor selectividad para bisfenoles que las resinas de intercambio iónico modificadas convencionales en procedimientos para producir bisfenoles, haciendo reaccionar un compuesto fenólico con cetonas y/o aldehídos, y un procedimiento para producir bisfenoles.

Los autores de la presente invención han llevado a cabo estudios exhaustivos para resolver los problemas anteriores, y como resultado, han encontrado que usando la resina de intercambio iónico ácida modificada, en la que

al menos un compuesto seleccionado del grupo de compuestos representados por las siguientes fórmulas:

Fórmula 1



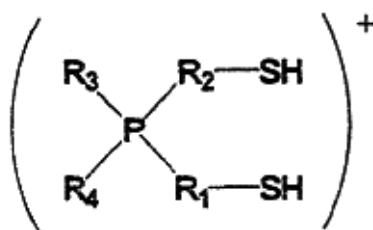
5

(en la que P es un átomo de fósforo; S es un átomo de azufre; H es un átomo de hidrógeno; R1 es un grupo alquileo o alquenileno que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que puede tener un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, o un grupo hidroxilo como sustituyente, y en el que un átomo de carbono se puede sustituir por un átomo de silicio, y un resto del mismo puede tener un grupo fenileno; y cada uno de R2, R3 y R4 es independientemente (1) un grupo alquilo o alquenilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono que puede tener un grupo hidroxilo o un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono como sustituyente, (2) un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, o (3) un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, y uno cualquiera de R2, R3 y R4 puede ser hidrógeno); y

10

15

Fórmula 2



20

25

(en la que P es un átomo de fósforo; S es un átomo de azufre; H es un átomo de hidrógeno; R1 y R2 es cada uno un grupo alquileo o alquenileno que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que puede tener un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, o un grupo hidroxilo como sustituyente, y en el que un carbono se puede sustituir por un átomo de silicio, y un resto puede tener un grupo fenileno; y cada uno de R3 y R4 es independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, y uno cualquiera de ellos puede ser hidrógeno)

30

se une de forma iónica con un grupo funcional ácido de una resina de intercambio iónico ácida, la selectividad de los bisfenoles aumenta, y como resultado, los bisfenoles se obtienen con alta productividad. Por lo tanto han completado la invención.

35

Es decir, la invención es una resina de intercambio iónico ácida que está parcialmente neutralizada por al menos un compuesto seleccionado del grupo de compuestos representados por la fórmula 1 y fórmula 2 anteriores, un catalizador para producir bisfenoles formados con esta resina de intercambio iónico y un procedimiento para producir bisfenoles usando el catalizador.

MEJOR MODO DE LLEVAR A CABO LA INVENCION

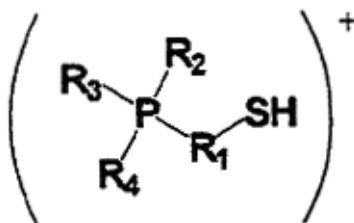
40

La resina de intercambio iónico usada para la invención, preferiblemente es una resina de intercambio iónico ácida, y los ejemplos incluyen la de tipo común llamada resina de intercambio iónico de ácido fuerte, que se obtiene introduciendo un grupo sulfona en un copolímero de estireno-divinilbenceno, y resinas de ácido perfluoroalquilsulfónico tal como Nafion.

45

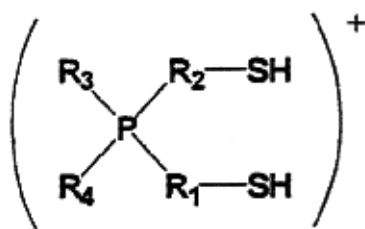
La resina de intercambio iónico modificada de la invención se obtiene por unión iónica de una resina de intercambio iónico ácida con al menos un compuesto seleccionado de los compuestos representados por la fórmula 1 y fórmula 2:

Fórmula 1



- 5 (en la que P es un átomo de fósforo; S es un átomo de azufre; H es un átomo de hidrógeno; R1 es un grupo alquileo o alquenileno que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que puede tener un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, o un grupo hidroxilo como sustituyente, y en el que un átomo de carbono se puede sustituir por un átomo de silicio, y un resto del mismo puede tener un grupo fenileno; y cada uno de R2, R3 y R4 es
- 10 independientemente (1) un grupo alquilo o alquenilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono que puede tener un grupo hidroxilo o un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono como sustituyente, (2) un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, o (3) un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, y uno cualquiera de R2, R3 y R4 puede ser hidrógeno);

15 Fórmula 2



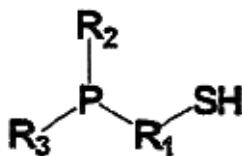
- 20 (en la que P es un átomo de fósforo; S es un átomo de azufre; H es un átomo de hidrógeno; R1 y R2 es cada uno un grupo alquileo o alquenileno que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que puede tener un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, o un grupo hidroxilo como sustituyente, y en el que un carbono se puede sustituir por un átomo de silicio y un resto puede tener un grupo fenileno; y cada uno de R3 y R4 es independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, o un
- 25 grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, y uno cualquiera de ellos puede ser hidrógeno).

La resina de intercambio iónico modificada de la invención usa el compuesto seleccionado de los compuestos representados por la fórmula 1 y fórmula 2 solo o en una combinación de varios tipos. La resina también puede estar parcialmente neutralizada por un catión distinto del compuesto representado por la fórmula 1, fórmula 2. Los ejemplos de los cationes distintos de los compuestos representados por la fórmula 1, fórmula 2, incluyen cationes de aminas y amonios, fosfonios, fosfinas, cationes metálicos y similares.

Una preparación de la resina de intercambio iónico ácida modificada de la invención es preferiblemente aquella que finalmente justo antes de usar en la reacción o durante la reacción, al menos un compuesto catiónico seleccionado de los compuestos representados por la fórmula 1 y fórmula 2, se une iónicamente a un grupo funcional ácido de una resina de intercambio iónico ácida, y la resina se puede preparar usando el compuesto catiónico y/o un precursor que forma dicho estado. Por ejemplo, un compuesto con carga neutra representado por la fórmula 3 y fórmula 4, se puede poner en contacto como precursor con una resina de intercambio iónico ácida para la cationización.

