

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 462**

51 Int. Cl.:

**C07C 39/16** (2006.01)

**C07C 37/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.01.2002 PCT/FR2002/00042**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.08.2002 WO02059069**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.01.2002 E 02710951 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016 EP 1353891**

54 Título: **Procedimiento de fabricación del bisfenol A**

30 Prioridad:

**23.01.2001 FR 0100882**

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

**15.02.2017**

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)  
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES  
92700 COLOMBES, FR**

72 Inventor/es:

**COMMARIEU, ANNIE**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 601 462 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).

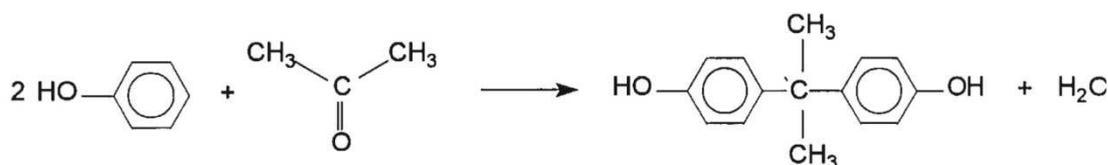
## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación del bisfenol A

La presente invención se refiere al campo de los bisfenoles y más particularmente tiene como objetivo la fabricación del bisfenol A (4,4'-isopropilidendifenol).

5 El bisfenol A es el bisfenol más utilizado industrialmente. Se producen más de un millón de toneladas, y se emplea principalmente como intermedio en la fabricación de materias plásticas, principalmente policarbonatos, resinas epoxi y poliésteres.

10 El bisfenol A es un producto conocido desde hace mucho tiempo y la bibliografía relativa a su síntesis es abundante (véase por ejemplo Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, vol. A 19, pp. 350-351). Industrialmente, el bisfenol A se obtiene generalmente por condensación de un mol de acetona con 2 moles de fenol según la reacción:



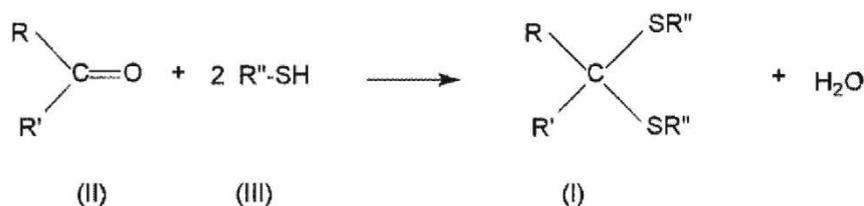
15 Esta reacción se efectúa generalmente en presencia de un catalizador ácido fuerte (HCl o una resina sulfónica) y de un co-catalizador de mercaptano tal como el metilmercaptano (MM) o el ácido 3-mercaptopropiónico. En ausencia de catalizador de mercaptano, la reacción es posible, pero es más lenta y menos selectiva, formándose entonces el isómero 2,4' más fácilmente.

20 La figura 1 anexa representa un esquema de principio de un procedimiento industrial clásico de fabricación del bisfenol A. Este procedimiento comprende esencialmente una zona de reacción alimentada con acetona, fenol, ácido fuerte y mercaptano (fresco y reciclado) y una zona de cristalización del bisfenol A con medios para la separación de los compuestos ligeros y de los pesados y para el reciclado del mercaptano (MM).

En dicho procedimiento, no se puede reciclar la totalidad del mercaptano y es necesario introducir un complemento de mercaptano fresco, complemento que puede llegar al 99% de la cantidad total necesaria.

25 Desgraciadamente, debido a su alta toxicidad, las entregas de metilmercaptano plantean tales problemas de seguridad que los fabricantes de bisfenol A que utilizan metilmercaptano como co-catalizador están buscando soluciones que reemplacen al metilmercaptano. Así, se ha propuesto en la patente US 4517387 reemplazar la alimentación con metilmercaptano por una inyección directa de metilmercaptano de sodio (SMM) en la reacción de síntesis del bisfenol A. Este modo operatorio parece difícilmente utilizable a escala industrial ya que puede generar un depósito de sales de sodio en el reactor. Otra solución que se considera consistiría en producir, en una  
30 instalación específica del sitio del usuario, el metilmercaptano a partir de SMM antes de inyectarlo en el reactor de síntesis de bisfenol A. Sin embargo, la aplicación de esta solución es relativamente tediosa ya que necesita la instalación de un reactor suplementario para neutralizar el SMM mediante un ácido fuerte y genera efluentes acuosos salinos malolientes.

