



259426

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ETERES ALQUENILICOS DE ALQUENILFENOLES", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de éteres alquenílicos de alquenilfenoles.

5. Por la Memoria de Patente franceso Nº 1173530 y la Memoria de Patente belga Nº 562052 son conocidos compuestos poliepoxídicos derivados de fenoles, cuyo núcleo fenólico está substituído por a lo menos un grupo epoxialkilo, y cuyo grupo fenólico está eterificado con un alcohol que contiene grupos epoxídicos, como por ejemplo el compuesto
10. 1-epoxipropoxi-2-epoxipropilbenceno, o el compuesto 1-epoxi-



259426

- propoxi-2,6-diepoxipropilbenceno. Tales compuestos polepoxi-
cos presentan una viscosidad más baja que otras epoxirresinas
conocidas, especialmente los éteres poliglicídicos de poli- o
bien difenoles. Pueden ser convertidos, por endurecimiento
5. con los conocidos medios endurecedores para epoxirresinas,
como anhídridos policarboxílicos, aminas, etc. en resinas in-
solubles e infusibles que se distinguen por dureza, solidez
al calor, solidez al agua y a disolventes, particularmente
elevadas. Según el procedimiento de la Memoria de Patente
10. francesa Nº 1173530 estos compuestos poliepoxídicos son pre-
parados, transformando primero un mono- o polialkilfenol,
como 2-alilfenol, o 2,6-dialilfenol, de modo conocido mediante
transposición con una epihalógenhidrina, o diclorhidrina, en
presencia de álcali en el éter glicídico respectivo, y
15. transformando entonces el grupo alquileo en posición nuclear
por tratamiento con medios epoxidantes, como ácido peracético,
en grupos epoxialkilo. Con estos procedimientos conocidos,
por lo tanto, ha de tener lugar la introducción de varios
grupos epoxídicos en dos fases separadas con arreglo a dife-
rentes métodos de epoxidación, lo cual significa un encareci-
miento notable, y para muchas finalidades de aplicación
20. prohibitivo, frente a la preparación conocida de epoxirresi-
nas por transposiciones de di- o polifenoles con epihalógen-
hidrinas, o diclorhidrinas en una única fase de procedimiento.
25. Según el procedimiento de la Memoria de Patente bel-
ga Nº 562052, un fenol primero, es eterificado con un halo-
genuro, de alqueno, como cloruro de alilo, cloruro de
metalilo, o cloruro de crotilo, el éter obtenido es trans-
puesto por calentamiento en el orto- y/o para-alquenilfe-
nol y, entonces es producido por transposición con un mol
- 30.



259426

5. ulterior del alquenilhalogenuro el éter alquenílico del alquenilfenol. Por tratamiento con medios epoxidantes entonces es obtenido un compuesto poliepoxídico. Este procedimiento conocido tiene la desventaja evidente de que resultan necesarias no menos que tres operaciones sucesivas para la preparación de los éteres alquenílicos epoxidables de alquenilfenoles.

10. Además es conocido por la Memoria de Patente estadounidense Nº 2831821, preparar mezclas de alquenilfenoles mediante transposición de fenoles con a lo sumo un exceso molar reducido de dienos conjugados, como butadieno, en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts o ácidos de Lewix, especialmente ácido sulfúrico y/o ácido fosfórico. Con este procedimiento conocido están contenidos en el producto final menos que 5% de éter fenólico, el resto de un
15. por lo menos 95% consiste en compuestos con grupos fenólicos libres.

20. Ahora bien, se ha encontrado en extremo sorprendentemente, que se llega en rendimiento elevado, a veces casi cuantitativo, en una operación, directamente a los éteres alquenílicos de los alquenilfenoles, haciendo reaccionar con fenoles dienos conjugados, particularmente butadieno en exceso grande, es decir por lo menos 2 moles de dieno por 1 mol de fenol, y utilizando como catalizador ácidos alcansulfónicos, tetracloruro de estaño, o particularmente, trifluoruro
25. de boro, o bien sus complejos.

30. Los éteres alquenílicos de alquenilfenoles, obtenidos de este modo, entonces pueden ser transformados, de manera conocida, mediante tratamiento con medios epoxidantes, en los compuestos poliepoxídicos correspondientes.