40

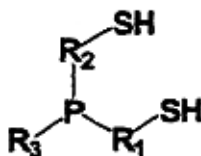
Fórmula 3



- 5 (en la que P es un átomo de fósforo; S es un átomo de azufre; H es un átomo de hidrógeno; R1 es un grupo alquileo o alquenileno que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que puede tener un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, o un grupo hidroxilo como sustituyente, y en el que un átomo de carbono se puede sustituir por un átomo de silicio, y un resto del mismo puede tener un grupo fenileno; y cada uno de R2 y R3 es
10 independientemente (1) un grupo alquilo o alquenilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono que puede tener un grupo hidroxilo o un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono como sustituyente, (2) un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, o (3) un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono)

Fórmula 4

15



- (en la que P es un átomo de fósforo; S es un átomo de azufre; H es un átomo de hidrógeno; R1 y R2 es cada uno un grupo alquileo o alquenileno que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que puede tener un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, o un grupo hidroxilo como sustituyente, y en el que un carbono se puede sustituir por un átomo de silicio, y un resto del mismo puede tener un grupo fenileno; y R3 es (1) un grupo alquilo o alquenilo que
20 tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que puede tener un grupo hidroxilo o un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono como sustituyente, (2) un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, o (3) un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono).

25

Los ejemplos del precursor para un grupo mercapto incluyen tioéteres, disulfuros y tioacetatos, y estos también se pueden usar.

- 30 Para el compuesto representado por la fórmula 1 usado para la invención, cada uno de P, S y H en la fórmula 1 respectivamente es un átomo de fósforo, un átomo de azufre y un átomo de hidrógeno. R1 es un grupo alquileo o alquenileno que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que puede tener un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, o un grupo hidroxilo como sustituyente, y en el que un átomo de carbono se puede sustituir por un átomo de silicio, un resto del mismo puede tener un grupo fenileno, y el grupo fenileno puede estar en el extremo de R1. Cada uno de R2, R3 y R4 es independientemente uno de (1) un grupo alquilo o alquenilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono que puede tener un grupo hidroxilo o un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono como sustituyente, (2) un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, y (3) un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, y uno cualquiera de R2, R3 y R4 puede ser hidrógeno.

40

- Un compuesto relativamente fácil de sintetizar entre los compuestos representados por la fórmula 1, es un compuesto en el que en la fórmula 1, R1 es un grupo alquileo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que puede tener un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, o un grupo hidroxilo como sustituyente, y un resto del mismo puede tener un grupo fenileno; y cada uno de R2, R3 y R4 es independientemente uno cualquiera de (1) un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono que puede tener un grupo hidroxilo o un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono como sustituyente, y (2) un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, y uno cualquiera de R2, R3 y R4 puede ser hidrógeno.

45

- 50 Un compuesto más preferido entre los compuestos representados por la fórmula 1, es un compuesto en el que en la fórmula 1, R1 es un grupo alquileo que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, que puede tener un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, o un grupo hidroxilo como sustituyente, y un resto del mismo puede tener un

grupo fenileno; y cada uno de R2, R3 y R4 es independientemente uno cualquiera de (1) un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono que puede tener un grupo hidroxilo o un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono como sustituyente, y (2) un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, y uno cualquiera de R2, R3 y R4 puede ser hidrógeno.

5 Los ejemplos de R1 que tienen un grupo fenileno en su resto entre los compuestos representados por la fórmula 1, incluyen -CH₂-C₆H₄-CH₂-, -C₆H₄-CH(CH₃)-, -C₆H₄-CH₂-CH₂-, y similares, pero también pueden estar incluidos otros.

10 Para el compuesto representado por la fórmula 2 usado para la invención, cada uno de P, S y H en la fórmula 2 respectivamente es un átomo de fósforo, un átomo de azufre y un átomo de hidrógeno. R1 y R2 es cada uno un grupo alquileo o alquenileo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que puede tener un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, o un grupo hidroxilo como sustituyente, y en el que un carbono se puede sustituir por un átomo de silicio, y un resto del mismo puede tener un grupo fenileno; y cada uno de R3 y R4 es independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, y un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, y uno cualquiera de ellos puede ser hidrógeno.

20 Un compuesto relativamente fácil de sintetizar entre los compuestos representados por la fórmula 2, es un compuesto en el que en la fórmula 2, R1 y R2 es cada uno un grupo alquileo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que puede tener un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, o un grupo hidroxilo como sustituyente, y un resto del mismo puede tener un grupo fenileno; y cada uno de R3 y R4 es independientemente uno cualquiera de (1) un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono que puede tener un grupo hidroxilo o un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono como sustituyente, y (2) un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, y uno cualquiera de R3 y R4 puede ser hidrógeno.

25 Los ejemplos de R1 y R2 que tienen cada uno un grupo fenileno en su resto entre los compuestos representados por la fórmula 2, incluyen -CH₂-C₆H₄-CH₂-, -C₆H₄-CH(CH₃)-, -C₆H₄-CH₂-CH₂-, y similares, pero también pueden estar incluidos otros.

30 El procedimiento de modificación no está particularmente limitado. Los ejemplos de procedimiento fácil incluyen el contacto en la fase líquida, disolviendo en una disolución tal como en agua o un disolvente orgánico, y poniendo en contacto con una resina de intercambio iónico en la fase gaseosa cuando se usa una sustancia volátil.

35 Los ejemplos de procedimientos convencionales conocidos incluyen un procedimiento descrito en el documento JP-B nº 46-19953 y similares. Además, el compuesto representado por la fórmula 1 se puede obtener haciendo reaccionar una materia prima capaz de dar el compuesto representado por la fórmula 1 en la resina de intercambio iónico. Además, se puede usar un procedimiento que finalmente forma una resina de intercambio iónico ácida modificada, tal como un procedimiento que neutraliza una resina de intercambio iónico usando una cantidad equivalente o en exceso de compuesto catiónico o precursor del mismo, y después volviendo parcialmente a un tipo ácido poniendo en contacto la resina de intercambio iónico con una disolución ácida.

40 La cantidad modificada del catalizador de resina de intercambio iónico ácida modificada en la invención, preferiblemente es de 0,1 a 50% de los grupos ácido sulfónico totales. De ese modo, se puede mostrar el efecto de modificación en una extensión máxima sin causar la disminución de la actividad debido a la disminución en la cantidad de ácido.

45 El procedimiento de medición de la cantidad de ácido de la resina de intercambio iónico no está particularmente limitado, pero se puede determinar por un procedimiento general de medición del contenido de intercambio de una resina de intercambio iónico. En la invención, la cantidad se determina a partir de una curva de valoración obtenida agitando 0,2 g de una resina seca en 200 ml de una disolución acuosa de NaCl al 10% durante 1 h, y valorando la cantidad entera del filtrado con una disolución acuosa de NaOH 0,05 N.

