

26 JUN 1963



P.- 24.454
P 801 Sp.

288192

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 20 de Mayo de 1963, con el nº 288.192

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ

N.V. entidad holandesa, establecida en 30, Carel van

Bylandtlaan, La Haya, Holanda.

por:

" PROCEDIMIENTO DE ORTO-ALCOHILACION DE UN COM-
PUESTO HIDROXIAROMATICO "

La presente invención se refiere a un
procedimiento de orto-alcoholación de los compuestos
aromáticos que contienen, por lo menos, un grupo OH y,
por lo menos, un átomo de hidrógeno en posición orto con
5 relación a este o a estos grupos OH, con una olefina.

Tales procedimientos son ya conocidos y,
en general, son catalizados por sales de un compuesto
hidróxi-aromático, por ejemplo una sal derivada de alu-
minio, o por mezclas de tales sales. Un procedimiento
10 como éste ha sido descrito por ejemplo en las patentes



británicas 776.204 y 798.438. En la última de estas dos patentes, han sido mencionadas sales de aluminio, zinc, hierro, magnesio, calcio, sodio y litio o mezclas de estas sales, como catalizadores a utilizar en el procedimiento de alcoholilación, pero a temperaturas elevadas, a saber de 250 a 400°C.

Aunque un procedimiento como éste da en general los resultados buscados, es un inconveniente que desarrolle a temperaturas bastante elevadas, sobre todo cuando se trata de producir orto-orto-di-alcoholil-fenoles. Es bien sabido que, en general, las temperaturas elevadas favorecen las reacciones secundarias que conducen a subproductos no deseados. Sería interesante, por lo tanto, disponer de catalizadores más robustos que permitan esta reacción a temperaturas más bajas y que den por lo menos los mismos rendimientos para duraciones comparables de la reacción, o si es posible más cortas, que las que son necesarias hasta ahora.

Ahora bien, la solicitante ha comprobado ahora que tales sistemas catalíticos pueden ser obtenidos, eligiendo ciertas combinaciones de las sales descritas arriba entre todas las combinaciones posibles.

Se ha averiguado que para obtener las mejores combinaciones posibles para una alcoholilación a una temperatura comprendida entre 50 y 250°C, es preciso combinar por una parte, una sal de aluminio y por otra parte, una o varias sales alcalinas, en proporciones muy específicas.

El procedimiento según la invención es, por lo tanto, un procedimiento de orto-alcoholilación de

288192



un compuesto aromático, que contiene por lo menos un grupo OH y por lo menos un átomo de hidrógeno en posición orto con relación a este o estos grupos OH, con una o varias olefinas que tienen de 2 a 20 átomos de carbono, utilizando como catalizador una sal de un compuesto, hidroxí-aromático y aluminio, y en el cual se utilizan como promotor una o varias sales de un compuesto hidroxí-aromático y un metal alcalino, en cantidad tal que la relación atómica entre el aluminio y el total de los metales presentes en el o los promotores, se encuentre entre 5:1 y 50:1, y en el cual la alcoholación se efectúa a una temperatura comprendida entre 50 y 250° C.

Como compuestos hidroxí-aromáticos a alcoholar, se puede utilizar un producto cualquiera que responda a las características prescritas. El compuesto puede estar sustituido por otros grupos distintos del OH o no. Ejemplos de tales compuestos son: fenol, los naftoles alfa o beta, los cresoles o, m ó p, los xilenoles, los mono-orto-alcohol fenoles, etc.

Como olefinas, se pueden utilizar todas las olefinas que contienen hasta 20 átomos de carbono. Las olefinas pueden estar sustituidas o no, y pueden ser ramificadas o no, monoolefínicas o poliolefínicas. Ejemplos de tales olefinas son: etileno, propileno, butileno-1, butileno-2, isobutileno, los pentenos, los hexenos, los ciclopentenos, los ciclohexenos, los heptenos, los octenos, tales como los dímeros de los diversos butilenos, los dodecenos, por ejemplo los trímeros de los butilenos o los tetrámeros del propileno, etc.

288192



El compuesto hidroxiaromático de donde se deriva la sal utilizada como catalizador, puede ser un compuesto hidroxí-aromático cualquiera, sustituido o no, que contenga 1, 2, 3 o más grupos OH. Lo mismo ocurre para el compuesto hidroxí-aromático de donde se deriva el promotor. No es necesario que el producto hidroxí-aromático, base del catalizador, sea el mismo que el que forma la base del promotor, aunque, en general, se prefiere utilizar el mismo compuesto, por ejemplo el fenol.

