

288645



288645

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE RESINAS TERPENOFENOLICAS".

- - - - -

Memoria descriptiva

Es sabido que se pueden alquilar fenoles con hidrocarburos de terpeno bajo la acción catalítica de ácidos fuertes, de sales de metales de efecto condensador, de tierras decolorantes o de catalizadores de Friedel-Crafts.

5 Ahora bien, se ha descubierto para la obtención de resinas terpenofenólicas un procedimiento caracterizado por transformar se de manera en sí conocida fenoles que en correspondencia de un grupo hidroxílico, poseen cuando menos dos posiciones libres o y/o p, en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts, y espe
10 cialmente de trifluoruro bórico o de sus compuestos de coordina

288645



ción, con dicitlopentadieno por debajo de su temperatura de depolimerización, por hacerse reaccionar la mezcla de reacción obtenida, preferiblemente en presencia del mismo catalizador, con terpenos mono- o bicíclicos, y por aislarse la resina terpenofenólica, preferiblemente por procedimiento de destilación.

Como fenoles adecuados para la reacción son de considerar todos aquellos fenoles mono- o polivalentes que poseen cuando menos dos posiciones libres o y/o p en correspondencia del grupo hidroxílico y respectivamente de uno de los grupos hidroxílicos. Los fenoles pueden ser alquilados en el núcleo, es decir contener uno o varios grupos alquílicos en cadena recta o ramificada con, preferiblemente, 1 - 15 átomos de carbono. Menciónense en detalle: el fenol, alfa-naftol, beta-naftol, o-, m- y p-cresol, 1,2,4- y 1,3,5-xilenol (3,4- y 3,5-dimetilfenol), los distintos butil- e isonilfenoles, dodecilfenol, resorcina, pirocatequina, hidroquinona, etc. También son adecuados los difenilos hidroxilados, por ejemplo el p-, p'-dihidroxidifenilo. También pueden emplearse las mezclas de fenoles, por ejemplo el cresol industrial. Se prefiere el empleo de fenoles de un solo núcleo o de dos núcleos.

Como catalizadores son adecuados los conocidos catalizadores de Friedel-Crafts, es decir por ejemplo el cloruro de aluminio, bromuro de aluminio, cloruro de cinc, cloruro férrico, cloruro estánnico etc., o también sus mezclas. Se prefieren de manera especial el trifluoruro bórico y sus compuestos de coordinación, por ejemplo los compuestos con éteres dialquílicos inferiores, como por ejemplo el borotrifluoruro-dietil-eterato, con ácidos carboxílicos alifáticos inferiores, por ejemplo el compuesto de coordinación constituido por una molécula de trifluoruro de boro y dos moléculas de ácido acético, con fenoles, etc. Los catalizadores mencionados son empleados convenientemente en cantidades comprendidas



288645

entre 0,2 y 2%, referidas al peso total de los participantes en la reacción.

Los hidrocarburos de terpeno adecuados para la reacción pueden pertenecer tanto a la serie monocíclica como también a la serie bicíclica y contienen cuando menos un doble enlace olefínico en la molécula. Son preferidos los hidrocarburos de terpeno monocíclicos y bicíclicos de la fórmula aditiva $C_{10}H_{16}$, es decir por ejemplo δ - y l-limoneno, dipenteno, terpinoleno, alfa-, beta- y gama-terpineno, silvestreno, carvestreno, alfa-pineno, beta-pineno, careno y especialmente canfeno. También pueden emplearse mezclas de los hidrocarburos mencionados de terpeno.