50 En la invención, un procedimiento para producir bisfenoles puede comprender hacer reaccionar un compuesto fenólico con cetonas y/o aldehídos usando la resina de intercambio iónico ácida modificada como un catalizador.

55 En la invención, para el fenol que se va a usar como una materia prima para producir bisfenol A, se puede usar un fenol industrial generalmente disponible. El fenol industrial incluye uno preparado por un procedimiento de cumeno, un procedimiento de oxidación de tolueno, o similares, cualquiera de los cuales se puede usar. En general, el fenol que tiene una pureza de 98% o más está disponible en el comercio. Dicho fenol industrial se puede usar como está en la reacción de síntesis del bisfenol A, pero preferiblemente se usa fenol que se ha tratado previamente con una resina de intercambio catiónico de tipo ácido fuerte en un modo continuo o discontinuo antes de llevar a cabo la reacción a una temperatura de tratamiento de 50 a 120°C, durante un tiempo de contacto de 5 min a 10 h, y se polimeriza con un compuesto carbonílico derivado de acetona. Incluso más preferiblemente, uno obtenido por el procedimiento en el que el fenol industrial se pone en contacto con una resina de intercambio catiónico de tipo ácido

fuerte como se ha descrito antes, y después se somete a un tratamiento de destilación en condiciones de una presión normal a una presión reducida de 10 mm de Hg, a una temperatura de 70 a 200°C.

5 La acetona usada en la invención no está particularmente limitada, pero puede ser una acetona industrial disponible en el comercio. En general, está disponible la acetona que tiene una pureza de 99% o más.

10 Las cantidades (relaciones cuantitativas) que se van a usar del fenol y la acetona usados como materias primas, no están particularmente limitadas, pero se recomienda que la relación molar de fenol/acetona esté preferiblemente 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 demasiado pequeña, es difícil lograr una conversión alta de la acetona como materia prima, si la cantidad de fenol es demasiado grande, el reactor se vuelve injustificadamente más grande porque el fenol se usa en una cantidad mayor de la requerida, y además también se requiere una circulación masiva del fenol, incluso aunque se pueda lograr una conversión alta de la acetona. Por lo tanto, no se puede lograr una producción eficaz.

15 Como se describe en el documento EP nº 583712, la mezcla de esas materias primas puede contener preliminarmente 1% o menos de agua.

20 En la invención, la temperatura de la reacción no está particularmente limitada, pero preferiblemente está 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 disminuye y por lo tanto la productividad de un producto de reacción también disminuye. Por otra parte, si la temperatura de la reacción es extremadamente alta, se desarrolla una reacción secundaria indeseada o similar, conduciendo, por lo tanto, al aumento de la cantidad de subproductos. La temperatura de reacción excesivamente alta no es favorable para la estabilidad del fenol y la acetona como materias primas y además el bisfenol A como producto, disminuye la selectividad de la reacción, y no es económico. Por lo tanto, no es económico.

30 La reacción se puede llevar a cabo con cualquiera de una presión reducida, una presión aplicada y una presión normal. Desde el punto de vista de la eficacia de la reacción (eficacia de la reacción por volumen unitario), no se prefiere llevar a cabo la reacción con una presión demasiado baja. Normalmente, la presión para llevar a cabo la reacción preferiblemente está en el intervalo de 0,01 a 20 MPa, y más preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 10 MPa. Por supuesto, la invención no está limitada por dichos intervalos de presión.

35 Además, cuando se lleva a cabo la invención, la cantidad de catalizador que se va a usar no está particularmente limitada, pero por ejemplo, cuando se lleva a cabo la reacción en un modo discontinuo, se recomienda llevar a cabo la invención 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 como una materia prima.

40 Cuando se lleva a cabo la invención, se puede llevar a cabo la reacción en un estado diluido añadiendo un disolvente o gas que es inerte para el catalizador y el reactivo de reacción en el sistema de reacción. Específicamente, se pueden usar 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, hidrógeno.

45 Cuando se lleva a cabo la invención, el procedimiento se puede llevar a cabo en un sistema de flujo discontinuo, semicontinuo o continuo. Se puede llevar a cabo en cualquiera de una fase líquida, una fase gaseosa y una fase mixta gas-líquido. Preferiblemente, desde el punto de vista de la eficacia de la reacción, se recomienda que la reacción se lleve a cabo en la fase líquida. Para el procedimiento para cargar un catalizador se pueden usar diferentes tipos de procedimientos que usan, por ejemplo, un lecho fijo, un lecho fluidizado, un lecho suspendido, y un lecho fijo con placa, cualquiera de los cuales se puede usar.

50 El tiempo de reacción (tiempo de retención o tiempo de contacto catalítico en el sistema de flujo) no está particularmente limitado, pero normalmente es de 0,1 s a 30 h, y preferiblemente de 0,5 s a 15 h. Después de la reacción, el producto de reacción se puede separar y recuperar de los catalizadores, o similar, por un procedimiento de separación tal como filtración, extracción y separación por destilación. El bisfenol A como producto deseado, se puede separar, purificar del compuesto recuperado realizando un tratamiento secuencial de extracción en disolvente, destilación, tratamiento alcalino, tratamiento ácido y similares, o un procedimiento normal de separación y purificación que los combina de forma adecuada, y así obtenerlo. Además, las materias primas sin reaccionar se pueden recuperar y reciclar al sistema de reacción para usar.

60 En el caso de una reacción discontinua, el catalizador que se separa y recupera del producto de reacción después de la reacción, se puede usar como está, o se puede reproducir parcial o totalmente para usar repetidamente para la reacción. En el caso de llevar a cabo la reacción en un lecho fijo o un sistema de reacción de flujo de lecho fluidizado, si se proporciona el catalizador a la reacción y de esta forma una parte o todo el catalizador es inactivado o disminuye de actividad, la reacción se interrumpe, y después el catalizador se puede reproducir y después proporcionar a la reacción. Alternativamente, se puede extraer una parte del catalizador de forma continua o intermitente y reproducir, y después reciclar al reactor para volver a usarlo. Además, se puede suministrar al reactor catalizador nuevo de forma intermitente. Cuando se lleva a cabo la reacción en una reacción de flujo de lecho móvil,

el catalizador se puede separar, recuperar y, si es necesario, reproducir, como en la reacción discontinua.

Se puede reproducir un catalizador usando cualquier procedimiento siempre que su capacidad catalítica se recupere, y por ejemplo, el catalizador se puede lavar con agua o un disolvente orgánico, o se puede someter a una remodificación después de lavarlo con un disolvente ácido. Además, el catalizador se puede modificar después de lavarlo alternativamente con un disolvente ácido y un disolvente básico varias veces y finalmente con un disolvente ácido.