259426

Se ha transpuesto fenol, por ejemplo con el exceso cuatro a ocho veces molar en butadieno, en presencia de eterato de fluroruro de boro, comprobando de manera del todo sorprendente que en el producto reaccional, en contraposición al

5. procedimiento descrito en la Memoria de Patente estadounidense Nº 2831821, ya no se pueden comprobar prácticamente ningunos productos secundarios fenólicos. Toda la masa reaccional es insoluble en álcali, pudiendo ser epoxidada directamente, despues de la eliminación del catalizador. Con este procedimiento, por lo tanto, no deben ser transformados los alquenilfenoles como en el procedimiento según la patente francesa
10. Nº 1173530, primero, mediante condensación alcalina con la epiclorhidrina relativamente cara en los éteres epoxialkílicos, antes de que se epoxiden los grupos alquenilo enlazados al núcleo, sino que basta con una única reacción de epoxidación y, además se ahorra la epihalógenhidrina, o bien
15. la dihalogenhidrina y el álcali. De esta forma actualmente resultan accesibles los éteres epoxialkílicos de epoxialkilfenoles que, como ha sido mencionado antes, presentan frente a otras epoxirresinas deseadas propiedades superiores, por vez
20. primera, directamente de modo cómodo, a base de materiales de partida tan baratos como fenol y butadieno.

- Objeto de la presente invención, por consiguiente, es un procedimiento para la preparación de éteres alquenílicos de alquenilfenoles, caracterizado porque se transpone
25. fenol con dienos conjugados en presencia de ácidos alcanulfónicos, tetracloruro de estaño, o particularmente trifluoruro de boro, o bien sus complejos, preferentemente a una temperatura de entre 0° hasta +30°C, y haciendo reaccionar al
30. efecto por 1 mol del fenol, por lo menos 2 moles de dieno.



259426

Los éteres alquénlicos de alquénilfenoles, eventualmente, pueden ser transformados mediante tratamiento con medios epoxidantes en los compuestos poliepoxídicos correspondientes que contienen por lo menos un grupo epoxialkilo y, además, por lo menos un grupo epoxialcoxi enlazado a un núcleo aromático.

5.

Como fenoles que pueden servir de sustancias de partida en el procedimiento según la invención, se menciona:

10.

o-, m-, y p-cresol, 2,3-xilenol, 2,5-xilenol, 3,4-xilenol, guayacol, alfa-naftol, beta-naftol, pirocatequina, resorcina, butilo-terciario-catequina, hidroquinona, pirogalol, 1,4-dioxinaftalina, bis- $\sqrt{4}$ -oxifenil $\sqrt{7}$ -metano, bis- $\sqrt{4}$ -oxifenil $\sqrt{7}$ -metilfenilmetano, bis- $\sqrt{4}$ -oxifenil $\sqrt{7}$ -tolilmetano, 4,4'-dioxidifenilo, 2,2-bis- $\sqrt{4}$ -oxifenil $\sqrt{7}$ -propano, y particularmente el propio fenol. Como es natural, pueden ser utilizadas asimismo mezclas de fenol técnicas, como cresol bruto, o xilenoles brutos.

15.

Como dienos que pueden ser utilizados como sustancias de partida se cita 2-metilbutadieno-1,3 (isopreno), piperileno, 2-metilpentadieno-1,3, pentadieno-1,3, ciclopentadieno, metilciclopentadieno, hexadieno-1,3, 1-cloro-2-metilbutadieno-1,3, 2-cloro-butadieno y, particularmente butadieno-1,3.

20.

El dieno es aplicado en gran exceso molar con respecto al fenol, es decir se hace reaccionar por lo menos dos moles, preferiblemente 3 - 8 moles del dieno con cada vez 1 mol del fenol.

25.

La transposición del dieno con el fenol es llevada a cabo según la invención, preferentemente, ya sea en presencia del propio trifluoruro de boro, ya sea de trifluoruro de boro en forma de sus complejos, como catalizadores. Como compuestos

30.



250426

- que están capaces de formar complejos con BF_3 (trifluoruro de boro) se cita: agua, alcohol, cetonas, ácidos carboxílicos, anhídridos carboxílicos, aminas, amidas, sulfuros, éteres, etc. Un catalizador muy bien apropiado es por ejemplo el
5. compuesto de complejo a base de BF_3 (trifluoruro de boro) y éter dietílico. Además se puede utilizar, con éxito algo menos bueno, tetracloruro de estaño o ácidos alcansulfónicos como el ácido metansulfónico o el ácido etansulfónico como catalizadores.
10. La transposición del dieno con el fenol puede llevarse a cabo, ya sea de modo que la cantidad total del dieno es adicionada previamente, o bien de una vez al fenol, de manera que en la mezcla reaccional durante toda la duración de la reacción está presente el exceso necesario del dieno;
15. ya sea que se aplica por presión con el mismo resultado el dieno por porciones o continuamente. Se opera ventajosamente en una autoclave, y eso convenientemente en el intervalo de de temperatura entre 0°C y $+30^\circ\text{C}$. De esta manera son obtenidas en una primera fase mezclas de éteres alquenílicos de
20. alquenilfenoles; una porción principal de estas mezclas constituyen los éteres alquenílicos de los monoalquenilfenoles; las fracciones de punto de ebullición más alto contienen, aparte de ello, éteres alquenílicos de di- y trialquenilfenoles y, ante todo, éteres alquenílicos de polifenoles,
25. o bien de alquenilpolifenoles que se originan probablemente de modo secundario mediante alquenilación de 1 mol de fenol, o bien de éter fenólico, con 1 mol de éter alquenilfenólico, o bien fenólico. Así se originan en la transposición de
30. fenol y butadieno, según el procedimiento con arreglo a la invención, mezclas que contienen por ejemplo en cifras re-