No es necesario tampoco que el compuesto hidroxí-aromático a alcoholar, sea el mismo que aquel o aquellos que se han elegido como base del catalizador o del promotor, aunque en general, se prefiere tener el mismo.

Como promotor se prefieren las sales de sodio o potasio.

Para obtener buenos resultados según el procedimiento de la invención, es necesario que la relación atómica entre el aluminio y el total de los metales presentes en el promotor, esté comprendida entre 5:1 y 50:1. De hecho, se ha comprobado que una relación situada fuera de este margen, tal como una relación de 1:1, carece de efecto.

Los mejores resultados han sido obtenidos con las relaciones preferidas, comprendidas entre 10:1 y 30:1, tal como una relación de 20:1 aproximadamente.

La cantidad total de catalizador y de promotor en forma de fenatos metálicos, puede variar

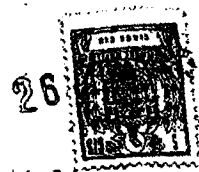


considerablemente, por ejemplo entre 5% y 30% en peso con relación al fenol reaccionante, pero se pueden utilizar cantidades inferiores o superiores.

La ventaja principal que resulta de la presente invención, reside en la gran actividad del catalizador mixto utilizado. Se ha descubierto, en particular, que en condiciones de reacción idénticas (materias primas, temperatura y presión), los tiempos necesarios para conseguir una mono-alcoholación o una di-
-alcoholación de un fenol, especialmente una mono-terciobutilación o una diterciobutilación, son en presencia de catalizador mixto, muy inferiores a los que se observan con un solo fenato de aluminio como catalizador, siendo lo más frecuente que esta duración se reduzca a la mitad.

Otra ventaja reside en el hecho de que el catalizador mixto es menos sensible a la presencia de impurezas y, en particular, a la presencia de agua, que el fenato de aluminio solo, y conserva en este caso una actividad considerable que permite, a igualdad de rendimiento, utilizar un fenol menos purificado que el que es necesario para una buena marcha de la alcoholación con el fenato de aluminio solo. Se ha podido comprobar, en general, que utilizando en condiciones comparables un fenol simplemente destilado y secado de manera no especial, se obtienen con el catalizador mixto condensaciones completas en un tiempo tres veces menor que el que es necesario cuando se emplea fenato de aluminio solo.

Una tercera ventaja reside en el hecho de que, en varios casos la temperatura de iniciación de



las alcoholaciones precitadas en presencia de catalizado
dor complejo según la invención, se encuentra netamente
te rebajada.

Estas ventajas se traducen por una especi
ficación más grande de la orientación de las alcohil
aciones en posición orto con relación a las funciones
fenólicas. Es así que, por ejemplo, la terciobutilaci
ción del fenol según los métodos conocidos, conduce siempre
pre a la formación de cantidades sustanciales de triterci
ciobutilfenol, cuya retrogradación se traduce por la
presencia en el producto final de 2'4-diterciobutilfeno
nol y, aún, de 4-terciobutilfenol. Estas retroalcohilaci
ones, es decir aparentemente una variación de posición
de un grupo alcoholo en la misma molécula, son absolutamen
te generales. Ahora bien, se ha descubierto que en
los procedimientos según la invención, la reducción de
los tiempos de reacción y el descenso de la temperatura
de reacción, permiten limitar muy ventajosamente las retro
alcoholaciones precitadas, lo que permite mayores faci
lidades de purificación de los productos buscados. Final
mente, los rendimientos de la alcoholación en posición
orto de los fenoles por las olefinas, tales como resultan
tan del empleo de los catalizadores complejos definidos
por la invención, son mejorados con relación a los que
se obtienen con fenatos de aluminio como únicos cataliz
adores.

El procedimiento según la invención puede
de ser efectuado ventajosamente a partir de fenoles simple
plemente destilados, sin precaución especial en lo que
se refiere a su contenido en agua. Puede haber presencia



tes en el fenol cantidades de agua de 0,01 a 0,02%, sin que se pierdan las ventajas del procedimiento de la invención.

5 El procedimiento puede ser efectuado a temperaturas bastante bajas. En general, la temperatura de reacción está comprendida de preferencia, entre 80 y 200°C aproximadamente.