EJEMPLOS

En lo sucesivo, la presente invención se describirá con más detalle con referencia a los ejemplos. Sin embargo, no se pretende que la invención esté limitada a los ejemplos.

En el presente documento, aunque se use una resina de intercambio iónico de la misma marca, puesto que puede darse el caso de que su capacidad catalítica en una reacción de síntesis de BPA difiera al diferir el lote, en todos los ejemplos y ejemplos catalíticos a continuación se usa Amberlyst 31 de la misma marca y el mismo lote.

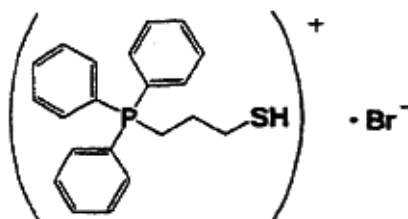
Ejemplo 1

(1) Síntesis de bromuro de (3-mercaptopropil)trifenilfosfonio

Se disolvieron 14,0 g de bromuro de (3-mercaptopropil)trifenilfosfonio y 2,35 g de tiourea en 335 ml de etanol y la mezcla se calentó a reflujo durante aproximadamente 16 h. La disolución resultante se enfrió en hielo, se filtró y el sólido así obtenido se secó suficientemente para obtener el cristal blanco 1. Se disolvieron 5,3 g del cristal blanco 1 en 100 ml de agua de intercambio iónico completamente desaireada, y se le añadió gota a gota una disolución acuosa preparada disolviendo 0,5 g de hidróxido sódico en 25 ml de agua de intercambio iónico, durante 30 min en una atmósfera de nitrógeno.

Después, la mezcla se agitó a 60°C durante 2 h y se enfrió en atmósfera de nitrógeno. El sólido obtenido por filtración se lavó con agua de intercambio iónico, después se disolvió en cloroformo, y se sometió repetidamente a lavado con agua de intercambio iónico y separación. La fase de cloroformo se desolvató, y el sólido así obtenido se recrystalizó en cloroformo y se secó para obtener el cristal blanco 2. Cuando el cristal blanco 2 se analizó por mediciones de RMN de ^1H y FD-MS, se confirmó que tenía la estructura de la fórmula 5.

Fórmula 5



(2) Preparación del catalizador de resina de intercambio iónico modificada con (3-mercaptopropil)trifenilfosfonio

Se agitaron energéticamente 3 g de Amberlyst 31 completamente lavada y secada, en 60 ml de disolución acuosa de acetonitrilo al 50%. Se le añadieron lentamente gota a gota 30 ml de bromuro de (3-mercaptopropil)trifenilfosfonio 0,077 mol/l - disolución acuosa de acetonitrilo al 50%, que se prepara usando el cristal blanco 2 obtenido en el apartado (1). Después de la adición gota a gota, la mezcla posteriormente se agitó durante 5 h, y después se sometió repetidamente a una filtración y lavado con agua de intercambio iónico. Después, el producto resultante se secó a vacío a 80°C al menos 10 h para obtener el catalizador 1. La cantidad de ácido del catalizador en un estado seco era 3,47 miliequivalentes/g.

(3) Reacción de síntesis de bisfenol A

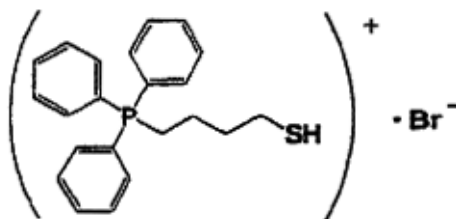
En un reactor de 70 ml resistente a la presión, se cargaron 0,35 g de catalizador 1 preparado en el apartado (2), 6,63 g de fenol y 0,37 g de acetona, y el reactor se presurizó con nitrógeno gaseoso a una presión manométrica de 0,5 MPa, y después la reacción se llevó a cabo con calentamiento y agitación a 75°C durante 2 h. Después, el producto resultante se enfrió a temperatura ambiente. Después de descargar la presión, se sacó la disolución de la reacción y se cuantificó analíticamente por un procedimiento de cromatografía líquida. Como resultado, la conversión de la acetona era 88,1% y la selectividad del pp'-bisfenol A era 94,1%.

Ejemplo 2**(1) Síntesis de bromuro de (4-mercaptobutil)trifenilfosfonio**

5 Se disolvieron 11,0 g de bromuro de (4-bromobutil)trifenilfosfonio y 1,75 g de tiourea en 250 ml de etanol y la mezcla se calentó a reflujo durante aproximadamente 16 h. Se separaron por destilación de la misma aproximadamente 170 ml de etanol, y después la disolución de la reacción se enfrió a no más de 0°C, y se dejó para la filtración. El sólido así obtenido se lavó suficientemente con cloroformo y se secó para obtener el cristal blanco 3. Se disolvieron 6,0 g del cristal blanco 3 en 140 ml de agua de intercambio iónico completamente desaireada, y se le añadieron gota a gota 30 ml de una disolución acuosa de hidróxido sódico al 1,6% en una atmósfera de nitrógeno. Después la mezcla se agitó en atmósfera de nitrógeno a 60°C durante 2 h y se enfrió. Se le añadieron 12 ml de una disolución acuosa de HBr al 5,6%. Se le añadieron 70 ml de cloroformo, se mezcló bien, y después se separaron la fase acuosa y la fase de cloroformo. La fase de cloroformo se desolvató para obtener el cristal blanco 4. Cuando el cristal blanco 4 se analizó por mediciones de RMN de ¹H y LC-MS, se confirmó que tenía la estructura de la fórmula 6.

15

Fórmula 6

**(2) Preparación del catalizador de resina de intercambio iónico modificada con (4-mercaptobutil)trifenilfosfonio**

Se agitaron energéticamente 3 g de Amberlyst 31 completamente lavada y secada, en 60 ml de agua de intercambio iónico. Se le añadieron lentamente gota a gota 196 ml de bromuro de (4-mercaptobutil)trifenilfosfonio 0,0116 mol/l - disolución acuosa, que se prepara usando el cristal blanco 4 obtenido en el apartado (1). Después de la adición gota a gota, la mezcla posteriormente se agitó durante 5 h, y después se sometió repetidamente a una filtración y lavado con agua de intercambio iónico. Después, el producto resultante se secó a vacío a 80°C durante al menos 10 h para obtener el catalizador 2. La cantidad de ácido del catalizador en un estado seco era 3,49 miliequivalentes/g.