25.9425

dondas 6-10 enlaces dobles por kilógramo, lo cual corresponde por término medio a alrededor de 2-3 enlaces dobles por mol de éter butenilfenol-butenílico. Según las condiciones operatorias, tales mezclas reaccionales contienen éteres butení-

5. licos del butenilfenol de peso molecular diferentemente alto. Particularmente, también están presentes, aparte de mayores cantidades, por ejemplo de 30-60% en éteres monobutenil-fenol-
10. -butenílicos, cuyos puntos de ebullición están situados más o menos entre 120 - 200°C con 1 mm de Hg y que probablemente están presentes en forma de los diferentes isómeros, siempre residuos que todavía no se pasan a estas condiciones de destilación, pero que no obstante igualmente están altamente insaturados y no presentan grupos fenólicos libres. Se supone que estos residuos consistan en substancias que contienen por
15. lo menos dos núcleos de butenilfenol, cuyos grupos fenólicos están eterificados con sendos radicales butenilo.

Las mezclas no disociadas de los éteres alquenílicos pueden ser epoxidadas directamente, o se puede descomponer, en caso deseado, las mezclas de los éteres alquenílicos,

20. primero, por ejemplo mediante destilación fraccionada en fracciones individuales que entonces son sometidas separadamente a la epoxidación. El proceder mencionado en último lugar en general ha de ser preferido, puesto que de esta manera son obtenidas epoxirresinas que con respecto a su aptitud para finalidades de aplicación específicas son diferenciadas entre sí de modo deseado.

25.

30. La epoxidación de los éteres alquenílicos puede llevarse a cabo según métodos conocidos, por ejemplo con ayuda de peróxido de hidrógeno, convenientemente en presencia de ácidos orgánicos, como ácido fórmico, o mediante peráci-



259426

- dos orgánicos, como ácido peracético, ácido perbenzoico, ácido permonoftálico, etc. Se efectúa la epoxidación convenientemente en presencia de disolventes, como cloroformo, éter etílico, cloruro de metileno, benceno, acetato de etilo, y a temperaturas entre -20 y $+100^{\circ}\text{C}$, ventajosamente entre 10° y 60° . Al operar con soluciones acuosas de medios epoxidantes; además, la fracción de agua en la mezcla reaccional convenientemente no debería exceder de 25%, para evitar una hidrólisis excesiva de los grupos epoxi formados.
- 5.
10. En los ejemplos siguientes las temperaturas están indicadas en grados Celsius.
- E J E M P L O 1.
15. En una autoclave con agitador, enfriada a 15° , de 1,4 litros de contenido, son enfriados a aproximadamente -10° , 200 g de éter de petróleo, 94 g de fenol (1 mol) y 10 g de eterato dietílico de trifluoruro de boro (45% de contenido de BF_3 (trifluoruro de boro). Entonces son adicionados 216 g de butadieno condensado (4 moles) que está enfriado a unos -10° , cerrando la autoclave inmediatamente.
20. Bajo agitación se hace subir la temperatura paulatinamente. A una temperatura exterior de unos $+10^{\circ}$ se inicia una reacción exotérmica de modo que la temperatura interior siempre está situada aproximadamente $3-7^{\circ}$ encima de la temperatura exterior, mientras que se hace subir esta última en el transcurso de 8 horas de 10° a $20-22^{\circ}$. Después de un total de 20 horas está terminada la reacción lo cual se aprecia por el hecho de que la temperatura interior ya no está situada encima de la temperatura exterior y que la sobrepresión inicial de la mezcla reaccional de 0,7 a 1,2 ats. efs. ha desaparecido. Se obtiene una solución reaccio-
- 25.
- 30.

