

58347

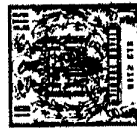
SECCION TECNICA
REGISTRACION S.R.L.

CLASE

P.-39.702

Dr. LG/Schi

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de CHEMISCHE WERKE ALBERT

SECCION TECNICA
REGISTRACION S.R.L.
CLASE B 01
CLASE D

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Albertstr. 10-14, Wiesbaden-Biebrich,
República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR ACIDO SULFURICO Y SUS
DERIVADOS CON REACCION ACIDA DESDE MEZCLAS DE
REACCION" (Clase internacional C07c C08g)



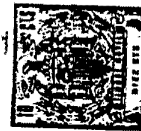
Hay una serie de procedimientos, en los cuales compuestos terpénicos insaturados, tales como aguarrás o esencia de trementina, ácidos resínicos naturales o caucho natural, son hechos reaccionar en presencia de ácido sulfúrico -la mayor parte de las veces concentrado- o de derivados del ácido sulfúrico de reacción rápida ácida. A estos pertenecen, sobre todo, procedimientos de isomerización, desproporcionación o de polimerización, así como la adición de compuestos fenólicos a terpenos. Por ejemplo, se ha aumentado el punto de fusión de ácidos resínicos naturales o de sus ésteres por dimerización mediante ácido sulfúrico, se han añadido fenoles a ácidos rasínicos naturales en presencia de ácido sulfúrico, o se ha cerrado ciclo de caucho sintético o natural en presencia de ácido sulfúrico.

En todos estos procedimientos, el ácido sulfúrico o los derivados de reacción ácida, después de terminar la reacción, son eliminados desde la masa de reacción por de pronto, por lavado, generalmente después de previa neutralización, por ejemplo con bicarbonato o con carbonato. Caso de que se utilizasen conjuntamente disolventes o se formasen componentes volátiles, estos son eliminados a continuación mediante un tratamiento térmico. Si el producto de reacción es de alto punto de fusión y/o viscoso, el procedimiento de lavado exige incluso el empleo de disolventes, los cuales a su vez deben ser separados posteriormente de nuevo por destilación. En cualquier caso, el tratamiento de los productos de reacción mediante un procedimiento de lavado es molesto.

Se ha encontrado ahora de forma sorprendente que



las porciones del ácido sulfúrico o de sus derivados de
reacción ácida pueden ser eliminados también desde mezclas
de reacción eliminando el ácido sulfúrico o los derivados
de ácido sulfúrico, evitando un procedimiento de separa-
5 ción por lavado o de neutralización, por descomposición
reductora mediante compuestos terpénicos insaturados a
temperaturas elevadas en las que tiene lugar una acción
de los compuestos terpénicos sobre el ácido sulfúrico o
sus derivados, por ejemplo, llevando y manteniendo la mez-
10 cla a temperaturas elevadas. Preferiblemente, el invento
se aplica a mezclas de reacción a base de compuestos ter-
pénicos insaturados, simplemente llevando y manteniendo
a temperaturas elevadas -con relación a las temperaturas
aplicadas en estas reacciones- a las masas de reacción que
15 se coloreaban generalmente de color pardo oscuro o casi
de negro, después de añadir el ácido sulfúrico o los de-
rivados de ácido sulfúrico. La presente reacción es apro-
piada por lo tanto también para la separación por reducción
de ácido sulfúrico o de sus derivados, tales como ácidos
20 sulfónicos y ésteres de ácido sulfúrico, desde productos
de reacción, desde los cuales estos no pueden ser separa-
dos sin más o solo pueden serlo perjudicando las propie-
dades de este producto, y que de por sí no contienen nin-
gún compuesto terpénico insaturado. En este caso se ponen
25 en libertad cantidades muy abundantes de sustancias gaseo-
sas, especialmente dióxido de azufre y también sulfuro de
hidrógeno; sin embargo, pueden aparecer además también
cantidades más pequeñas de azufre. Además, se forma agua.
Todos estos componentes pueden separarse, con un régimen
30 adecuado de temperatura, a la presión normal, y eventual-



mente también a presión reducida o elevada o en una corriente gaseosa inerte o, en el caso del azufre elemental formado, pueden ser expulsados. Simultáneamente tiene lugar una eliminación, considerable e incluso la mayor parte de las veces total, de la coloración de la masa de reacción provocada primero por el ácido sulfúrico o por sus derivados ácidos. En estos casos, se obtienen muchas veces productos incluso más claros que según el procedimiento de lavado usual.

5

10 Como derivados de reacción ácida del ácido sulfúrico se consideran, por ejemplo, los que contienen combinado el grupo SO_3 , pero en forma separable de manera relativamente fácil, de manera que se pueden descomponer a temperaturas elevadas, generalmente superiores a $120^{\circ}C$.