(3) Reacción de síntesis de bisfenol A

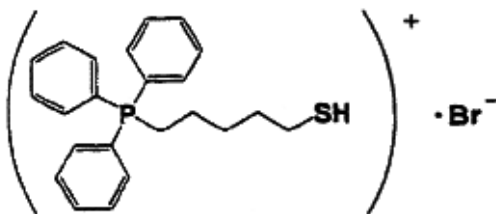
30 En un reactor de 70 ml resistente a la presión, se cargaron 0,35 g de catalizador 2 preparado en el apartado (2), 6,63 g de fenol y 0,37 g de acetona, y el reactor se presurizó con nitrógeno gaseoso a una presión manométrica de 0,5 MPa, y después la reacción se llevó a cabo con calentamiento y agitación a 75°C durante 2 h. Después, el producto resultante se enfrió a temperatura ambiente. Después de descargar la presión, se sacó la disolución de la reacción y se cuantificó analíticamente por un procedimiento de cromatografía líquida. Como resultado, la conversión de la acetona era 94,9% y la selectividad del pp'-bisfenol A era 93,9%.

Ejemplo 3**(1) Síntesis de bromuro de (5-mercaptopentil)trifenilfosfonio**

Se disolvieron 20,7 g de 1,5-dibromopentano y 23,6 g de trifetilfosfina en 55 ml de tolueno, y la mezcla se agitó a aproximadamente 60°C durante 18 h. Después, se separó el tolueno sobrenadante, el residuo se disolvió en agua de intercambio iónico, y la disolución acuosa resultante se extrajo repetidamente usando tolueno. Después, la disolución acuosa se mezcló por adición de cloroformo, se separó y la fase de cloroformo obtenida se extrajo repetidamente usando agua de intercambio iónico y la fase de cloroformo se desolvató, para obtener el cristal blanco 5. Se disolvieron 7,0 g de cristal blanco 5 y 1,1 g de tiourea en 150 ml de etanol y la mezcla se calentó a reflujo durante aproximadamente 16 h. Se separó por destilación el etanol de la disolución y después se secó para obtener el cristal blanco 6. Se disolvieron 3,0 g del cristal blanco 6 en 75 ml de agua de intercambio iónico completamente desaireada, y se le añadieron gota a gota 17 ml de disolución acuosa de hidróxido sódico al 1,6% en una atmósfera de nitrógeno. Después la mezcla se agitó en atmósfera de nitrógeno a 60°C durante 2 h y se enfrió. Se le añadieron 8 ml de una disolución acuosa de HBr al 5,6%. Se le añadieron 30 ml de cloroformo, se mezcló bien, y después se separaron la fase acuosa y la fase de cloroformo. La fase de cloroformo se desolvató para obtener el cristal blanco 7. Cuando el cristal blanco 7 se analizó por mediciones de RMN de ¹H y LC-MS, se confirmó que tenía una estructura de la fórmula 7.

55

Fórmula 7



5 (2) Preparación del catalizador de resina de intercambio iónico modificada con (5-mercaptopentil)trifenilfosfonio

Se agitaron energéticamente 3 g de Amberlyst 31 completamente lavada y secada, en 60 ml de agua de intercambio iónico. Se le añadieron lentamente gota a gota 55 ml de bromuro de (5-mercaptopentil)trifenilfosfonio 0,042 mol/l - disolución acuosa, que se prepara usando el cristal blanco 7 obtenido en el apartado (1). Después de la adición gota a gota, la mezcla posteriormente se agitó durante 5 h, y después se sometió repetidamente a una filtración y lavado con agua de intercambio iónico. Después, el producto resultante se secó a vacío a 80°C al menos 10 h para obtener el catalizador 3. La cantidad de ácido del catalizador en un estado seco era 3,43 miliequivalentes/g.

15 (3) Reacción de síntesis de bisfenol A

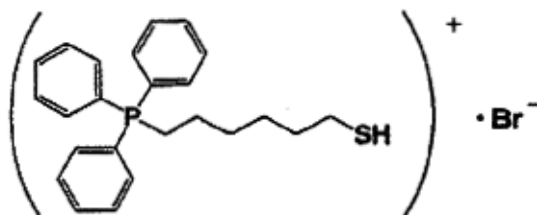
En un reactor de 70 ml resistente a la presión, se cargaron 0,35 g de catalizador 3 preparado en el apartado (2), 6,63 g de fenol y 0,37 g de acetona, y el reactor se presurizó con nitrógeno gaseoso a una presión manométrica de 0,5 MPa, y después la reacción se llevó a cabo con calentamiento y agitación a 75°C durante 2 h. Después, el producto resultante se enfrió a temperatura ambiente. Después de descargar la presión, se sacó la disolución de la reacción y se cuantificó analíticamente por un procedimiento de cromatografía líquida. Como resultado, la conversión de la acetona era 94,9% y la selectividad del pp'-bisfenol A era 94,0%.

Ejemplo 4

25 (1) Síntesis de bromuro de (6-mercaptohexil)trifenilfosfonio

Se disolvieron 23,4 g de 1,6-dibromohexano y 25,0 g de trifetilfosfina en 35 ml de tolueno, y la mezcla se agitó a aproximadamente 60°C durante 18 h. Después, se separó el tolueno sobrenadante, el residuo se disolvió en agua de intercambio iónico, y la disolución acuosa resultante se extrajo repetidamente usando tolueno. Después, la disolución acuosa se mezcló por adición de cloroformo, se separó y la fase de cloroformo obtenida se extrajo repetidamente usando agua de intercambio iónico y la fase de cloroformo se desolvató, para obtener el cristal blanco 8. Se disolvieron 7,2 g de cristal blanco 8 y 1,1 g de tiourea en 150 ml de etanol y la mezcla se calentó a reflujo durante aproximadamente 16 h. Se separó por destilación el etanol de la disolución y después se secó para obtener el cristal blanco 9. Se disolvieron 3,1 g del cristal blanco 9 en 75 ml de agua de intercambio iónico completamente desaireada, y se le añadieron gota a gota 17 ml de disolución acuosa de hidróxido sódico al 1,6% en una atmósfera de nitrógeno. Después la mezcla se agitó en atmósfera de nitrógeno a 60°C durante 2 h y se enfrió. Se le añadieron 8 ml de una disolución acuosa de HBr al 5,6%. Se le añadieron 30 ml de cloroformo, se mezcló bien, y después se separaron la fase acuosa y la fase de cloroformo. La fase de cloroformo se desolvató para obtener el cristal blanco 10. Cuando el cristal blanco 10 se analizó por mediciones de RMN de ¹H y LC-MS, se confirmó que tenía la estructura de la fórmula 8.