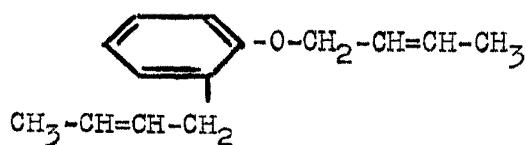


259426

5. nal (501 g) parda, fluida, que es lavada, primero dos veces con cada vez 100 partes en volumen de agua, siendo neutralizada a fondo luego con solución de sosa al 10% durante 30 minutos mediante agitación y, finalmente liberada de álcali mediante lavado. Después de la eliminación por evaporación del éter de petróleo quedan remanentes 267 partes de producto bruto (A) que es del todo insoluble en lejía de sosa al 10%. La análisis cuantitativa del producto bruto mediante reducción con carbón de paladio muestra que por kg están presentes por término medio 8,2 enlaces dobles. La destilación al alto vacío de este producto bruto a aproximadamente 0,4 mm de Hg da las fracciones siguientes
- 10.

	Destilado de cabeza hasta	124°	12 g
	I. Fracción (B)	" 160°	53,5 g
15.	II. Fracción (C)	" 194°	62,0 g
	Residuo (D)	--	104,0 g

20. Se supone que las fracciones I y II representan mezclas de distinta composición de isómeros de distinta altura del punto de ebullición de fórmula bruta $C_{14}H_{18}O$ (peso molecular = 202,2) y de fórmula estructural



(= éter butenílico de monobutenilfenol).

Esta suposición es apoyada por la análisis de las fracciones I y II que suministra los resultados siguientes

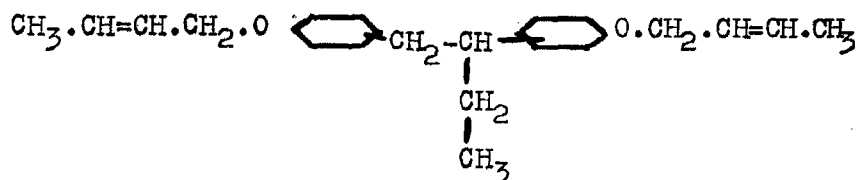


259426

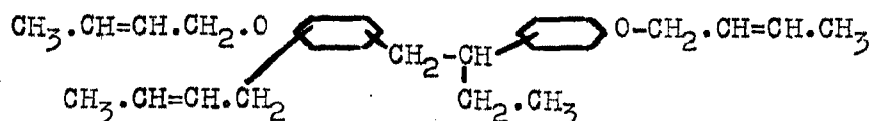
	Peso molecular	% de C	% de H	% de O	enlaces dobles/kg.
$C_{14}H_{18}O$ calculado	202,2	83,13	8,97	7,92	9,9
Fracción I (B) encontrado	215,5	83,2	9,2	7,2	9,0
Fracción II (C) encontrado	247,5	84,4	9,5	6,4	10,0

En el residuo está presente probablemente por ejemplo la mezcla siguiente

poco $C_{24}H_{30}O_2$ Peso Molecular 350,4



con mucho $C_{28}H_{36}O_2$ Peso Molecular 404,4



La suposición se fundamenta en el resultado de análisis siguiente:

	Peso molecular	% de C	% de H	% de O	enlaces dobles/kg
$C_{28}H_{36}O_2$ calculado	404,4	83,30	8,89	7,91	7,42
$C_{24}H_{30}O_2$ calculado	350,4	82,22	8,63	9,13	5,71
residuo (D) encontrado	414,5	83,0	9,4	6,8	6,7

Este análisis hace suponer que aquí está presente una mezcla de unas 9 partes del producto C_{28} con 1 parte del producto C_{24} .



259426

Las mezclas antes descritas de éteres butenílicos de butenilfenol A (producto bruto), B (fracción I), C (fracción II), y D (residuo) son transformadas del modo siguiente en compuestos poliepoxicídicos:

5. Los productos A, B, C, o bien D, son disueltos con 4 veces la cantidad de benceno o de cloroformo de manera que esté presente una solución al 20%. Entonces es adicionado a gotas bajo enfriamiento a 25-30° ácido peracético en forma de una solución al 42,5% o 33,1%, a cuyo efecto se aplica por cada equivalente de enlaces dobles del producto 1,3 moles del ácido peracético. Se agita durante tanto tiempo hasta que quede consumido 1 mol de ácido peracético, a cuyo efecto el punto final es determinado mediante titulación del ácido peracético aun no transpuesto. Entonces toda la mezcla es sacudida tres veces con agua, con solución saturada de sosa hasta reacción alcalina, y otra vez bien con agua. Las fracciones acuosas individuales son bien extraídas con el disolvente utilizado, es decir benceno, o cloroformo. Las soluciones reunidas son secadas sobre sulfato sódico y evaporadas al vacío.
- 10.
- 15.
- 20.
- Se obtiene resinas epoxídicas con el contenido epoxídico siguiente:

Producto de partida	Resina epoxídica	Grupos epoxídicos/kg
A	a	4,2
B	b	5,5
C	c	6,3
D	d	3,9



25426

5. Las resinas epoxídicas a, b y d son mezcladas con 0,85 moles de anhídrido ftálico por equivalente de grupos epoxídicos y la resina epoxídica c con 0,70 moles de anhídrido ftálico por equivalente de grupos epoxídicos, a aproximadamente 120°C.