15 Dichos derivados son en primer lugar los ácidos sulfónicos formados a partir de ácido sulfúrico y compuestos aromáticos, tales como hidrocarburos, fenoles no sustituidos o sustituidos y/o ácidos carboxílicos, así como los ácidos sulfónicos y ésteres de ácido sulfúrico que se forman a

20 partir de ácido sulfúrico y compuestos no aromáticos, sobre todo los de naturaleza insaturada, tales como olefinas. Los fenoles, sustituidos o no sustituidos apropiados con hasta 18 átomos de carbono son, por ejemplo, alcoholfenoles o arilfenoles tales como isopropilfenol, ter-butilfenol, nonilfenol, dodecilfenol, fenol tratado con estireno, los diferentes fenilfenoles, halogenofenoles y nitrofenoles. Los ácidos sulfónicos que se han formado a partir

25 de ácidos carboxílicos son, por ejemplo, los diferentes ácidos mono- o di-carboxibencenosulfónicos, ácidos sulfosalicílicos y sulfoantranílicos.

30



Los derivados del ácido sulfúrico de reacción ácida pueden ser añadidos a las mezclas de reacción en forma pura. Sin embargo, pueden ser producidos también en una etapa de trabajo intercalada previamente a partir de ácido sulfúrico y de compuestos apropiados, eventualmente en forma de una mezcla madre o primaria. En calidad de compuestos apropiados se consideran para esto, por ejemplo, los que están contenidos de todos los modos en la mezcla de reacción, o también otros compuestos, tales como fenoles halogenados, nitrofenoles, hidrocarburos sulfonables, por ejemplo, de naturaleza aromática. También se puede hacer reaccionar por ejemplo la colofonia en primer lugar con ácido sulfúrico (véase Ejemplo 17) y a continuación, por adición de fenol u otros componentes de reacción, realizar una reacción con éstos.

En particular, se pueden citar como derivados apropiados del ácido sulfúrico: ácido orto- y para-fenol-sulfónico, los diferentes ácidos fenoldisulfónicos o alcohilfenolsulfónicos, tales como ácidos orto- o para-cresol-mono- o di- sulfónicos en los que los grupos SO_3H son vecinos del grupo OH, ácidos butilfenolsulfónicos, ácidos octil- y dodecil-fenolsulfónicos, ácidos sulfónicos de fenoles sustituidos por arilo, tales como los de los fenilfenoles, ácidos sulfónicos de fenoles polivalentes, tales como de la resorcina, ácidos sulfónicos de condensados de fenol y aldehído, tales como de los dihidroxidifenilmetanos, así como de los condensados ulteriores de estos conocidos como novolacas, ácidos orto- o para-halogenofenol-sulfónicos o -disulfónicos, ácido 2,4-diclorofenolsulfónico, ácido para-toluenosulfónico, los diferentes



ácidos sulfónicos de los xilenos, del mesiliteno, del difenilo y del naftaleno, ácidos halogenosulfónicos tales como ácidos cloro- o bromo-sulfónico, ésteres de ácido sulfúrico, tal como se obtiene por adición de ácido sulfúrico a olefinas, por ejemplo a terpenos cíclicos y acíclicos, o ácidos sulfónicos de estos terpenos.

En el procedimiento según el invento, el ácido sulfúrico es reducido por la masa de reacción a SO_2 , S ó incluso a H_2S , con lo cual puede estar aparejada una deshidrogenación de la masa de reacción. Los derivados de reacción ácida, incluidos los productos de reacción previa, por ejemplo, de ácido sulfúrico con colofonia, son separados al calentar y son eliminados por reducción las partes que contienen azufre. Por lo tanto, no es necesario ningún procedimiento de neutralización y/o de lavado. También desaparece un tratamiento con vapor de agua. Incluso se puede renunciar a un tratamiento en vacío con el fin de eliminar los últimos vestigios de ácido. Antes bien, los productos tienen una reacción prácticamente neutra siempre que no se incorpore o introduzca en el producto final una acidez por parte de otros grupos funcionales contenidos en los materiales de partida. Esta destrucción por reducción, hasta ahora desconocida, del ácido sulfúrico o de los derivados de ácido sulfúrico se hace posible evidentemente en todos los productos de reacción constituidos a partir de terpenos, siempre que contengan todavía dobles enlaces olefínicos remanentes. En este caso, se entienden como compuestos terpénicos las formas poliméricas del isopreno o derivados de éste, independientemente de que sean de procedencia natural, tal como los ácidos resínicos, el caucho natural o la esencia de trementina, o



de que se hubieran formado de manera sintética, tal como el poliisopreno, y de que sean cíclicos o acíclicos. También se pueden hacer reaccionar adicionalmente de acuerdo con el invento los productos de la reacción Diels-Alder de colofonia con ácidos carboxílicos o dienófilos derivados, tales como anhídrido de ácido málico, o productos de esterificación del mismo.

También es posible una deshidrogenación de colofonia a temperaturas de trabajo superiores mediante ácido sulfúrico concentrado, resultando nuevamente resinas claras.

En las mezclas pueden estar contenidos eventualmente también otros componentes, tales como disolventes, fenoles monovalentes o polivalentes, eventualmente de varios núcleos o derivados de los mismos, aceites grasos y similares. Especialmente se presenta una aplicación esencial del modo de trabajo de acuerdo con el invento en los procedimientos en los cuales se añaden fenol y/o fenoles sustituidos en calidad de componentes de reacción y/o de disolvente. En calidad de fenoles se pueden citar, por ejemplo, fenol, resorcina, los diferentes cresoles, xilenoles u otros alcoholfenoles tales como butil-, octil-, nonil-, o dodecil-fenol, naftoles, fenoléteres tales como anisol, clorofenoles, fenilfenoles u otros arilfenoles, ácidos fenolcarboxílicos o bisfenoles, tales como diano (4',4'-dihidroxidifenilpropano) o sus homólogos superiores o inferiores, tales como 4',4'-dihidroxidifenilmetano. Como derivados se pueden citar novolacas con al menos 3 núcleos.