Las condiciones molares en las cuales se hacen reaccionar los participantes en la reacción fenol, dicitlopentadieno e hidrocarburo de terpeno pueden ser variadas dentro de amplios límites. Ha resultado particularmente favorable transformar el fenol y el dicitlopentadieno en la relación molar de aproximadamente 2 : 1 y añadir luego el hidrocarburo de terpeno en las cantidades molares que corresponden a las posiciones o y p todavía libres en los restos de fenol de los productos de alquilación obtenidos, y respectivamente necesarias para la alquilación de dichas posiciones mediante una molécula cada vez del hidrocarburo de terpeno. En el caso del producto de reacción constituido por dos moles de fenol y un mol de dicitlopentadieno, que muestra todavía en total cuatro posiciones o y p libres, se ejecuta por tanto la reacción siguiente preferiblemente con 4 moles de hidrocarburo de terpeno, mientras que se transforma preferiblemente con 2 moles del hidrocarburo de terpeno el producto de alquilación obtenido por ejemplo partiendo de 2 moles de o-cresol y 1 mol de dicitlopentadieno, que revela en total, solamente, dos posiciones o y respectivamente p libres. Sin embargo, no se está ligado a estas condiciones



288645

75 molares preferidas, sino que se obtienen resinas fenólicas utilizables también cuando se emplean otras condiciones molares, por ejemplo cuando se emplea una cantidad insuficiente de hidrocarburo de terpeno en lo que respecta a las posiciones o y p todavía libres del producto de alquilación.

80 Las temperaturas de reacción, tanto para la reacción del fenol con dicitlopentadieno como también para la reacción siguiente de este producto de alquilación con el hidrocarburo de terpeno, tienen que ser inferiores a la temperatura de depolimerización del dicitlopentadieno. Se trabaja, pues, en general, a temperaturas comprendidas entre 50 y 140° C, y preferiblemente entre 80 y 130° C.

Se ejecuta normalmente la reacción a presión atmosférica. El empleo de presiones superiores es posible y recomendable cuando se emplean disolventes de bajo punto de ebullición.

85 La reacción puede ser ejecutada en ausencia o también en presencia de disolventes inertes a la reacción. Ventajosamente, se añade el disolvente sólo inmediatamente antes de o durante la adición de el hidrocarburo de terpeno, para obtener una mezcla de reacción muy fluida y fácil de remover. Como disolventes son adecuados los disolventes orgánicos corrientes en las reacciones de Friedel-Crafts, 90 que son líquidos a las temperaturas de reacción empleadas, es decir especialmente hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, por ejemplo bencina de petróleo, ciclohexano, toluol, xilol, etc., pero también sulfuro de carbono y nitrobenzol.

95 Durante la reacción, debe evitarse lo más posible la humedad. La exclusión de aire, por ejemplo trabajando en una atmósfera de nitrógeno, es recomendable, aunque no absolutamente necesaria. En caso de acceso de aire, se forman resinas de coloración más oscura.

100 Descríbase a continuación una forma de ejecución ventajosa del procedimiento según la invención:



288645

Al fenol que se va a emplear se le añade el catalizador y luego se le añade a gotas a la mezcla diciticlopentadieno a la temperatura de reacción deseada. Después de una corta reacción ulterior, se diluye el producto de alquilación, sin aislamiento, con un disolvente, se adiciona con ulteriores cantidades del catalizador y, a la mezcla así obtenida, se le añade luego a gotas el hidrocarburo de terpeno. Preferiblemente, el catalizador añadido antes de la adición del hidrocarburo de terpeno es el mismo que se ha empleado al empezar la reacción, pero en principio puede ser también otro de los catalizadores de Friedel-Crafts anteriormente mencionados. Pero también se puede añadirle al fenol, desde un principio, toda la cantidad de catalizador necesaria. Sin embargo, en este caso, se necesita en total un poco más de catalizador, por ejemplo hasta un 4% aproximadamente, referido a la mezcla de reacción.