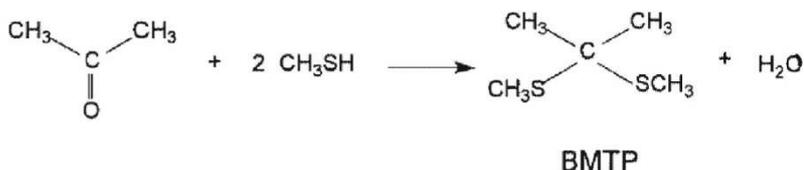
35 Se ha encontrado ahora que se puede resolver el problema reemplazando el metilmercaptano por un ditioéter de fórmula general (I), obteniéndose este producto por condensación de una molécula de un derivado carbonilado (II) con dos moléculas de un mercaptano (III):



40 Sintetizados *ex situ* en el sitio de producción del mercaptano, los ditioéteres son productos fáciles de manipular. Líquidos a temperaturas generalmente 15 utilizadas para la síntesis del bisfenol A (25-180°C), los *ditioéteres* líquidos

se pueden introducir directamente en el reactor de síntesis del bisfenol A por medio de una bomba dosificadora; su empleo no necesita por lo tanto ninguna modificación sustancial de la instalación existente de fabricación del bisfenol A. Además, al contrario que el SMM, los ditioéteres presentan la ventaja de no generar efluentes alcalinos malolientes.

- 5 La invención tiene por lo tanto como objetivo un procedimiento continuo de fabricación del bisfenol A por reacción del fenol y de la acetona en presencia de un catalizador ácido fuerte y de un co-catalizador, caracterizado por que se utiliza como co-catalizador un ditioéter que es el 2,2-bis(metiltio)propano (todavía denominado 3,3-dimetil-2,4-ditiapentano y en adelante designado con la abreviatura BMTP) que es el producto de condensación de una molécula de acetona con dos moléculas de metilmercaptano):



10

Este ditioéter presenta las siguientes características:

	BMTP
Temperatura de cristalización	-18°C
Temperatura de ebullición	155°C

- 15 Se puede considerar que el BMTP es un equivalente del metilmercaptano. Por lo tanto, se puede utilizar en una instalación existente de fabricación del bisfenol A en las mismas condiciones que el metilmercaptano, trabajando a isoconcentración de azufre en la mezcla de reacción. Sabiendo que un mol de tioéter corresponde a 2 moles de metilmercaptano, 1 kg de BMTP equivale, en actividad, a 0,7 kg de metilmercaptano.

- 20 Dado que, en un procedimiento industrial clásico de fabricación del bisfenol A, la concentración de metilmercaptano de la mezcla de reacción está comprendida entre 1 y 100% molar con respecto al catalizador ácido fuerte (resina sulfónica, ácido clorhídrico o ácido sulfúrico), la cantidad de ditioéter que se va a utilizar estará comprendida entre 0,5 y 50% molar con respecto al catalizador ácido fuerte, preferentemente entre 2,5 y 25%.

- 25 Los ditioéteres utilizados se pueden sintetizar por cualquier medio conocido, pero pueden serlo ventajosamente inyectando el mercaptano (III) en el derivado carbonilado (II) a temperatura ambiente en presencia de un catalizador ácido fuerte tal como el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico o un sólido ácido como una resina sulfónica (por ejemplo la resina Amberlyst®15) o una zeolita, eliminando luego en evaporador rotativo o mediante destilación el derivado carbonilado eventualmente en exceso y el agua producida. La mezcla de reacción al fin de la síntesis está compuesta esencialmente de ditioéter, agua y derivado carbonilado que no ha reaccionado. También se puede inyectar tal cual (es decir el ditioéter en mezcla con agua y el derivado carbonilado) en el procedimiento del bisfenol A (sobre todo cuando el ditioéter es el BMTP ya que todos los componentes de la mezcla están presentes en el medio de reacción).