10 El procedimiento según la invención puede ser conducido a una presión de 1 atmósfera, tanto como a presiones superiores o inferiores. Es preferible, no obstante, utilizar presiones ligeramente elevadas, por ejemplo las presiones engendradas por la mezcla de reacción a la temperatura de la reacción en un autoclave. El procedimiento puede ser efectuado de manera con-
15 tínua, discontinua o semicontínua.

Como la reacción de alcoholación es exotérmica, puede ser deseable enfriar la mezcla de reacción sobre todo cuando se opera con cantidades importantes, para mantener esta mezcla a la temperatura de reac-
20 ción deseada.

La presente invención se ilustra por los ejemplos no limitativos siguientes, en los cuales los rendimientos citados son rendimientos de conversión, calculados con relación al fenol empleado.

25 EJEMPLO 1 - Preparación del 2,6-diterciobutilfenol por condensación de isobutileno sobre fenol.

30 En un recipiente provisto de un agitador se coloca fenol simplemente destilado, que contiene trazas de agua, en el cual se ha disuelto previamente bajo

26 J.



atmósfera de nitrógeno hacia 150°C de temperatura, aluminio metálico a razón de 0,045 átomos, y sodio metálico a razón de 0,0022 átomos por mol de fenol empleado. Después de enfriar se introducen rápidamente 2 moles de isobutileno licuados, por mol de fenol; después de haber cerrado el recipiente, se calienta a 120°C, comprobándose que la presión asciende a 16-17 kg. La presión vuelve a caer muy rápidamente y la reacción se termina en 3 horas.

10 Por tratamiento y fraccionamiento de la masa de reacción, se obtiene 2,6-diterciobutilfenol, con un rendimiento neto de 76,7%. Los productos secundarios no se encuentran más que en cantidades pequeñas.

15 A título de comparación y utilizando el mismo fenol, se han efectuado operaciones de condensación en condiciones idénticas, pero omitiendo la adición de sodio, de manera que la reacción sea únicamente catalizada por el fenato de aluminio. Se han obtenido los resultados siguientes: el tiempo de reacción necesario para terminar la reacción, ha sido de 9 horas para una presión máxima de 18 kg a 120°C. Después del tratamiento, se ha encontrado que el rendimiento en 2,6-diterciobutilfenol era igual a un 52%. Simultáneamente, se han encontrado cantidades de productos secundarios bastante considerables. Los resultados de las alcoholaciones están dados en la Tabla siguiente:

288192



26

Condiciones y resultados	Catalizador Al-Na	Catalizador Al solo
Temperatura	120°C	120°C
Presión	17 atm	18 atm
Duración	3 horas	9 horas
Rendimiento en producto deseado (2,6-diterciobutilfenol)	77%	52%
Rendimiento en subproductos (2-terciobutilfenol)	8%	12%
4-terciobutilfenol	trazas	4%
2,4-di-terciobutilfenol	trazas	5%
2,4,6-tri-terciobutilfenol	9%	16%
Fenol no convertido	6%	11%

EJEMPLO 2 - Alcohilación del fenol con ciclohexeno

En un autoclave se colocan 2 moles de fenol destilado, en el cual se han disuelto 0,17 átomos de aluminio metálico y 0,0086 átomos de sodio metálico, añadiéndose después 3 moles de ciclohexeno.

Después de cerrar el autoclave, se calienta rápidamente. Hacia 195-200°C, la presión alcanza un máximo de 8,2 kg/cm² y la reacción se ceba, lo que se comprueba por una rápida caída de presión a esta temperatura. La reacción termina al cabo de 2 horas de calentamiento.

Por tratamiento de la mezcla obtenida, se separan los productos alcohilados con un rendimiento total de 76%, y el 2,6-diciclohexilfenol con un rendimiento total de 41%.

26 J-



A título comparativo, se ha efectuado una condensación idéntica, pero utilizando fenato de aluminio (0,17 átomos de aluminio por 2 moles de fenol) como único catalizador.

5 Se ha comprobado que era necesario, entonces, proseguir el calentamiento hasta 225-230°C para observar la iniciación de la reacción, alcanzando entonces la presión de 12 a 13 kilos/cm². A pesar de esta temperatura elevada, han sido necesarias siempre 2 horas y 15 minutos para acabar la reacción. En este caso, se han separado productos alcoholados con un rendimiento total de 74%, y el 2,6-diciclohexilfenol con un rendimiento del 36%.