Fórmula 8



45 (2) Preparación de catalizador de resina de intercambio iónico modificada con (6-mercaptohexil)trifenilfosfonio

Se agitaron energéticamente 3 g de Amberlyst 31 completamente lavada y secada, en 60 ml de agua de intercambio iónico. Se le añadieron lentamente gota a gota 55 ml de bromuro de (6-mercaptohexil)trifenilfosfonio 0,042 mol/l -

disolución acuosa, que se prepara usando el cristal blanco 10 obtenido en el apartado (1). Después de la adición gota a gota, la mezcla posteriormente se agitó durante 5 h, y después se sometió repetidamente a una filtración y lavado con agua de intercambio iónico. Después, el producto resultante se secó a vacío a 80°C durante al menos 10 h para obtener el catalizador 4. La cantidad de ácido del catalizador en un estado seco era 3,41 miliequivalentes/g.

5

(3) Reacción de síntesis de bisfenol A

En un reactor de 70 ml resistente a la presión, se cargaron 0,35 g de catalizador 4 preparado en el apartado (2), 6,63 g de fenol y 0,37 g de acetona, y el reactor se presurizó con nitrógeno gaseoso a una presión manométrica de 0,5 MPa, y después la reacción se llevó a cabo con calentamiento y agitación a 75°C durante 2 h. Después, el producto resultante se enfrió a temperatura ambiente. Después de descargar la presión, se sacó la disolución de la reacción y se cuantificó analíticamente por un procedimiento de cromatografía líquida. Como resultado, la conversión de la acetona era 95,1% y la selectividad del pp'-bisfenol A era 94,1%.

10

15 Ejemplo 5

(1) Síntesis de bromuro de (4-mercaptobutil)difenil(p-tolil)fosfonio

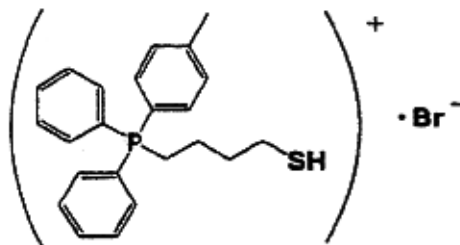
Se disolvieron 15,3 g de 1,4-dibromobutano y 19,2 g de difenil(p-tolil)fosfina en 40 ml de tolueno, y la mezcla se agitó en una atmósfera de nitrógeno a aproximadamente 70°C durante 16 h. La disolución resultante se enfrió, se filtró y el sólido así obtenido se lavó con tolueno y se secó para obtener el cristal blanco 11. Se disolvieron 10 g de cristal blanco 11 y 1,55 g de tiourea en 250 ml de etanol y la mezcla se calentó a reflujo durante aproximadamente 16 h. Se separó por destilación el etanol de la disolución y el sólido así obtenido se lavó con etanol y se secó para obtener el cristal blanco 12. Se disolvieron 6,0 g del cristal blanco 12 en 140 ml de agua de intercambio iónico completamente desaireada, y se le añadieron gota a gota 31 ml de disolución acuosa de hidróxido sódico al 1,6% en una atmósfera de nitrógeno. Después, la mezcla se agitó en atmósfera de nitrógeno a 60°C durante 2 h y se enfrió. Se le añadieron 13 ml de una disolución acuosa de HBr al 5,6%. Se le añadieron 70 ml de cloroformo, se mezcló bien, y después se separaron la fase acuosa y la fase de cloroformo. La fase de cloroformo se desolvató para obtener el cristal blanco 13. Cuando el cristal blanco 13 se analizó por mediciones de RMN de ^1H y LC-MS, se confirmó que tenía la estructura de la fórmula 9.

20

25

30

Fórmula 9



35

(2) Preparación del catalizador de resina de intercambio iónico modificada con (4-mercaptobutil)difenil(p-tolil)fosfonio

Se agitaron energéticamente 3 g de Amberlyst 31 completamente lavada y secada, en 60 ml de agua de intercambio iónico. Se le añadieron lentamente gota a gota 196 ml de bromuro de (4-mercaptobutil)difenil(p-tolil)fosfonio 0,0116 mol/l - disolución acuosa, que se prepara usando el cristal blanco 13 obtenido en el apartado (1). Después de la adición gota a gota, la mezcla posteriormente se agitó durante 5 h, y después se sometió repetidamente a una filtración y lavado con agua de intercambio iónico. Después, el producto resultante se secó a vacío a 80°C durante al menos 10 h para obtener el catalizador 5. La cantidad de ácido del catalizador en un estado seco era 3,43 miliequivalentes/g.

40

45

(3) Reacción de síntesis de bisfenol A

En un reactor de 70 ml resistente a la presión, se cargaron 0,35 g de catalizador 5 preparado en el apartado (2), 6,63 g de fenol y 0,37 g de acetona, y el reactor se presurizó con nitrógeno gaseoso a una presión manométrica de 0,5 MPa, y después la reacción se llevó a cabo con calentamiento y agitación a 75°C durante 2 h. Después, el producto resultante se enfrió a temperatura ambiente. Después de descargar la presión, se sacó la disolución de la reacción y se cuantificó analíticamente por un procedimiento de cromatografía líquida. Como resultado, la conversión de la acetona era 93,3% y la selectividad del pp'-bisfenol A era 93,8%.

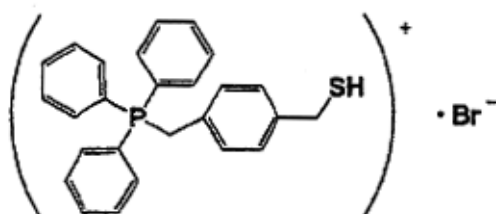
50

55

Ejemplo 6**(1) Síntesis de bromuro de (4-mercaptometilbencil)trifenilfosfonio**

5 Se disolvieron 6,3 g de 1,4-bis(bromometil)benceno y 6,5 g de trifenilfosfina en 60 ml de tolueno, y la mezcla se agitó en atmósfera de nitrógeno a aproximadamente 60°C durante 3 h. La disolución resultante se enfrió, se filtró y el sólido así obtenido se lavó con tolueno y se secó para obtener el cristal blanco 14. Se disolvieron 10 g de cristal blanco 14 y 1,5 g de tiourea en 100 ml de etanol y la mezcla se calentó a reflujo durante aproximadamente 2 h. Se separó por destilación el etanol de la disolución y el sólido así obtenido se secó para obtener el cristal blanco 15. Se disolvieron 11,0 g del cristal blanco 15 en 300 ml de agua de intercambio iónico completamente desaireada, y se le añadieron gota a gota 15 ml de disolución acuosa de hidróxido sódico al 5,4% en una atmósfera de nitrógeno. Después la mezcla se agitó en atmósfera de nitrógeno a 60°C durante 3 h y se enfrió. Se le añadieron 7,8 ml de una disolución acuosa de HBr al 5,3%. Después de agitar durante varios minutos, la mezcla se dejó sedimentar, se retiró la fase acuosa y se enfrió y se dejó como estaba durante otras 16 h para que sedimentara. El producto resultante se filtró y el sólido así obtenido se lavó con agua fría y se secó para obtener el cristal blanco 16. Cuando el cristal blanco 16 se analizó por mediciones de RMN de ¹H y LC-MS, se confirmó que tenía una estructura de la fórmula 10.

