

30 ENE. 

411106

PATENTE DE INVENCION

411106

Ref: Le A 14 217-Sp.

Int. Cl.².

C07C

F.E. 10-3-75

Memoria Descriptiva

sobre:

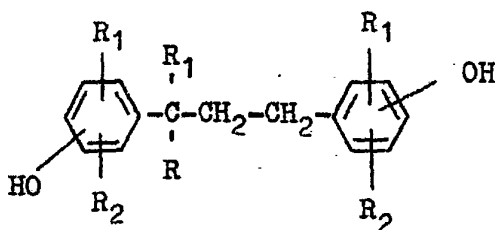
Procedimiento para la obtención de 2,4-bis-(hidroxifenil)-butanos.

=====

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

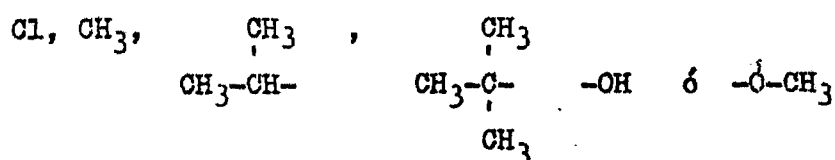
La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de 2,4-bis-(hidroxifenil)-butanos, de fórmula general 1



caracterizado porque se hace reaccionar fenol o fenoles, con una posición orto ó para libre con relación al grupo OH, con butadieno o butadienos, en presencia de un ácido anhídrido.

En la fórmula general I, R significa H, CN, CH₃ o Cl; R₁ y R₂, que pueden ser iguales y diferentes, significan H,

5.



De los componentes de fórmula I hasta ahora solo se ha obtenido el producto de reacción de isopreno y fenol con fenolato de aluminio como catalizador (J. Org. Chem. 28, 798 y siguientes (1963)).

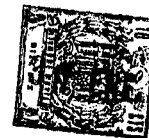
10.

La reacción de los fenoles con butadienos en presencia de un ácido, por ejemplo, ácido fosfórico al 71 %, no condujo a los compuestos de fórmula I (J. Am. Chem. Soc. 80, 3073 (1958)).

15.

Por el contrario se obtienen, según el presente procedimiento, en la reacción de fenol con isopreno, en un rendimiento de aproximadamente un 60 %, una mezcla de isómeros de 2-(2-hidroxifenil)-4-(2-hidroxifenil)-2-metil-butano 2-(2-hidroxifenil)-4-(4-hidroxifenil)-2-metil-butano 2-(4-hidroxifenil)-4-(2-hidroxifenil)-2-metil-butano 2-(4-hidroxifenil)-4-(4-hidroxifenil)-2-metil-butano siendo la proporción de la sustitución o:p en los núcleos fenilo de 3:7 a 1:9 aproximadamente.

20.



Las mezclas de isómeros tienen ventajosamente propiedades para ciertos fines de aplicación. Representan, a temperaturas inferiores a 100°C, unas resinas fluibles que se pueden mezclar con la mayoría de los disolventes orgánicos. Esto ofrece, para su ulterior elaboración, tanto en fusión como también en solución, considerables ventajas en comparación con los isómeros puros que son cristalinos, de alto punto de fusión y, en los disolventes orgánicos usuales bajo condiciones normales, no se disuelven ó sólo muy poco.

5.

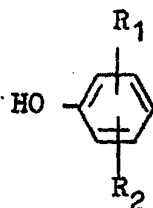
10.

Una ventaja especial del procedimiento de la presente invención consiste en que también se pueden hacer reaccionar fenoles sustituidos, tales como 2,6-dimetilfenol, para formar los nuevos bisfenoles, lo que, según J. Org. Chem. 28, 798 (1963) no es posible.

15.

Asimismo, según el procedimiento de la presente invención, se puede hacer reaccionar butadieno con fenol, o bien con fenoles sustituidos, para formar bisfenoles, lo que según J. Org. Chem. 28,798 (1963) tampoco es posible.