Existe una pluralidad de productos de reacción en cuya preparación están presentes por cualquier causa



ácido sulfúrico o derivados ácidos, tales como ésteres de ácido sulfúrico o ácidos sulfónicos, por ejemplo, se utilizaron en calidad de medio de reacción o de catalizadores y su eliminación es al menos deseable. Esto se puede lograr de acuerdo con el invento añadiendo, por ejemplo, al final de la reacción principal, compuestos terpénicos insaturados apropiados, en las cantidades que son necesarias para la reducción de las porciones de ácido sulfúrico por calentamiento.

Esta reacción intercalada a continuación es aplicable a productos de reacción que se obtuvieron según los más diferentes procedimientos, por ejemplo, por una condensación, polimerización o alcoholación, la última especialmente con formación de enlaces C-C- ó C-N-, eventualmente también con formación de ésteres. Se aconseja especialmente cuando la separación del ácido desde el producto de reacción es necesaria pero mediante los métodos usuales sólo se puede lograr de manera difícil o molesta. Sobre todo, se pueden eliminar de esta manera grupos también de ácido sulfónico o de éster de ácido sulfúrico, que se han formado sólo durante la reacción principal como subproductos perturbadores y difícilmente separables.

Por ejemplo, se puede eliminar ácido sulfúrico que se utilizó catalíticamente para alcoholación de fenol o derivados fenólicos con olefinas y cicloolefinas, por ejemplo, con diisobutileno, ciclohexeno, estireno, (en el grupo olefínico) y similares, sin procedimientos de lavado ni de neutralización descomponiéndolos en un tratamiento ulterior con colofonia, pineno, dipenteno, o con terpenos apropiados a temperatura elevada. En cualquier caso, el procedimiento es aplicable de manera gene-



5 ral a productos de reacción de fenoles con compuestos insaturados, que muestran solo una mala acción reductora o incluso ninguna acción reductora sobre las porciones de ácido sulfúrico o de ácido sulfónico, por ejemplo también a productos de adición de fenoles con ésteres insaturados, ácidos grasos entre otros.

10 El presente modo de trabajo es apropiado además por ejemplo para la purificación de productos de reacción de fenoles o derivados fenólicos con aldehidos, especialmente formaldehido, o con cetonas o con compuestos que se-
15 paran tales compuestos carbonílicos bajo las condiciones de reacción, que se pueden obtener solo mediante una reacción que transcurre de manera relativamente lenta, y en cuya preparación se recurre por lo tanto a ácido sulfúrico o a ácidos sulfónicos en calidad de agentes de condensación fuertes. En este caso es indiferente que los fenoles o los derivados fenólicos, o el compuesto carbonílico, o ambos, reaccionen entre ellos de manera lenta. En la utilización de ácido sulfúrico existe en tales casos
20 el peligro de que se incorpore, al menos parcialmente, en forma de ácidos sulfónicos o de ésteres de ácido sulfúrico ácidos en el producto de condensación; en cualquier caso, pueden ser eliminados de nuevo a continuación según los métodos conocidos hasta ahora solo con grandes
25 dificultades o no pueden ser eliminados de ninguna manera. Estas porciones de ácido sulfúrico incorporadas pueden perturbar sin embargo de manera extraordinaria en el ulterior tratamiento o transformación de los productos, provocando por ejemplo, al calentar una descomposición que
30 transcurre con formación de colores oscuros. Dichos procedimientos que transcurren de manera relativamente len-



ta, y que por tanto exigen agentes de condensación vigorosos, debían realizarse por lo tanto hasta ahora frecuentemente con ácido clorhídrico concentrado, lo cual exigía no obstante recipientes de reacción especialmente resis-
5 tentes contra la corrosión y por lo tanto costosos. Según el presente procedimiento se puede trabajar sin embargo de manera más sencilla con ácido sulfúrico y se obtienen en este caso además productos finales claros y estables.

Como fenoles que reaccionan de manera relativa-
10 mente lenta se citan, por ejemplo, alcoholfenoles de cadena larga con una cadena hidrocarbonada de 3 a 15 átomos de carbono, tal como por ejemplo, para-ter-butyl-, para-diisobutil- ó para-triisobutil-fenol, halogenofenoles tales como mono- ó di-cloro- ó mono- o di-bromo-fenoles,
15 arilfenoles, especialmente para-arilfenoles tales como para-fenilfenol, fenoles que contienen varios anillos tales como naftoles, o bisfenoles, tales como para, para'-dihidroxi-deifenilalcanos, fenoléteres con radicales alifáticos portadores de grupos COOH u OH, saturados o insa-
20 turados, con 1 a 12 átomos de carbono tales como fenetol, ácido fenoxiacético difenilglicerinéter, fenilaliléter, entre otros, o fenoléteres con radicales aromáticos.