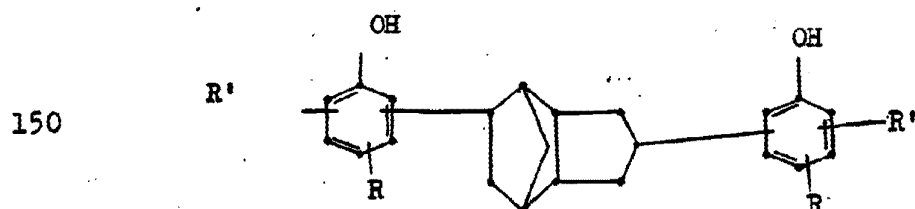
El tratamiento ulterior de la mezcla de reacción resulta muy sencillo. El catalizador puede ser descompuesto, con solución alcalina o alcalinotérrica, por ejemplo solución de sosa cáustica, o con agua, pero puede también quedar en la mezcla de reacción. Esta es liberada a continuación, ventajosamente por destilación a presión reducida, de disolvente y de productos de reacción no transformados. En el caso del empleo de un compuesto de boro como catalizador, no es absolutamente necesaria una descomposición con agua o con solución alcalina. En la destilación, éste se descompone y los productos de descomposición son eliminados también por la destilación. En este caso, queda solamente la resina terpenofenólica deseada como residuo de destilación. Cuando se emplean otros catalizadores de Friedel-Crafts, éstos pueden ser eliminados ventajosamente antes de la destilación por lavado con agua, ácido acuoso o solución alcalina, pero su separación anterior no es absolutamente necesaria. En este caso, después de la destilación, se encuentran juntamente con



288645

la resina en el residuo de destilación, pudiendo ser separados luego de la resina mediante lavado con agua, ácido acuoso o solución alcalina. También se puede destruir el catalizador añadiendo y removiendo compuestos alcalinos o alcalinotérreos básicos, anhidros y sólidos, como por ejemplo hidróxido de sodio, hidróxido de calcio o carbonato de sodio. Los productos de descomposición sólidos obtenidos son separados por filtración de la solución de resina.

La estructura de las resinas obtenidas es, con gran verosimilitud, la de un bisfenol del triciclodecano, estando combinado el resto de triciclodecano, en general, con los restos de fenol en posición o o p con sus grupos hidroxílicos. Las posiciones o y p de los restos de fenol todavía sin ocupar después de la alquilación con el dicitlopentadieno están sustituidos por completo, o también sólo en parte, por el hidrocarburo de terpeno, con polarización de un doble enlace del mismo. En el caso del empleo de un fenol de un solo núcleo, las resinas pueden estar representadas por la siguiente fórmula:

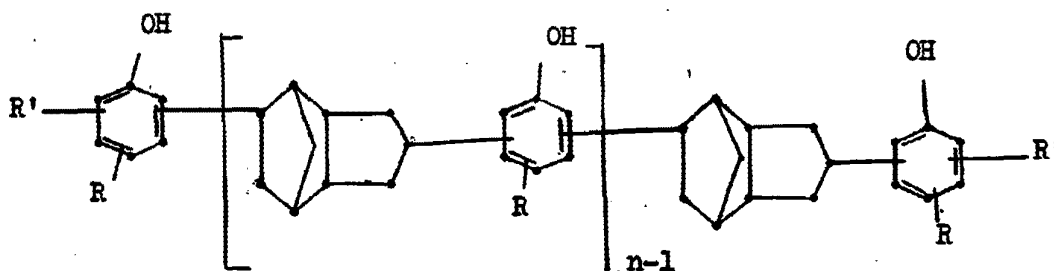


donde R es un resto de hidrocarburo de terpeno, preferiblemente un resto de la fórmula aditiva $C_{10}H_{17}$, R' es un resto de hidrocarburo de terpeno, preferiblemente también un resto de la fórmula aditiva $C_{10}H_{17}$, un grupo hidroxílico o un resto de alquilo. Los núcleos de fenol pueden eventualmente contener también otros restos de alquilo y/o grupos hidroxílicos y R se encuentra en posición o o p con respecto a un grupo hidroxílico, lo mismo que R', si representa un resto de hidrocarburo de terpeno.



288645

Se forman bisfenoles de esta estructura, ante todo, cuando la transformación se verifica en la relación molar fenol: dicitopentadieno: hidrocarburo de terpeno de aproximadamente 2 : 1 : 4. Al propio tiempo, se forman también cuerpos polímeros en los cuales se alternan restos de fenol y de triciclododecano. Estos cuerpos se forman especialmente cuando se emplea una cantidad de hidrocarburo de terpeno inferior a la que corresponde a las posiciones o y p libres del fenol, y respectivamente cuando se disminuye la relación del fenol con respecto al dicitopentadieno. Estos compuestos, de basarse en un fenol de un sólo núcleo, pueden estar representadas por la fórmula



donde R y R' tienen el significado anteriormente indicado y n es un número entero pequeño, preferiblemente 2, 3 o 4. También aquí, los restos de fenol pueden contener otros grupos alquílicos y/o hidroxílicos. Si n= 1, se obtiene la fórmula simplificada indicada anteriormente.