15 EJEMPLO 3

 En las condensaciones de fenol con diisobutileno, se ha comprobado que el empleo del catalizador mixto (fenato de aluminio fenato sódico) permite realizar reacciones de alcoholación a una temperatura de 80°C, mientras que en las condensaciones de diisobutileno con fenol catalizadas por fenato de aluminio solo, es precisa una temperatura de 110°C y los tiempos necesarios para alcanzar los finales de reacción son, generalmente, de 2 a 3 veces inferiores en el caso del catalizador mixto.

25 EJEMPLO 4

 A fin de demostrar la eficacia del procedimiento de la invención, se han efectuado además los ensayos siguientes:

30 A - Trabajando bajo la presión engendrada normal

288192

26 Jun



mente por el isobutileno presente en el recipiente de
reacción, y a una temperatura de 120°C, se han efectua
do alcoholaciones de fenol con isobutileno, con:

5 a) solamente 0,045 átomos de aluminio por mol de
fenol, y se han proseguido las dos alcoholaciones hasta
el mismo grado de conversión del fenol (medido por la
caída de presión a partir de la presión máxima). Para
el caso a) se ha observado un tiempo de reacción de 120
minutos, y para el caso b) una duración de 60 minutos.
10 solamente.

B) - Se han efectuado dos alcoholaciones como en el Ejem
plo: pero utilizando en este caso fenol bidestilado y
rigurosamente anhidro. Como en el experimento A, se han
medido de nuevo para los dos sistemas catalíticos, el
15 tiempo de reacción necesario para obtener un grado de-
terminado de conversión del fenol. Los tiempos eran de
90 y 45 minutos, respectivamente.

Esta solicitud, que corresponde a la pre
sentada en Francia, el 21 de Mayo de 1962, bajo el núme
20 ro 898.230, se acoge a los beneficios del artículo 51 del
vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

-- N O T A --

Los puntos de invención propia y nueva
30 que se presentan para que sean objeto de ésta Patente

288192

26



de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento de orto-alcoholación de un compuesto hidroxiaromático que contiene al menos un grupo OH y al menos un átomo H en posición orto respecto a ests o estos grupos OH con una o varias olefinas que tienen de 2 a 20 átomos de carbono y en el que se utiliza como catalizador una sal de un compuesto hidroxiaromático y de aluminio, caracterizado dicho procedimiento por el hecho de utilizarse como promotor una o varias sales de un compuesto hidroxiaromático y un metal alcalino en proporciones tales que la relación atómica entre el aluminio y el total de los metales alcalinos presentes en el promotor está comprendida entre 5:1 y 50:1, y de que la alcoholación se efectúa a una temperatura comprendida entre 50^o y 250^oC.

2.- Un procedimiento según el punto 1, caracterizado porque la relación atómica entre el aluminio y el total de los metales alcalinos presentes en el promotor está comprendida entre 10:1 y 30:1.

3.- Un procedimiento según los puntos 1 y 2, caracterizado porque esta relación es igual a alrededor de 20:1.

4.- Un procedimiento según los puntos 1 y 2, caracterizado porque el promotor es una sal de sodio y/o de potasio.

5.- Un procedimiento según los puntos 1 a 4, caracterizado porque el catalizador es una sal derivada del mismo compuesto aromático a alcoholar.

6.- Un procedimiento según los puntos 1

288192

26 JUN 1963
ESTADO ESPAÑOL
CORREOS

a 5, caracterizado porque el promotor es una sal deriva
da del mismo compuesto aromático a alcoholar.

5 7.- Un procedimiento según los puntos 1
a 6, caracterizado porque el compuesto a alcoholar es el
fenol.

8.- Un procedimiento según los puntos 1
a 7, caracterizado porque el fenol es un fenol no seca-
do de manera particular.

10 9.- Un procedimiento según los puntos 1
a 6, caracterizado porque el fenol es un fenol destila-
do.

10.- Un procedimiento según los puntos 1
a 9, caracterizado porque el fenol contiene agua.

15 11.- Un procedimiento según los puntos 1
a 10, caracterizado porque el fenol contiene de 0,01% a
0,02% de agua.

12.- Un procedimiento según los puntos 1
a 11, caracterizado porque la olefina es el isobutileno.

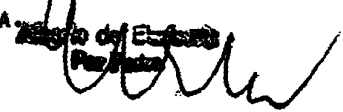
20 13.- PROCEDIMIENTO DE ORTO-ALCOHILACION
DE UN COMPUESTO HIDROXIAROMÁTICO.

Tal y como se ha descrito en la Memoria
que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas
por una sola de sus caras.

25

Madrid, 26 JUN. 1963

P. A. 
Presidente

288192