Compuestos carbonílicos que reaccionan de mane-
ra relativamente lenta son sobre todo los que tienen 2- a
25 9 átomos de carbono, tales como acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído o isobutiraldehído, acetona, ciclohexanona o acetofenona. Así, por ejemplo, el producto de reac-
ción preparado a partir de 2 moles de fenol y 1 mol de ace-
tona con ayuda de ácido sulfúrico, que consiste esencial-
30 mente en 4,4'-dihidroxi-difenilpropano (diano) no puede ser calentado por encima del punto de fusión, ni destilado sin



descomponerse, incluso después de cuidadoso lavado con agua, ya que vestigios de ácidos sulfónicos no susceptibles de ser separados por lavado producen una disociación del diano que transcurre con formación de color oscuro.

5 En la destilación en presencia de colofonia o de otros terpenos tales como pineno, no se presentan sin embargo estos fenómenos de descomposición, y se obtiene un producto claro susceptible de ser destilado en vacío sin descomponerse.

10 Sin embargo, también a partir de productos de reacción exentos de fenoles, para cuya preparación se utilizaron en calidad de medio de reacción ácido sulfúrico o ácidos sulfónicos, o en los cuales se forman ácidos sulfónicos o ésteres ácidos de ácido sulfúrico como subproductos perturbadores indeseables, pueden ser eliminados
15 estos compuestos, sin procedimientos de lavado ni de neutralización, por tratamiento ulterior térmico con compuestos terpénicos. Por ejemplo, los procedimientos de polimerización de olefinas realizados con ácido sulfúrico,
20 por ejemplo la preparación de las resinas de cumarona e indeno, traen consigo dificultades que resultan por la incorporación de ácidos sulfónicos que actúan emulsionando y coloreando de oscuro (véase J. Scheiber; Chemie und Technologie der künstlichen Harze (1943) página 267 y
25 siguiente). Según el presente modo de trabajo se puede evitar sin embargo totalmente la neutralización y separación por lavado de las porciones de ácido sulfúrico y a pesar de ello obtener productos finales relativamente claros, si después de tener lugar la polimerización se añaden
30 terpenos y se separan por destilación a presión normal las porciones volátiles no polimerizadas.



Para la eliminación por reducción del ácido sulfúrico o de sus derivados tales como ésteres de ácido sulfúrico y ácidos sulfónicos, son especialmente apropiados los compuestos terpénicos antes citados y entre estos especialmente bien nuevamente los ácidos resínicos naturales. Su cantidad se escoge convenientemente de manera que sea suficiente precisamente para la reducción del catalizador y no influya negativamente sobre las propiedades naturales de los productos de condensación; se encuentra generalmente en una cantidad en peso entre 2 veces y 10 veces mayor que la del ácido sulfúrico o de los derivados de ácido sulfúrico presentes y, expresado de otra manera, la mayor parte de las veces en 3 a 30% en peso de la cantidad de policondensado. Evidentemente, se pueden añadir también cantidades todavía mayores de los compuestos terpénicos.

Cuando el ácido sulfúrico o sus derivados han sido eliminados desde las resinas mediante una adición de compuestos terpénicos, las propiedades esenciales para la aplicación son frecuentemente mejoradas de manera esencial mediante el tratamiento ulterior con los terpenos. En este caso se obtienen productos que no solamente son de color claro sino que además tienen un punto de fusión más alto y mejores solubilidades que los que fueron preparados a partir de las mismas cantidades de los mismos materiales de partida, pero que fueron tratados por procedimientos de lavado.

El presente procedimiento se lleva a cabo generalmente dentro del margen de temperaturas de 50 a 320°C, preferiblemente de 170 a 280°C. Sin embargo, se han de entender estos datos de temperatura de tal manera que la des



composición pueda comenzar ya a temperaturas verdaderamente bajas, por ejemplo, a la temperatura ambiente, según los componentes de reacción presentes, y que naturalmente no se apliquen temperaturas en las que se descompondría incluso la resina libre de ácido sulfúrico o de sus derivados. Para la eliminación prácticamente completa del grupo SO_3 y/o para la obtención de productos prácticamente incoloros son necesarias generalmente sin embargo, temperaturas de la menos 170°C . También es posible trabajar bajo presión reducida o - de manera menos ventajosa - bajo presión elevada. La temperatura a la que se inicia la descomposición por reducción del ácido sulfúrico o de los derivados de ácido sulfúrico, es diferente en cada caso. En reacciones con ácidos resínicos ya comienza aproximadamente por debajo de 80 a 100°C , por ejemplo, a 50°C , y se intensifica mucho entre 120 y 170°C , y se completa a temperaturas todavía superiores.

En otros casos, por ejemplo, en reacciones con poliisopreno en presencia de fenoles, o con hidrocarburos terpénicos, la destrucción o descomposición por reducción comienza en ciertas circunstancias solo por encima de 150°C . Evidentemente, el transcurso de la eliminación por reducción de acuerdo con el invento del ácido sulfúrico o de los derivados de ácido sulfúrico depende también de sus cantidades.

Era sorprendente que la eliminación térmico-reductora del ácido sulfúrico o de los derivados de ácido sulfúrico transcurriese usualmente sin reacciones secundarias perturbadoras tales como las que aparecen frecuentemente por ejemplo, en ácidos resínicos en forma de la descarboxilación del grupo carboxilo.