En las resinas descritas, se encuentra también en parte un enlace etéreo de los restos de terpeno al fenol. En las resinas obtenidas con canfeno, la proporción de productos etéreos es muy baja.

Las resinas obtenidas pueden ser empleadas como antioxidantes para esencia de trementina, constituyendo además valiosos productos intermedios.



288645

190 Se explica la invención con los ejemplos siguientes. Los puntos de fusión indicados están determinados por el método capilar de DIN 53 181. Los índices de hidróxilo han sido determinados por el método de la determinación de átomos activos de hidrógeno y están indicados en mg de KOH consumido por g de substancia. Los pesos moleculares fueron determinados ebulioscópicamente en benzol.

195 Ejemplo 1

a) En un matraz de tres cuellos, de una capacidad de 4 litros, con agitador, refrigerador de reflujo y embudo de goteo, se funden 376 g de fenol (4 mol) y se adicionan con 10 g de $\text{BF}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{COOH})_2$. A 100-120° C se adicionan luego a gotas 264 g de dicitlopentadieno (2 mol).

200 Empieza una reacción fuertemente exotérmica. Se remueve luego durante 3 horas a 130° C, se deja enfriar a 100° C, se añaden 700 ml de xilol seco y nuevamente 10 g de $\text{BF}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{COOH})_2$ y se añaden ahora a gotas 1088 g de canfeno fundido (8 mol). Después de una reacción
205 ulterior de tres horas, se destila el disolvente en vacío (aprox. 20 mm Hg), haciéndose subir lentamente la temperatura a 225° C. Se destilan entonces también productos de descomposición del catalizador, así como participantes en la reacción no transformados y productos oleosos de reacción. Se vierte entonces la resina en una escudilla.
210 Se obtienen 1650 g de una resina de color negro-moreno, p.f. 98 - 103° C, índice de hidróxilo 123,5 peso molar 699.

b) Una transformación, realizada de la misma manera, con 544 g de canfeno (4 mol), produjo 1150 g de una resina negro-morena. P.f. 103 - 109° C, índice de hidróxilo 162, peso molar 837.

215 c) La transformación análoga de 188 g de fenol (2 mol), 264 g de dicitlopentadieno (2 mol) y 272 g de canfeno (2 mol) produjo 700 g de una resina de color moreno oscuro, de p.f. 88 - 94° C, índice de hidróxilo 130, peso molar 690.



288645

220 d) La transformación análoga al Ejemplo c) con 544 g. de canfeno (4 mol) produjo 950 g de una resina negro-morena, de p.f. 84 - 90º C, índice de hidróxilo 110, peso molar 690.

Ejemplos 2 a 6

225 Análogamente al Ejemplo 1 a), se obtuvieron resinas en las cuales, en lugar de canfeno, se habían empleado distintos otros hidrocarburos de terpeno. Los datos característicos de las resinas así obtenidas están recogidos en la Tabla siguiente:

Ejem plo	Terpeno	Rendimiento	P.f.ºC	Índice de hidróxilo	Peso molar
2	alfa-pineno	1620 g	91-97º	77	736
230 3	beta-pineno	1600 g	97-101º	79	863
4	dipenteno	1540 g	93-97º	80	742
5	esencia de trementina +) sulfatada	1600 g	98-102º	79	782
235 6	mezcla de trementina++)	1600 g	97-102º	80	815

+) Composición: aprox. 72% de alfa-pineno, 16% de beta-pineno, 5% Δ_3 -careno, 4% de dipenteno, 3% de p-cimol.

240 ++) Composición: aprox. 20% de alfa-pineno, 50% de beta-pineno, 20% de dipenteno, 5% de careno, 5% de beta-felandreno.