Fenoles adecuados de fórmula II



20.

en la que R₁ y R₂ tienen el significado mencionado y que se pueden alquilar con butadieno o bien butadienos para formar los compuestos de fórmula I, son, por ejemplo, el mismo fenol y aquellos fenoles que poseen como mínimo una posición o ó p libre con relación al grupo OH, tal como o-, m- y p-cresol, o-clorofenol, o-isopropilfenol, o-ciclohexilfenol, o-fe

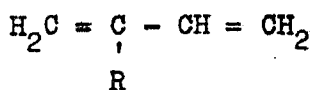
25.



nilfenol, pirocatequina, resorcina, hidroquinona, o-metoxifenol, 2,6-dimetilfenol y 2,6-di-terc.butilfenol.

5. La reacción según la presente invención con fenoles que, además de una posición p libre con relación al grupo hidroxilo o a los grupos hidroxilos, tienen como mínimo una posición o libre ó 2 posiciones o libres, conducen, como demuestra el ejemplo de arriba, a mezclas de isómeros en las que la proporción de la sustitución o:p en los núcleos fenilo se encuentra entre 3:7 y 1:9 aproximadamente. En los fenoles que solamente tienen una posición o ó p libre, tal como 2,6-dimetilfenol, se obtienen bisfenoles unitarios.
- 10.

Como agentes de alquilación son adecuados los butadienos de fórmula general III



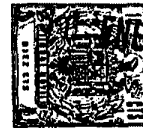
en la que R puede significar, por ejemplo, H, CN, CH₃, Cl.

15. La proporción molar entre los fenoles y los butadienos puede ser de 2:1 hasta 10:1 y más. Hacia arriba no existe teóricamente límite alguno, las necesidades prácticas, sin embargo, hacen parecer apropiadas unas limitaciones de la proporción molar de 5:1 a 10:1.

20. La temperatura de reacción se encuentra entre unos 40-250°C, preferentemente entre unos 60 - 150°C.

La reacción se puede efectuar, según las necesidades, a presión normal, a presión elevada o a presión reducida.

25. Como catalizadores son adecuados los ácidos anhidros, tales como el gas HCl, ácido sulfúrico, ácido p-toluenosulfónico, así como las bentonitas, zeolitas y montmorillonitas que, adicionalmente, se han activado con ácidos minerales,



así como las resinas intercambiadoras de iones ácidas. Los catalizadores a emplear se utilizan en cantidades de un 0,5 a 5 % en peso aproximadamente, referido a la suma de los componentes de partida.

5. El procedimiento de la presente invención se puede efectuar en forma discontinua y continua, en sustancia, y en disolventes, debiendo ser los disolventes inertes y disolver los participantes en la reacción, tales como benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobenceno, ácido acético glacial o dioxano. Sin embargo se dará preferencia, en la mayoría de los casos, a una reacción sin disolvente.

10. La elaboración es sencilla. Después de separar el catalizador y separar por destilación el material sin reaccionar se puede, en caso de que no tengan importancia reducidas impurezas del color, elaborar inmediatamente el residuo o, en caso dado, purificarle según métodos conocidos, tales como destilación o descoloramiento absortivo.

15. Los bisfenoles obtenidos según el procedimiento de la presente invención son excelentemente adecuados para la obtención de materiales sintéticos, tales como resinas epoxi y de poliéster, resoles y novolacas, así como policarbonatos, que se caracterizan por una buena solubilidad en disolventes tales como, por ejemplo, tolueno, xileno, cloruro metilénico o butanol.

20. Ejemplo 1

25. Se saturan 940 g de fenol, a 80°C con HCl. Para ello se gotea, bajo introducción de HCl, a 92-95°C, en el plazo de 70 minutos, una solución de 0,2 g de hidroquinona en 68 g de isopreno. Bajo introducción de HCl se deja a continuación reaccionar durante dos horas a 96°C. Después de separar
- 30.



por destilación en vacío a la trompa de agua, el fenol en exceso se destila en alto vacío.