Los procedimientos técnicos citados inicialmente así como procedimientos similares, siempre que hagan uso en calidad de medio de reacción del ácido sulfúrico diluido o concentrado, pueden ser realizados con ayuda del invento de manera mucho más sencilla que cuando, como hasta ahora, los ácidos debían ser eliminados por lavado. En este caso, se obtienen productos finales claros. Los productos preparados según el procedimiento del invento son valiosos productos intermedios o productos finales, por ejemplo, materias primas para barnices. Por lo demás, son apropiados para los fines de aplicación conocidos, por ejemplo, para la producción de revestimientos, pegamentos y tintas de imprenta.

En los siguientes ejemplos las partes son partes en peso. Los puntos de fusión fueron determinados siempre según el método capilar.

Ejemplo 1

300 partes de fenol son mezcladas con 3 partes de ácido sulfúrico concentrado. A continuación se añaden gota a gota a 50°C , en el transcurso de 3 horas, 300 partes de aguarrás o de esencia de trementina, de manera que la temperatura aumente de forma continua hasta 80°C - causado por la reacción exotérmica - . Durante 5 horas se eleva la temperatura lentamente hasta 170°C y se deja la mezcla a esta temperatura hasta que la mezcla de reacción sea clara y esté prácticamente libre de dióxido de azufre. A continuación se calienta hasta 220°C y se separa por destilación el fenol en exceso. En el transcurso de dos horas adicionales se calienta hasta 260°C , pasando por des-



tilación muy pocos componentes resinosos. Quedan como residuo 350 partes de una resina fenólica-terpénica de color amarillo claro, que funde a 70°C . Una solución en una mezcla de iguales partes en volumen de tolueno y etanol reacciona frente al naranja de metilo de manera prácticamente neutra, y por lo tanto está libre de ácido sulfúrico.

Ejemplo 2

A 300 partes de fenol se añaden, a 170°C , 300 partes de poliisopreno desmenuzado y 10 partes de ácido sulfúrico concentrado y se mantiene la mezcla durante 7 horas a esta temperatura. En este caso el poliisopreno se disuelve gradualmente, desprendiéndose dióxido de azufre. La masa de reacción coloreada al comienzo de negro pardo se aclara en este caso de manera considerable. A continuación el fenol en exceso es separado por destilación a temperatura hasta de 260°C . El producto se obtiene con un rendimiento de 330 partes y es utilizable como materia prima para barnices. Una solución en una mezcla de iguales partes de tolueno y etanol reacciona de forma neutra frente al naranja de metilo.

Si en lugar de poliisopreno sintético se utiliza caucho natural y/o si se realiza el cierre de ciclo, en lugar de en presencia de fenol, en presencia de otro disolvente tal como un hidrocarburo alifático, aromático o halogenado, también se obtienen productos libres de ácido sulfúrico.



Ejemplo 3

600 partes de éster glicerínico de colofonia y 300 partes de fenol son mezcladas a 80°C con 12,5 partes de ácido sulfúrico concentrado. Con formación de color
5 oscuro y desprendimiento de dióxido de azufre la temperatura se eleva hasta aproximadamente 90°C. Al calentar adicionalmente hasta 180°C se desprende la cantidad principal de dióxido de azufre. Después de separar por destilación en vacío el fenol en exceso queda como residuo una
10 resina de color ámbar, libre de ácido sulfúrico, con un rendimiento de 680 partes, que muestra un punto de fusión de 115°C.

Ejemplo 4

650 partes de un producto de reacción de 1400
15 partes de colofonia con 300 partes de anhídrido de ácido maleico y 250 partes de fenol son mezcladas a 80°C con 15 partes de ácido sulfúrico concentrado. Se inicia una pequeña elevación de la temperatura, una formación de color oscuro y un desprendimiento de dióxido de azufre. El des-
20 prendimiento de gas está terminado al llegar a 180°C. Después de separar por destilación el fenol en exceso quedan 670 partes de una resina amarilla, libre de ácido sulfúrico, con el punto de fusión de 117°C.

Ejemplo 5

25 300 partes de colofonia son disueltas en 100



partes de tolueno a 70°C . A continuación se enfría hasta -100°C . En el espacio de una hora se añaden gota a gota 25 partes de ácido sulfúrico concentrado de manera que no se pase de 40°C . A continuación la mezcla es mantenida durante 8 horas por debajo de 40°C . Durante este período de tiempo tienen lugar tanto la polimerización como el desprendimiento de dióxido de azufre. A continuación se calienta hasta 220°C , aclarándose el producto de reacción prácticamente hasta el tono de color primitivo. El punto de fusión de la resina formada se ha elevado en aproximadamente 25°C con relación al de la colofonia primitiva. El índice de ácido ha descendido desde 165 al comienzo hasta 146. Una mezcla de una muestra de este producto y de agua reacciona de manera prácticamente neutra frente a naranja de metilo.

Ejemplo 6

600 partes de colofonia y 220 partes de una mezcla técnica de cresoles predominantemente con meta-cresol, son mezcladas a 80°C con 12,5 partes de ácido sulfúrico concentrado. En este caso, a causa de la reacción exotérmica, se inicia una elevación de temperatura hasta 95°C con formación de color oscuro. Al seguir calentando hasta 150°C tiene lugar un intenso desprendimiento de dióxido de azufre, aclarándose la mezcla de reacción prácticamente hasta el tono de color primitivo. El meta-cresol en exceso es separado a continuación por destilación en vacío. Quedan como residuo 660 partes de una resina libre de ácido sulfúrico y muy clara, que funde a 113°C . Si se utiliza



una mezcla técnica de cresoles predominantemente con para-cresol se obtiene análogamente una resina de color amarillo claro.