Ejemplos 7 a 11

245 Análogamente a como se describió en los Ejemplos 1 a) y 1 b), se transformaron distintos fenoles (cada vez 4 mol) con 264 g (2 mol) de dicitlopentadieno y 544 g de canfeno (4 mol). Los datos de las resinas obtenidas pueden verse por la Tabla siguiente:



288345

Ejem- plo	Fenol	Rendimiento	P.f.ºC	Indice de hidroxilo	Peso molar
250	7 576 g de beta- naftol	1350 g	80-85	110	585
	8 432 g de p-cresol	1080 g	88-94	152	602
	9 600 g de p-sec. butilfenol	1180 g	63-69	134	704
255	10 880 g de isononil fenol (mezcla de isómeros)	1470 g	50-55	114	600
	11 488 g de 1,2,4-xile nol	950 g	72-77	153	572

Ejemplo 12

260 Si se trabaja de la manera indicada en el Ejemplo 1 a), pero, en lugar de 376 g (4 mol) de fenol, se emplean 432 g (4 mol) de m-cresol, se obtienen 1450 g de una resina de color moreno-oscuro de p.f. 75-80º C, indice de hidróxilo 107, peso molar 612.

Ejemplo 13

265 Si se trabaja de la manera indicada en el Ejemplo 1 a), pero, en lugar de 376g (4 mol), de fenol, se emplean 440 g (4 mol) de resorcina, se obtienen 1380 g de una resina de color negro-moreno, de p.f. 120-127º C, de indice de hidróxilo 246 y de peso molecular 911.

Ejemplo 14

270 Se funden 376 g (4 mol) de fenol y, removiendo, se adicionan con 25 g de cloruro de aluminio anhidro en polvo. A la suspensión así obtenida, se añaden a gotas a 100º C 264 g (2 mol) de dicitropentadieno. Se sigue removiendo durante 3 horas a 130º C, se enfría a 100º C y se diluye con 700 ml de bencina de petróleo seca (campo de ebullición 130 a 150º C). Se añaden nuevamente 25 g de clo-

288645



ruro de aluminio. A 120° C se añaden luego 1088 g (8 mol) de can-
feno fundido. Se sigue removiendo durante 3 horas a 130° C. A 70-
80° C se destruye el catalizador mediante adición de 500 ml de H₂O.

280 Se separa la capa acuosa. Por destilación en el vacío hasta una
temperatura de 225° C, se purifica el producto de disolvente. Se
obtienen 1650 g de resina morena, de p.f. 101-106° C, de índice de
hidróxilo 114 y de peso molar 761.

285 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania
el 5 de Junio de 1962, bajo el número F 36 982 IVd/39e, se acoge
a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Pro-
piedad Industrial y del artículo 4° del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES
=====

290 1). Procedimiento para la obtención de resinas terpenofenólicas,
caracterizado por hacerse reaccionar de manera en sí conocida fe-
noles, que en correspondencia de un grupo hidroxílico poseen cuan-
do menos dos posiciones o y/o p libres, en presencia de cataliza-
dores de Friedel-Crafts, y especialmente de trifluoruro de boro o
de sus compuestos de coordinación, con dicitlopentadieno por deba-
295 jo de su temperatura de depolimerización, por hacerse reaccionar
la mezcla de reacción obtenida preferiblemente en presencia del
mismo catalizador con terpenos mono- o bicíclicos y aislarse, pre-
feriblemente mediante destilación, la resina terpenofenólica.

300 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por
emplearse como catalizador el compuesto de coordinación constituí-
do por 1 mol de trifluoruro de boro y 2 moles de ácido acético.

3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracteri-
zado por emplearse fenol, dicitlopentadieno e hidrocarburo de ter-
peno en una relación molar de aproximadamente 2 : 1 : 4.

305 4). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3), caracteri-
zado por emplearse canfeno como hidrocarburo de terpeno.



288645

5). PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE RESINAS TERPENOFENOLICAS.

Esta Memoria consta de doce hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus hojas.

Madrid, a 1 de Junio de 1963

bar