Fórmula 10



20

(2) Preparación del catalizador de resina de intercambio iónico modificada con (4-mercaptometilbencil)trifenilfosfonio

25 Se agitaron energéticamente 3 g de Amberlyst 31 completamente lavada y secada, en 60 ml de disolución acuosa de acetonitrilo al 25%. Se le añadieron lentamente gota a gota 120 ml de bromuro de (4-mercaptometilbencil)trifenilfosfonio 0,0188 mol/l - disolución acuosa de acetonitrilo al 25%, que se prepara usando el cristal blanco 16 obtenido en el apartado (1). Después de la adición gota a gota, la mezcla posteriormente se agitó durante 5 h, y después se sometió repetidamente a una filtración y lavado con agua de intercambio iónico. Después, el producto resultante se secó a vacío a 80°C durante al menos 10 h para obtener el catalizador 6. La cantidad de ácido del catalizador en un estado seco era 3,40 miliequivalentes/g.

30

(3) Reacción de síntesis de bisfenol A

35 En un reactor de 70 ml resistente a la presión, se cargaron 0,35 g de catalizador 6 preparado en el apartado (2), 6,63 g de fenol y 0,37 g de acetona, y el reactor se presurizó con nitrógeno gaseoso a una presión manométrica de 0,5 MPa, y después la reacción se llevó a cabo con calentamiento y agitación a 75°C durante 2 h. Después, el producto resultante se enfrió a temperatura ambiente. Después de descargar la presión, se sacó la disolución de la reacción y se cuantificó analíticamente por un procedimiento de cromatografía líquida. Como resultado, la conversión de la acetona era 93,9% y la selectividad del pp'-bisfenol A era 94,0%.

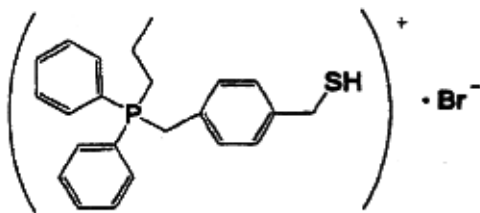
40

Ejemplo 7**(1) Síntesis de bromuro de (4-mercaptometilbencil)difenilpropilfosfonio**

45 Se disolvieron 6,3 g de 1,4-bis(bromometil)benceno y 5,4 g de difenilpropilfosfina en 60 ml de tolueno, y la mezcla se agitó en atmósfera de nitrógeno a aproximadamente 60°C durante 5 h. La disolución resultante se enfrió, se filtró y el sólido así obtenido se lavó con tolueno y se secó para obtener el cristal blanco 17. Se disolvieron 10 g de cristal blanco 17 y 1,53 g de tiourea en 100 ml de etanol y la mezcla se calentó a reflujo durante aproximadamente 3 h. Se separó por destilación el etanol de la disolución y el sólido así obtenido se secó para obtener el cristal blanco 18. Se disolvieron 11,0 g del cristal blanco 18 en 300 ml de agua de intercambio iónico completamente desaireada, y se le añadieron gota a gota 15 ml de disolución acuosa de hidróxido sódico al 5,4% en una atmósfera de nitrógeno. Después la mezcla se agitó en atmósfera de nitrógeno a 60°C durante 3 h y se enfrió. Se le añadieron 7,8 ml de una disolución acuosa de HBr al 5,3%. Después de agitar durante varios minutos, la mezcla se dejó sedimentar, se retiró la fase acuosa y se enfrió y se dejó como estaba durante otras 16 h para que sedimentara. El producto resultante se filtró y el sólido así obtenido se lavó con agua fría y se secó para obtener el cristal blanco 19. Cuando el cristal blanco 19 se analizó por mediciones de RMN de ¹H y LC-MS, se confirmó que tenía la estructura de la fórmula 11.

55

Fórmula 11



- 5 (2) Preparación de catalizador de resina de intercambio iónico modificada con (4-mercaptometilbencil)difenilpropilfosfonio

10 Se agitaron energéticamente 3 g de Amberlyst 31 completamente lavada y secada, en 60 ml de disolución acuosa de acetonitrilo al 25%. Se le añadieron lentamente gota a gota 120 ml de bromuro de (4-mercaptometilbencil)difenilpropilfosfonio 0,0188 mol/l - disolución acuosa de acetonitrilo al 25%, que se prepara usando el cristal blanco 19 obtenido en el apartado (1). Después de la adición gota a gota, la mezcla posteriormente se agitó durante 5 h, y después se sometió repetidamente a una filtración y lavado con agua de intercambio iónico. Después, el producto resultante se secó a vacío a 80°C durante al menos 10 h para obtener el catalizador 7. La cantidad de ácido del catalizador en un estado seco era 3,43 miliequivalentes/g.

- 15 (3) Reacción de síntesis de bisfenol A

20 En un reactor de 70 ml resistente a la presión, se cargaron 0,35 g de catalizador 7 preparado en el apartado (2), 6,63 g de fenol y 0,37 g de acetona, y el reactor se presurizó con nitrógeno gaseoso a una presión manométrica de 0,5 MPa, y después la reacción se llevó a cabo con calentamiento y agitación a 75°C durante 2 h. Después, el producto resultante se enfrió a temperatura ambiente. Después de descargar la presión, se sacó la disolución de la reacción y se cuantificó analíticamente por un procedimiento de cromatografía líquida. Como resultado, la conversión de la acetona era 94,8% y la selectividad del pp'-bisfenol A era 94,1%.