Ejemplo 7

5 300 partes de colofonia y 130 partes de ortoclo-
fenol son mezcladas a 80°C con 6 partes de ácido sulfúri-
co concentrado. Con formación de color oscuro y desprendi-
miento de SO₂ la temperatura sube hasta 90°C. La cantidad
principal de dióxido de azufre se desprende a 150°C, aclara-
10 rándose la mezcla de reacción prácticamente hasta el tono
de color primitivo. La separación por destilación del orto-
clorofenol que no ha reaccionado se realiza en vacío.
Después de esto queda una resina amarilla libre de ácido
sulfúrico, con un rendimiento de 310 partes y un punto de
15 fusión de 89°C.

Ejemplo 8

600 partes de colofonia y 300 partes de orto-
sec-butilfenol son mezcladas a 80°C con 12,5 partes de áci-
do sulfúrico concentrado. En este caso la temperatura se
20 eleva hasta 90°C con formación de color oscuro. Al calen-
tar hasta 150°C se desprende dióxido de azufre. La carga,
después de esto clara, es liberada por destilación en va-
cío del orto-sec-butilfenol en exceso. Se obtienen 660
partes de resina libre de ácido sulfúrico con un punto de
25 fusión de 105°C. Si en lugar del orto-sec-butilfenol se
hace reaccionar la misma cantidad de para-ter-butilfenol,



se obtiene análogamente una resina de color ámbar. Si se hace reaccionar la colofonia análogamente con octil- o con nonilfenol (pero en cada caso con 200 partes), se obtienen también resinas claras.

5

Ejemplo 9

600 partes de colofonia y 250 partes de 1,2,4-xilenol son mezcladas a 80°C con 13 partes de ácido sulfúrico concentrado. Con formación de color oscuro y desprendimiento de SO₂ tiene lugar una elevación de temperatura hasta 90°C. La cantidad principal de dióxido de azufre se desprende a 150°C. El xilenol en exceso es separado por destilación en vacío, quedando 620 partes de una resina de color amarillo dorado, libre de ácido sulfúrico, que funde a 102°C.

15

Ejemplo 10

600 partes de colofonia y 110 partes de resorcina son mezcladas lentamente a 100°C con 2,5 partes de ácido sulfúrico concentrado. Con formación de color oscuro la temperatura se eleva por reacción exotérmica hasta 122°C. En este caso la mezcla de reacción se aclara y se hace muy viscosa. La cantidad principal de dióxido de azufre se desprende a 140°C. La resina clara libre de ácido sulfúrico remanente, (620 partes), funde a 122°C.



Ejemplo 11

300 partes de colofonia y 145 partes de alfa-naftol son mezcladas a 80°C con 6 partes de ácido sulfúrico concentrado. Con formación de color oscuro se eleva la temperatura hasta 100°C, haciéndose muy viscosa la mezcla de reacción. El desprendimiento de SO₂ comienza a 90°C. La resina que se aclara en la destilación en vacío queda con un rendimiento de 325 partes y funde a 113°C.

10

Ejemplo 12

600 partes de colofonia y 230 partes de diano (bisfenol A) son mezcladas a 135°C con 2,5 partes de ácido sulfúrico concentrado. Con intenso desprendimiento de SO₂ y con formación de color oscuro, la temperatura se eleva hasta 140°C. La cantidad principal de dióxido de azufre se desprende a 150°C. Después de destilar en vacío se obtiene un producto de reacción muy claro, libre de ácido sulfúrico, con un rendimiento de 620 partes; punto de fusión 112°C.

20

Ejemplo 13

600 partes de colofonia y 320 partes de una novolaca preparada de manera usual a partir de 1 mol de fenol y 0,8 moles de formaldehído, son mezcladas a 120°C con 10 partes de ácido sulfúrico concentrado. La temperatura se eleva por reacción exotérmica hasta 135°C ha-

25



ciéndose la mezcla de reacción oscura y viscosa. Dentro del margen de temperaturas entre 180°C y 200°C tiene lugar un intenso desprendimiento de dióxido de azufre. En este caso la resina se aclara. Después de un tratamiento en vacío se obtienen 800 partes. La resina está libre de ácido sulfúrico y el punto de fusión es de 130°C .

Ejemplo 14

600 partes de colofonia y 220 partes de anisol son mezcladas a 80°C con 5 partes de ácido sulfúrico concentrado. Por reacción exotérmica la temperatura sube hasta 90°C , coloreándose la mezcla de reacción de color oscuro. Después de seguir calentando hasta 150°C y de mantener durante largo tiempo a esta temperatura está terminado el desprendimiento de dióxido de azufre, que se inicia a partir de aproximadamente 100°C . El anisol en exceso es separado por destilación en vacío. Después de esto quedan 640 partes de una resina clara, libre de ácido sulfúrico, con un punto de fusión de 118°C .