1.- Fracción, punto de ebullición (0,4 Torr) 72-196°C, 23 g de dimetilromano y dimetilalilfenol.

5. 2.- Fracción, punto de ebullición (0,4 Torr) 198-210°C, 146 g de 2,4-bis-(hidroxifenil)-2-metilbutano.

Mediante adición de benceno se puede cristalizar la resina contenida en la segunda fracción

10. $C_{17}H_{20}O_2$ (256,33) calculado: C 79,65 H 7,86
hallado: 79,1 - 79,2 7,94 - 8,01

El espectro de resonancia magnética nuclear confirma la proporción entre los átomos alifáticos y aromáticos de H, así como con relación a los grupos OH.

Ejemplo 2

15. La reacción se efectúa como en el ejemplo 1, solo que con 470 g (en lugar de 940 g) de fenol.

Rendimiento: 139 g de 2,4-bis-(hidroxifenil)-2-metil-butano, p.eb._{0,1} 186-228°C.

Ejemplo 3

20. Se calientan a 85°C, 470 g de fenol y 10 g "K 20" (montmorillonita de Südchemie, München). A esto se gotean, en el plazo de 75 minutos, a 85 - 86°C, 68 g de isopreno. Se mantiene aún durante unas 2 horas a 95°C, se separa por succión del catalizador y se destila.

25. 133 g de 2,4-bis-(hidroxifenil)-2-metil-butano, p.eb._{0,1} 190 - 207°C.

Ejemplo 4

30. La reacción se efectúa como se ha indicado en el ejemplo 3, solamente que el isopreno se gotea a 150°C (en lugar de a 85 - 96°C). La reacción se efectúa a 150°C. Rendimien-



to en 2,4 bis-(hidroxifenil)-2-metil-butano: 94 g.

Ejemplo 5

5. La reacción se efectúa como en el ejemplo 3, solo que el isopreno se gotea a 61 - 80°C (en lugar de a 85 - 96°C) y a esta temperatura se efectúa la reacción ulterior. Rendimiento en 2,4-bis-(hidroxifenil)-2-metil-butano: 122 g.

Ejemplo 6

10. La reacción se efectúa como en el ejemplo 3, solo que con 188 g (en lugar de 470 g) de fenol. El isopreno se gotea a 91 - 97°C y la ulterior reacción se efectúa a esta temperatura.

Rendimiento en 2,4-bis-(hidroxifenil)-2-metil-butano: 109 g.

Ejemplo 7

15. La reacción se efectúa como en el Ejemplo 3, solo que con 10 g de un intercambiador de iones ácido "Lewatit" (Farbenfabriken Bayer) como catalizador.

Rendimiento: 124 g de 2,4-bis-(hidroxifenil)-2-metil-butano.

Ejemplo 8

20. La reacción se efectúa como en el ejemplo 3, solo que con 2,6-dimetilfenol en lugar de fenol.

25. Después de separar el catalizador, se separan por destilación 2,6-dimetilfenol y 2,6-dimetil-4-(3-metil-2-butenil)-fenol. Los residuos se destilan en alto vacío. Se obtienen 149 g de 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-dimetil-fenil)-2-metil-butano. p.eb. 0,1 191 - 195°C.

Indice OH: hallado: 357-359, calculado: 359.

Ejemplo 9

30. En una fusión de 610 g (5 moles) de 2,6-dimetilfenol, 0,2 g de hidroquinona y 10 g de K 20, se introduce butadieno a 80 - 90°C durante 4 horas, y después se calienta aún duran-



te 2 horas a 90°C. Después de separar por succión el catalizador, se separa por destilación el exceso de 2,6-dimetilfenol y 2,6-dimetil-4-(2-butenil)-fenol y el residuo se destila en alto vacío. Se obtienen, en la fracción principal, 91 g de 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-dimetil-fenil)-butano p.eb. 0,2 175 - 180°C.