Las mezclas son endurecidas en un molde de aluminio (40 x 10 x 140 mm). Las condiciones de endurecimiento y las propiedades mecánicas de los cuerpos de colada obtenidos se aprecian por la tabla siguiente:

Resina epoxídica	Condiciones de endurecimiento	Punto Martens DIN/°C	Resistencia a la flexión por impacto cmkg/cm ²
a	7 ^h 120° dann 14 ^h 140° dann 1 ^h 180°	92	9,03
b	6 ^h 120° dann 15 ^h 160°	75	9,97
c	6 ^h 120° dann 15 ^h 160°	108	9,38
d	7 ^h 120° dann 14 ^h 140° dann 2 ^h 180°	115	7,61

10. La epoxidación también puede ser llevada a cabo de la manera siguiente:

122 g del producto bruto (A) que contiene 3,2 enlaces dobles por kg son disueltos en 400 g de benceno y calentados en una caldera con agitador a 30°C. Además son adicionados aun bajo agitación 25 g de ácido fórmico (al 85%),

15.



259426

- así como 71 g de sulfato sódico (anhidro). A continuación se introduce paulatinamente a gotas en el transcurso de unas dos horas 45,5 g de peróxido de hidrógeno al 83%, a cuyo efecto es mantenida la temperatura de oxidación en el matraz agitador a 29-30°. Manteniendo ulteriormente la mezcla reaccional a esta temperatura de oxidación, se deja reaccionar posteriormente todavía durante 18 horas, la mezcla reaccional entonces es lavada dos veces con agua, seguidamente amasada durante 1 hora con 300 g de una solución de sosa al 10% y lavada otra vez dos veces con agua. Después de la eliminación del benceno del baño maría en ebullición, por destilación, finalmente con un vacío de 12-15 mm de columna de Hg, son obtenidos 130 g de epoxirresina con un contenido epoxídico de 4,2 equivalentes epoxídicos/kg.
5. 10. 15. 20. 25. 30.
- 56 g de esta epoxirresina son calentados a 120° y mezclados con 30,2 g de anhídrido ftálico, manteniendo al efecto a 120° hasta que haya formado una clara masa fundida. La masa fundida fluida es vertida en un molde y endurecida durante 6 horas a 120°, y seguidamente, durante 12 horas a 160°. Se obtiene un cuerpo de moldeo bonito, pardo oscuro, que presenta una resistencia a la flexión de 7,6 kg/mm², una resistencia a la flexión por impacto de 4,3 cmkg/mm² y una solidez al calor según Martens de 83°.
- EJEMPLO 2.
- En lugar de cargar previamente, como en el ejemplo 1, la cantidad total de butadieno con el éter de petróleo y el catalizador en la autoclave enfriada y de efectuar entonces la reacción a temperatura ambiente, con arreglo a la modalidad descrita a continuación, también se puede operar de modo que el butadieno es incorporado a presión a temperatura



259426

- ambiente, por lo cual queda suprimido el enfriamiento de la autoclave. Se carga 141 g de fenol y 141 g de éter de petróleo así como 14,1 g de eterato etílico de fluoruro de boro (al 48%) en la autoclave con agitador de 1,4 litros, incorporando en el transcurso de unas 5 horas 324 g de butadieno por presión de una bomba con tubo ascendente, a cuyo efecto la presión se hace subir cada vez a $1,2 \text{ kg/cm}^2$, si bien desciende cada vez en breve tiempo. La temperatura exterior es mantenida durante unas 6 horas a $17-18^\circ$; la temperatura interior al principio es por unos cuantos $^\circ\text{C}$ más alta. Al cabo de ulteriores 14 horas a unos 24° la presión ha bajado a $0,5 \text{ kg/cm}^2$. Después de haber eliminado por soplado el exceso de butadieno, el residuo (630 g) es lavado con agua y amasado durante una hora con solución de sosa al 10%. Después de la separación mediante destilación del éter de petróleo queda remanente como residuo 346 g de mezcla de éteres butenilfenolbutenílicos como espeso aceite amarillento; este residuo contiene 7,1 enlaces dobles por kg. Puede ser ulteriormente elaborado del modo descrito en el ejemplo 1.
20. EJEMPLO 3.
- 94 g de fenol y 94 g de éter de petróleo (punto de ebullición $50 - 70^\circ$) son incorporados en 432 g de butadieno licuado que se encuentra en una autoclave previamente enfriada mediante ácido carbónico sólido. Entonces son adicionados como catalizador 10 g de ácido metansulfónico; se cierra la autoclave y se hace subir la temperatura paulatinamente bajo buena agitación dentro de 4 horas hasta el máximo de $20 - 22^\circ$ de temperatura interior. Aquí ésta es mantenida durante 16 horas, a cuyo efecto la presión total queda casi invariada a alrededor de $1,6 \text{ kg/cm}^2$. Después de descargar el butadieno excesivo, el producto reaccional es lavado 2 veces