Ejemplo 15

300 partes de fenol son mezcladas con 3 partes de ácido orto-clorofenol-sulfónico. A continuación se añaden gora a gora a 50°C en el transcurso de 3 horas 600 partes de aguarrás o esencia de trementina de manera que la temperatura sube de forma continua hasta 100°C provocado por la reacción exotérmica. Durante 3 horas adicionales se eleva la temperatura lentamente hasta 190°C y se



deja la mezcla a esta temperatura hasta que la mezcla de reacción es clara y está prácticamente libre de dióxido de azufre. A continuación se calienta hasta 220°C y se separa por destilación el fenol en exceso. En el transcur-
5 so de otras dos horas adicionales se calienta hasta 270°C, pasando por destilación componentes resinosos. Quedan como residuo 700 partes de una resina fenólica-terpénica amarilla, que funde a 70°C (~~según el método capilar~~). Una
10 solución en una mezcla de partes en volumen iguales de tolueno y metanol reacciona de forma prácticamente neutra frente a naranja de metilo, y por lo tanto está libre de ácido orto-clorofenol-sulfónico.

Ejemplo 16

A 300 partes de fenol se añaden, a 175°C, 300
15 partes de poliisopreno desmenuzado y 5 partes de una mezcla de ácido orto- y para-fenol sulfónico, y se mantiene la mezcla durante 8 horas a esta temperatura. En este caso el poliisopreno se disuelve gradualmente, desprendiéndose dióxido de azufre. La masa coloreada al comienzo de
20 color negro pardo se aclara en este caso de forma considerable. A continuación el fenol en exceso es separado por destilación a temperaturas hasta de 260°C. El producto se obtiene con un rendimiento de 330 partes y puede ser
25 utilizado como materia prima para barnices. Una solución en una mezcla de iguales partes en volumen de tolueno y etanol reacciona de forma neutra frente al naranja de metilo.

Si en lugar de poliisopreno sintético se utiliza



caucho natural y/o se realiza el cierre de ciclo, en lugar de en presencia de fenol, en presencia de otro disolvente tal como un hidrocarburo alifático, aromático o halogenado, también se obtienen productos libres de ácido fenol-sulfónico.

Ejemplo 17

A 600 partes de colofonia se añaden a 100°C lentamente 12 partes de ácido sulfúrico concentrado. Se forma un producto de sulfonación; bajo coloración de color oscuro, la temperatura sube por reacción exotérmica hasta 135°C, haciéndose más viscosa la mezcla de reacción. A continuación se añaden 280 partes de fenol calentado a 60°C y se mantiene la mezcla durante 2 horas a 120°C. En el ulterior caldeo tiene lugar entre 170 y 190°C un intenso desprendimiento de dióxido de azufre; a 220-240°C se realiza un aclarado de la mezcla de reacción. Se obtienen después de un tratamiento en vacío, 700 partes de una resina amarilla con un punto de fusión de 125°C.

Ejemplo 18

600 partes de colofonia y 320 partes de una novolaca preparada de manera usual a partir de 1 mol de fenol y 0,8 moles de formaldehído, son mezcladas a 120°C con 10 partes de ácido clorosulfónico. La temperatura sube por reacción exotérmica hasta 130°C, haciéndose la mezcla de reacción oscura y viscosa. Dentro del margen de temperaturas entre 180 y 220°C tiene lugar un intenso desprendimiento



to de dióxido de azufre. En este caso la resina se hace más clara. Después de un tratamiento en vacío se obtienen 800 partes de una resina de color ámbar. Esta está libre de ácido clorosulfónico; el punto de fusión es de 130°C.

5

Ejemplo 19

752 partes de fenol, 548 partes de aldehído iso-
butírico, y 4 partes de ácido sulfúrico son puestas a ebu-
llición bajo reflujo durante 8 horas. En este caso la tem-
peratura se eleva en el espacio de dos horas desde 68°C
10 hasta 110°C. El contenido de aldehído isobutírico después
de 8 horas es de 1,7%. Se añaden a la carga 20 partes de
colofonia de miera (o de trementina de pino) y se separan
por destilación las porciones volátiles. En este caso la
temperatura se eleva hasta 260°C. A partir de 180°C se
15 inicia un notable aclarado de la carga coloreada original-
mente de color pardo negro. Al llegar a 260°C se enfría.
Resultan 1108 partes de una resina de color ámbar con un
índice de color de 30 a 35 (de acuerdo con Hellige) y un
punto de fusión de 85°C. Una solución en una mezcla de
20 iguales partes de tolueno y etanol reacciona de forma neu-
tra frente a naranja de metilo.

Ejemplo 20

Se funden 300 partes de para-ter-butilfenol, se
añaden 2 partes de ácido fenolsulfónico y se añaden gota
25 a gota lentamente a 105°C 100 partes de acroleína. En el
espacio de dos horas se ha consumido la acroleína. A la



carga de color negro se añaden 25 partes de colofonia de tall, se sigue agitando durante una hora a 110°C y se separan a continuación las porciones volátiles por destilación bajo presión normal. La carga comienza a aclararse a 120°C, desprendiéndose SO₂. Al llegar a 260°C está terminado el desprendimiento de ácido. La carga es calentada todavía hasta 290°C y a continuación es enfriada hasta 180°C bajo gas protector. Resultan 320 partes de una resina clara con un índice de color (de acuerdo con Hellige) entre 20 y 30. La solución de la resina en una mezcla de partes iguales de tolueno y etanol reacciona de forma neutra frente a naranja de metilo.