25 Ejemplo comparativo 1

30 Mientras se agitaban 3 g de Amberlyst 31 completamente lavada y secada, en 60 ml de agua de intercambio iónico, se le añadieron lentamente gota a gota 30 ml de disolución acuosa del hidrocloreto de aminoetanotiol 0,077 mol/l. Después de la adición gota a gota, la mezcla posteriormente se agitó durante 5 h y después se sometió repetidamente a una filtración y lavado con agua de intercambio iónico. Después, el producto resultante se secó a vacío a 80°C durante al menos 10 h para obtener el catalizador de referencia 2. La cantidad de ácido del catalizador en un estado seco era 4,14 miliequivalentes/g.

35 En un reactor de 70 ml resistente a la presión, se cargaron 0,35 g del catalizador de referencia 2, 6,63 g de fenol y 0,37 g de acetona, y el reactor se presurizó con nitrógeno gaseoso a una presión manométrica de 0,5 MPa, y después la reacción se llevó a cabo con calentamiento y agitación a 75°C durante 2 h. Después, el producto resultante se enfrió a temperatura ambiente. Después de descargar la presión, se sacó la disolución de la reacción y se cuantificó analíticamente por un procedimiento de cromatografía líquida. Como resultado, la conversión de la acetona era 84,9% y la selectividad del pp'-bisfenol A era 91,5%.

40 Ejemplo comparativo 2

45 Mientras se agitaban 3 g de Amberlyst 31 completamente lavada y secada, en 60 ml de agua de intercambio iónico, se le añadieron lentamente gota a gota 30 ml de disolución acuosa del hidrocloreto de 4-piridinaetanotiol 0,077 mol/l. Después de la adición gota a gota, la mezcla posteriormente se agitó durante 5 h y después se sometió repetidamente a una filtración y lavado con agua de intercambio iónico. Después, el producto resultante se secó a vacío a 80°C durante al menos 10 h para obtener el catalizador de referencia 3. La cantidad de ácido del catalizador en un estado seco era 3,94 miliequivalentes/g.

50 En un reactor de 70 ml resistente a la presión, se cargaron 0,35 g del catalizador de referencia 3, 6,63 g de fenol y 0,37 g de acetona, y el reactor se presurizó con nitrógeno gaseoso a una presión manométrica de 0,5 MPa, y después la reacción se llevó a cabo con calentamiento y agitación a 75°C durante 2 h. Después, el producto resultante se enfrió a temperatura ambiente. Después de descargar la presión, se sacó la disolución de la reacción y se cuantificó analíticamente por un procedimiento de cromatografía líquida. Como resultado, la conversión de la acetona era 94,0% y la selectividad del pp'-bisfenol A era 91,6%.

55

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

De acuerdo con la presente invención, se pueden producir bisfenoles con buen rendimiento y selectividad, y producir bisfenoles con notablemente excelentes seguridad, procedimiento y coste.

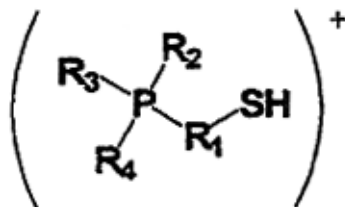
5

REIVINDICACIONES

1. Una resina de intercambio iónico modificada, en la que al menos un compuesto seleccionado de (A) y (B) mostrados a continuación, se une iónicamente con un grupo funcional ácido de una resina de intercambio iónico ácida,

(A) Compuesto representado por la fórmula 1:

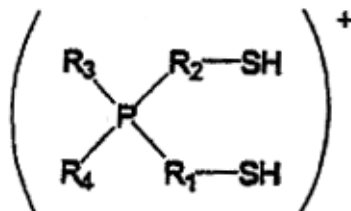
Fórmula 1



(en la que P es un átomo de fósforo; S es un átomo de azufre; H es un átomo de hidrógeno; R1 es un grupo alquileo o alquenileo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que puede tener un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, o un grupo hidroxilo como sustituyente, y en el que un átomo de carbono se puede sustituir por un átomo de silicio, y un resto del mismo puede tener un grupo fenileno; y cada uno de R2, R3 y R4 es independientemente (1) un grupo alquilo o alquenilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono que puede tener un grupo hidroxilo o un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono como sustituyente, (2) un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, o (3) un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, y uno cualquiera de R2, R3 y R4 puede ser hidrógeno); y

(B) Compuesto representado por la fórmula 2:

Fórmula 2

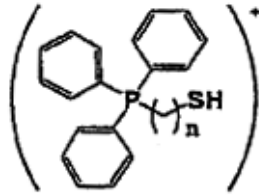


(en la que P es un átomo de fósforo; S es un átomo de azufre; H es un átomo de hidrógeno; R1 y R2 es cada uno un grupo alquileo o alquenileo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que puede tener un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, o un grupo hidroxilo como sustituyente, y en el que un carbono se puede sustituir por un átomo de silicio y un resto del mismo puede tener un grupo fenileno; y cada uno de R3 y R4 es independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, y uno cualquiera de ellos puede ser hidrógeno).

2. La resina de intercambio iónico ácida modificada de acuerdo con la reivindicación 1, en la que en el compuesto representado por la fórmula 1 anterior, R1 es un grupo alquileo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que puede tener un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, o un grupo hidroxilo como sustituyente, y un resto del mismo puede tener un grupo fenileno; y cada uno de R2, R3 y R4 es independientemente (1) un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que puede tener un grupo hidroxilo o un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono como sustituyente, (2) un grupo arilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, y uno cualquiera de R2, R3 y R4 puede ser hidrógeno.

3. La resina de intercambio iónico ácida modificada de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el compuesto representado por la fórmula 1 anterior, es al menos un compuesto representado por la siguiente fórmula 3:

Fórmula 3



- 5 (en la que P es un átomo de fósforo; S es un átomo de azufre; H es un átomo de hidrógeno; y n es un número entero de 1 a 4).
4. La resina de intercambio iónico ácida modificada de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que el compuesto se une iónicamente a 0,1 a 50% en moles de los grupos funcionales ácido totales existentes en la resina de intercambio iónico ácida.
- 10
5. La resina de intercambio iónico ácida modificada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la resina de intercambio iónico ácida se obtiene introduciendo un grupo sulfona en un polímero de estireno y/o un copolímero de estireno-divinilbenceno.
- 15
6. Un catalizador para producir bisfenoles formado con la resina de intercambio iónico ácida de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
7. Un procedimiento para producir bisfenoles que comprende hacer reaccionar un compuesto fenólico con cetonas y/o aldehídos usando la resina de intercambio iónico ácida modificada de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 como un catalizador.
- 20
8. El procedimiento para producir bisfenoles de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el compuesto fenólico es fenol y la cetona es acetona.