259426

con cada vez 250 cm³ de agua, amasado con 500 cm³ de solución de sosa al 10% durante 30 minutos y el éter de petróleo utilizado es separado del producto por destilación. Quedan remanentes 201 partes de producto bruto que es insoluble en lejía de sosa y presenta 8,2 enlaces dobles por kg.

5.

La destilación suministra, a un vacío de aproximadamente 0,5 mm de Hg, las fracciones siguientes:

	I.	40 - 105°	25,5 g = 14,7%	que contiene 6,5	enlaces dobles/kg.
	II.	113 - 135°	56 " = 32,3%	"	8,25 "
10.	III.	142 - 159°	56 " = 32,3%	"	9,96 "
	IV.	residuo	36 " = 20,8%	"	5,4 "

20.

La fracción I consiste en la esencial en éter monobutenilfenólico. Se supone que las fracciones II y III presenten esencialmente mezclas de éteres butenílicos isómeros de monobutenilfenoles que contienen 2 enlaces dobles por mol. El residuo IV consiste probablemente en lo esencial en productos con aproximadamente 2 núcleos butenilfenólicos por molécula (compárese las fórmulas y análisis en el ejemplo 1).

25.

EJEMPLO 4.

Si se opera del modo análogo como en el ejemplo 3, pero con empleo de 20 g de SnCl₄ como catalizador en lugar de 10 partes de ácido metansulfónico, entonces se obtiene un rendimiento de 166 g de producto bruto que contiene unos 8,5 enlaces dobles por kg. La destilación fraccionada da una distribución similar como en el ejemplo 2, o sea una I fracción de 31 g con 6,75 enlaces dobles por kg; una II fracción de 61 g con 9,25 enlaces dobles por kg; una III fracción de 36 g con 10,7 enlaces dobles por kg y un residuo de 32 g con 5,5 enlaces dobles por kg.

30.

30.



259426

EJEMPLO 5.

- 82,5 g de resorcina son finísimamente molidos con 82,5 g de éter de petróleo (punto de ebullición 50 - 70°) en un molino de bolas y cargados con 82,5 g de éter de petróleo (punto de ebullición 50 - 70°), 325 g de butadieno enfriado a baja temperatura, y 15 g de eterato de fluoruro de boro al 46% en una autoclave enfriada a -15°C. Se hace subir la temperatura bajo buena agitación en el transcurso de 2 horas a temperatura ambiente, a cuyo efecto, a consecuencia de la reacción exotérmica, la temperatura interior es en cifras redondas, por 5°C más alta que la temperatura en la camisa de refrigeración exterior. Después de un tiempo reaccional de unas 20 horas la temperatura interior es de 25 - 30° y la presión interior de aproximadamente 1,5 a 2 atmósferas, después de lo cual el exceso de butadieno es expulsado por soplado. El producto reaccional consiste en una capa de fondo resinosa (peso seco 58 g) y una capa de disolventes. Esta última es lavada con agua, neutralizada y lavada otra vez. Después de separado el éter de petróleo por destilación quedan 140 g de un jarabe de viscosidad media que contiene 6,5 enlaces dobles por kg.

- En el fraccionamiento de este jarabe al vacío, primero se pasa un destilado de cabeza de 21 g de éter de petróleo, seguidamente 60 g de un destilado (E) con 9,75 enlaces dobles por kg, cuyo punto de ebullición a 0,4 mm de Hg es de 150 - 160°.