Ejemplo 21

188 partes de fenol y 63 partes de acetona son condensadas con 800 partes de ácido sulfúrico al 72% a 40°C durante 30 horas. En este caso comienza a separarse en forma cristalina el 4,4'-dihidroxi-difenilpropano formado. La formación de cristales es favorecida por enfriamiento y por adición de 10 partes de tolueno. Los cristales son separados por filtración, son lavados a fondo con agua y son secados en la estufa de secado con aire a 85°C. El punto de fusión es de 153°C. También después de lavado repetido, incluso después de añadir amoníaco, no se muestran totalmente libres de ácidos sulfónicos formados, los cuales por ejemplo en una destilación a 15-20 torr causan una considerable descomposición con formación de grandes cantidades de residuo. El destilado obtenido está intensamente coloreado de amarillo naranja y contiene, junto



a otros productos, mucha cantidad de fenol mononuclear. Además quedan como residuo cantidades muy abundantes de un residuo casi negro.

5 Si al producto crudo que ha de ser destilado se añade 5% de colofonia, puede ser destilado prácticamente sin descomposición. El destilado es casi incoloro y consiste en 4,4'-dihidroxi-difenilpropano puro. El residuo remanente de aproximadamente 8% es además mucho más claro que el residuo que se obtiene sin añadir colofonia.

10 De igual manera se pueden mezclar el 4,4'-dihidroxidifenilpropano que contiene ácido sulfónico con 5% de alfa-pineno en lugar de con 5% de colofonia, y puede ser destilado a continuación a 15-20 torr sin descomponerse. En este caso se obtiene de nuevo un destilado muy puro del 4,4'-dihidroxidifenilpropano, y queda como residuo menos de 5%.

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 17 de Noviembre de 1967, bajo el número P. 16 43 829.2 antes C. 43872
20 IVb/12 o; 28 de Marzo de 1968, número P 17 68.068.1, y 3 de Agosto de 1968, número P 17 93 116.7, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

25 Los puntos de invención propia y nueva que se



presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Procedimiento para eliminar ácido sulfúrico y sus derivados con reacción ácida desde mezclas de reacción, caracterizado porque el ácido sulfúrico o los derivados de ácido sulfúrico son eliminados, evitando un procedimiento de lavado y/o de neutralización, por descomposición por reducción mediante compuestos terpénicos insaturados a las temperaturas elevadas en las que tiene lugar una acción de los compuestos terpénicos sobre el ácido sulfúrico o sus derivados.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido sulfúrico es eliminado desde mezclas de reacción que contienen además compuestos terpénicos insaturados.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque las mezclas, además de ácido sulfúrico o derivados de ácido sulfúrico, contienen además otros componentes, tales como disolventes, fenoles monovalentes o polivalentes, eventualmente de varios núcleos o derivados de los mismos, aceites grasos, etc.

25 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 ó 3, caracterizado porque la mezcla contiene una novólaca.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado porque la descomposición del ácido sulfúrico tiene lugar a una temperatura de al menos 50°C.

30 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado porque en lugar de ácido sulfúrico



se elimina un derivado del ácido sulfúrico desde mezclas de reacción que además contienen compuestos terpénicos insaturados.

5 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la descomposición del ácido sulfúrico o derivados del ácido sulfúrico se realiza a una temperatura de 50 a 320°C, preferiblemente de 170 a 280°C.

10 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el ácido sulfúrico o sus derivados son eliminados desde productos de reacción que de por sí no contienen ningún compuesto terpénico insaturado.

15 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque al producto de reacción que contiene el ácido sulfúrico o el derivado de ácido sulfúrico se añade una cantidad de compuestos terpénicos insaturados, para la eliminación del ácido sulfúrico o de los derivados de ácido sulfúrico, que es de 2 veces a 10 veces mayor
20 que la cantidad en peso del ácido sulfúrico o de los derivados de ácido sulfúrico presentes.

25 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 8 y 9, caracterizado porque el producto de la reacción, para eliminar el ácido sulfúrico o los derivados de ácido sulfúrico, se añade una cantidad de compuestos terpénicos insaturados que es de 3 a 30% en peso del producto de reacción.

30 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el ácido sulfúrico o los derivados de ácido sulfúrico son eliminados a presión redu-

cida o elevada.

5 12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el ácido sulfúrico o el derivado de ácido sulfúrico es eliminado a partir de un producto de cierre de ciclo de caucho natural o sintético.

13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el ácido sulfúrico o su derivado es eliminado a partir de un producto de dimerización de ácidos resínicos naturales o sus ésteres.

10 14.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el ácido sulfúrico o su derivado es eliminado a partir de un producto de reacción de un fenol con ácidos resínicos naturales.

15 15.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el ácido sulfúrico o el derivado de ácido sulfúrico es eliminado de una resina fenólica-terpénica.

20 16.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se destila 4,4'-dihidroxi-difenilpropano impurificado por ácidos sulfónicos, en presencia de terpenos insaturados.

17.- Procedimiento para eliminar ácido sulfúrico y sus derivados con reacción ácida desde mezclas de reacción.

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