- 30 En el procedimiento según la invención, la síntesis del bisfenol A se efectúa exactamente en las mismas condiciones operatorias que las utilizadas cuando el co-catalizador es el metilmercaptano, es decir:

- relación molar fenol/acetona: 1 a 50, preferentemente 5 a 20,
- 35 - temperatura: 25-180°C, preferentemente de 40 a 160°C,
- presión: 0,5-20 bares, preferentemente de 1 a 10 bares,
- tiempo de contacto: 5-180 minutos, preferentemente 10 a 120 minutos.

- 40 Dado que en el transcurso de la reacción el BMTP genera metilmercaptano, se puede utilizar sin ninguna modificación el tren de separación habitual para recoger los efluentes gaseosos, y luego reciclar o neutralizar mediante sosa.

Tal como se ha indicado anteriormente, la sustitución del metilmercaptano por BMTP no necesita modificaciones sustanciales de la instalación existente de fabricación del bisfenol A, siendo la única modificación, tal como se muestra en la figura 2 anexa, una entrada de BMTP líquido en lugar de una entrada de metilmercaptano.

5 Según un modo particular de la realización del procedimiento según la invención, se puede reemplazar la inyección de BMTP puro por la de una mezcla de BMTP, acetona y agua tal como, por ejemplo, el resultante de la síntesis *ex-situ* del BMTP por reacción de metilmercaptano con un exceso de acetona. Basta considerar la acetona presente en esta mezcla para regular la alimentación del reactor de acetona fresca. La mezcla BMTP-acetona-agua también es bien fácil de transportar como el BMTP puro y se evita así la operación de purificación del BMTP.

10 Además, la inyección de BMTM puro se puede reemplazar por la de una mezcla de BMTM, formol y agua tal como la resultante de la síntesis *ex-situ* del BMTM por reacción de metilmercaptano con un exceso de formol.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento continuo de fabricación del bisfenol A por reacción del fenol y de la acetona en presencia de un catalizador ácido fuerte y de un co-catalizador, caracterizado por que se utiliza como un co-catalizador ditioéter que es el 2,2-bis(metiltio)propano.
- 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se utiliza 2,2-bis(metiltio)propano puro.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se utiliza una mezcla de 2,2-bis(metiltio)propano, acetona y agua.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la mezcla es la que resulta de la síntesis *ex-situ* del 2,2-bis(metiltio)propano por reacción del metilmercaptano con acetona.
- 10 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la cantidad de ditioéter utilizada está comprendida entre 0,5 y 50% molar con respecto al catalizador ácido fuerte, preferentemente entre 2,5 y 25%.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se opera a una temperatura comprendida entre 25 y 180°C, preferentemente entre 40 y 160°C.
- 15 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que se trabaja a una presión comprendida entre 0,5 y 20 bares, preferentemente entre 1 y 10 bares,
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el tiempo de contacto está comprendido entre 5 y 180 minutos, preferentemente entre 10 y 120 minutos.

Fig. 1

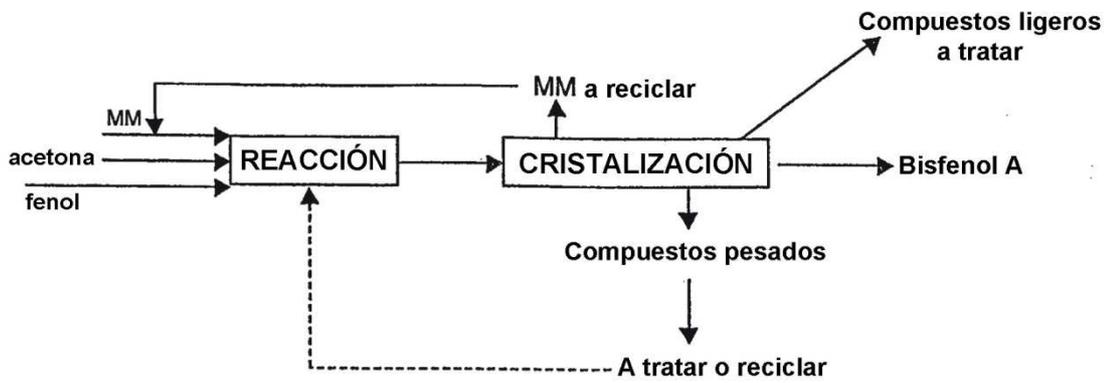


Fig. 2