25426

	Peso molecular	C	H	O	Enlaces dobles por kg
calculado para C_6H_4 ($O.CH_2.CH=CH.CH_3$) ₂	218	76,8%	8,3%	13,8%	9,2
calculado para C_6H_3 ($(O.CH_2CH=CH.CH_3)$) ₂ ($.CH_2.CH=CH.CH_3$)	272	79,3%	9,9%	11,8%	11,0
encontrado para el destilado (E)	302	79,3%	9,0%	12,2%	9,75

Probablemente está presente una mezcla del éter dibutenílico de resorcina con el éter dibutenílico de resorcina aun adicionalmente butenilado en el núcleo. Como residuo en la destilación quedan remanentes 44,4 g de una

5. substancia resinosa que presenta 5,2 enlaces dobles por kg. El destilado (E) es epoxidado con arreglo al método descrito en el ejemplo 1, obteniéndose una resina epoxídica con un contenido epoxídico de 3,62 grupos de epóxido/kg.

E J E M P L O 6.

10. De modo análogo como en el ejemplo 5, 115 g de bis-p-oxifenil]-dimetil-metano que han sido finísimamente molidos en éter de petróleo y secados, son suspendidos en el mismo peso de éter de petróleo, y llevados a reacción con empleo de 10 g de eterato de trifluoruro de boro con 324 g de butadieno
15. durante unas 20 horas a una temperatura interior de aproximadamente 18 - 20°. El producto reaccional algo turbio (555 g) es ulteriormente elaborado bajo dilución con 250 cm³ de éter de petróleo, de modo análogo como en el ejemplo 5, y suministra un residuo de 302 g de una resina amarillenta,
20. turbia, muy altamente viscosa que contiene por kg 6,7 enlaces dobles. Es disuelto con 1000 cm³ de tricloroetileno, aclarado por filtración y otra vez evaporado. Se obtiene



259426

276 g de una resina (F) amarillenta, clara, muy altamente viscosa, que contiene 6,7 enlaces dobles por kg.

El producto butenilado obtenido consiste probablemente en lo esencial en el éter di-metandibuténico (5,9 enlaces dobles/kg teóricos; encontrados 6,7 enlaces dobles/kg.).

5.

El producto (F) es epoxidado de la manera descrita en el ejemplo 1 y se obtiene una resina epoxídica con un contenido epoxídico de 2,9 grupos de epóxido/kg.

E J E M P L O 7.

10.

82,5 g de beta-naftol, finísimamente molido, son suspendidos en 165 g de éter de petróleo y llevados a reacción de modo análogo como se ha descrito en el ejemplo 1 con 324 g de butadieno y 15 g de eterato de fluoruro de boro. Después del acabado queda remanente un residuo de 158 g de una resina (G) de color pardo que contiene por kg 6,05 enlaces dobles.

15.

Es insoluble en lejía de sosa y probablemente se trata en lo esencial de una mezcla del éter naftolbutenílico (5,0 enlaces dobles/kg) con el éter butenílico del butenilnaftol (8,0 enlaces dobles/kg).

20.

El producto (G) es epoxidado de modo correspondiente como se describe en el ejemplo 1, y se obtiene una resina epoxídica con un contenido epoxídico de 2,0 grupos de epóxido/kg.

E J E M P L O 8.

25.

94 g de fenol, 94 g de éter de petróleo y 544 g de isopreno son cargados con adición de 5 g de eterato de fluoruro de boro, de modo análogo como en el ejemplo 1, en una autoclave enfriada y después de hacer subir la temperatura paulatinamente durante unas 20 horas a 15 - 20° se

30.

deja reaccionar. Después del acabado y de la separación por



259426

5. destilación del isopreno excesivo queda como residuo un líquido oleaginoso amarillo que contiene por kg 2,2 enlaces dobles. El fraccionamiento al vacío a 91 g de destilado (H) (punto de ebullición 100 - 180° C/2 mm de Hg) que contiene 4,0 enlaces dobles por kg y que contiene un residuo de destilación diáfano, muy claro, de 314 g que contiene aun 1,5 enlaces dobles por kg.

10. El destilado (H) es epoxidado de modo análogo como se describe en el ejemplo 1, a cuyo efecto se obtiene una resina con un contenido epoxídico de 3.1 grupos de epóxido/kg.

E J E M P L O 9.

15. De manera análoga como se describe en el ejemplo 8 son llevados a disolución 94 g de fenol, 94 g de éter de petróleo y 500 g de dicitlopentadieno, con adición de una solución de 10 g de eterato de trifluoruro de boro en 30 g de éter de petróleo. Después del acabado y de la separación por destilación del dicitlopentadieno excesivo (257 g se obtiene un residuo (J) pardo oscuro, altamente viscoso, de 278 g que contiene 4,9 enlaces dobles por kg.

20. El producto (J) es epoxidado de modo análogo como en el ejemplo 1, obteniéndose una resina epoxídica con un contenido epoxídico de 3,5 grupos de epóxido/kg.

E J E M P L O 10.

25. En una autoclave con agitador enfriada a -20°, de acero inoxidable, de 50 litros de capacidad son cargados 5,4 kg de m-cresol, 5 kg de éter de petróleo del punto de ebullición 50 - 70°, 21,4 kg de butadieno líquido, enfriado, y 0,5 kg de eterato de trifluoruro de boro con contenido de 48% de BF₃ (trifluoruro de boro), cerrando inmediatamente. Entonces
30. se deja subir la temperatura, paulatinamente, al principio



259426

- espontáneamente, más adelante mediante circulación de agua en la camisa de refrigeración de manera que la temperatura exterior al cabo de 2 horas se encuentre a aproximadamente $+10^{\circ}$, mientras que a consecuencia de la reacción exotérmica
5. la temperatura interior ha subido a unos 15° . Entonces se mantiene durante unas 20 horas a una temperatura interior de $18 - 20^{\circ}$, en tanto que la temperatura exterior va subiendo despacio a 20° . La presión que es al principio a 15° de temperatura interior de 1,3 ats. efs., desciende al efecto a aproximadamente una atmósfera a 20° . Entonces es acabado de modo análogo como en el ejemplo 1, separando por destilación el butadieno excesivo, a cuyo efecto son recuperados 11,2 kg; entonces se lava, se neutraliza, se lava otra vez y se elimina finalmente el éter de petróleo por evaporación. Se obtiene
10. 13,5 kg de un producto bruto (K) muy claro, casi exento de disolvente que contiene por kg 7,7 enlaces dobles.
- 15.

Aproximadamente 10,0 kg del producto bruto son fraccionados, destilados. Se obtiene, con un vacío de unos 2 mm/Hg, las fracciones siguientes:

		Enlaces dobles por kg	
I.	fracción (éter de petróleo como destilado de cabeza)	540 g	--
II.	fracción (L) punto de ebullición $82 - 129^{\circ}$	828 g	(que con tienen) 6,15
III.	fracción punto de ebullición $131-146^{\circ}$	950 g	id. 7,3
IV.	fracción (M) punto de ebullición $151 - 166^{\circ}$	1681 g	id. 10,1
V.	fracción (N) punto de ebullición $170 - 181^{\circ}$	1671 g	id. 8,8
	residuo	3993 g	id. 6,6



259426

Los productos K (producto bruto), L (fracción II), M (fracción IV) y N (fracción V) son epoxidados de modo análogo como en el ejemplo 1.

Se obtiene epoxirresinas con el contenido epoxídico

5. siguiente:

Producto de partida	Resina epoxídica	Grupos epoxídicos por kg
K	k	3,34
L	l	2,76
M	m	3,66
N	n	4,08

10. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.



259426

N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridades de las patentes suizas No. 75342 del 6 de julio de 1959 y No. 6812/60 del 15 de junio de 1960, existiendo en ambas

5.

1. Procedimiento para la preparación de éteres alquénlicos de alquenilfenoles, caracterizado porque se transpone fenoles con dienos conjugados en presencia de ácidos alcan-sulfónicos, tetracloruro de estaño, o particularmente trifluo-
10. ruro de boro, o bien de sus complejos, como catalizador, ha-ciendo reaccionar al efecto con 1 mol de fenol por lo menos dos moles del dieno.

15.

2. Procedimiento según la reivindicación de patente 1, caracterizado porque se transpone 1 mol del fenol con 3-6 moles del dieno conjugado.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque se lleva a cabo la transposición del fenol con el dieno conjugado a una temperatura entre 0° y +30°.

20.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se lleva a cabo la transposición del fenol con el dieno conjugado en presencia de eterato dietílico de trifluoruro de boro.

25.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utiliza como dieno conjugado butadie-no.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5,

25.420



caracterizado porque se hace reaccionar por lo menos dos moles, preferentemente 3-8 moles de butadieno con 1 mol de fenol o de cresol.

5. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se trata los éteres alquenílicos obtenidos de alquenílfenoles a continuación con medios epoxidantes.

10. 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se utiliza como medio epoxidante perácidos orgánicos, como ácido peracético, o ácido perbenzoico.

9. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se utiliza como medio epoxidante H_2O_2 juntamente con ácidos orgánicos, como ácido fórmico.

15. 10. Procedimiento para la preparación de éteres alquenílicos de alquenílfenoles.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 23 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 5 de Julio de 1960.

20. CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

JAMES LOERA UNDALES
F. M.
COPY

R/pp.