Después de recristalizar en tolueno se obtienen cristales incoloros.

Índice OH: calculado: 375, hallado: 363-365

Residuo de destilación: 4 g.

Ejemplo 10

Policarbonato de 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano.

En 250 cc de H₂O se disuelven 8 g (0,2 moles) de NaOH. A esto se agrega una solución de 25,0 g (0,08 moles) de 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metil-butano en 250 cc de CH₂Cl₂. Bajo fuerte agitación se introducen en esta mezcla 24 g (0,24 moles) de fosgeno. Mediante goteo de NaOH acuoso al 36 % se mantiene durante este tiempo el pH de la fase acuosa en 13.

Después de la introducción del fosgeno, se agrega al preparado 1,1 cc (0,008 moles) de trietilamina. Se agite aún fuertemente durante 3 horas con lo que el pH se mantiene en 13 mediante ulterior goteo de NaOH al 36 %. Durante el periodo de fosgenación y ulterior agitación, se mantiene la temperatura a 20 - 25°C. Se trabaja bajo N₂. La fase acuosa está libre de bisfenol después de la ulterior agitación. La fase orgánica se acidifica con ácido fosfórico diluido. Después de lavar la fase orgánica con H₂O hasta estar libre de electrolitos, se extrae el CH₂Cl₂. El polímero residual



se seca. Rendimiento: 25,6 g de policarbonato.

Propiedades del policarbonato: Mrel. = 1,93 (0,5 g/100 cc de solución de CH_2Cl_2 , a 25°C); temperatura de transición de segundo orden a partir de termoanálisis diferencial, $\text{ET}=200^\circ\text{C}$; 5.5. alargamiento a la rotura de la película incolora, claramente transparente, tenaz, estirada de la solución de CH_2Cl_2 y secada: $E_R = 92\%$.

El policarbonato muestra una excelente estabilidad a la saponificación que supera a los policarbonatos usuales en el mercado de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A). 10.

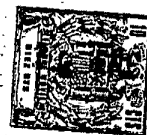
Así, las películas del policarbonato obtenidas según el ejemplo 10 no muestran, después de hervir durante 1000 horas en NaOH acuoso al 10 % y en HCl acuoso al 10 %, ninguna disminución del peso ni ninguna variación apreciable, mientras que las películas de bisfenol-A-policarbonato está entonces disueltas o bien se han descompuesto. El policarbonato es, además, como todos los policarbonatos de los bisfenoles descritos, excelentemente soluble a temperatura ambiente (25°C) en los disolventes orgánicos, tales como tolueno y xileno, 15. además en estireno, mientras que el policarbonato usual en el mercado de bisfenol A casi no es soluble en estos disolventes. 20.

Los policarbonatos de los bisfenoles según la presente invención se pueden elaborar termoplásticamente en forma excelente. 15. 25.

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas. son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alte- 30.

Ag

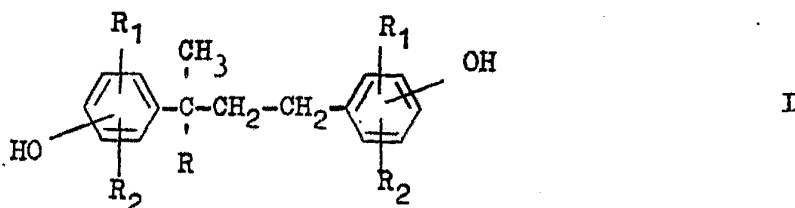


ren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 31 de enero de 1972, bajo el número P 22.04 380.7, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invencción por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE 2,4-bis-(hidroxifenil)-butanos; caracterizándose por lo siguiente:

5. 5.

10.10.

1ª.- Procedimiento para la obtención de 2,4-bis-(hidroxifenil)-butanos, de fórmula I

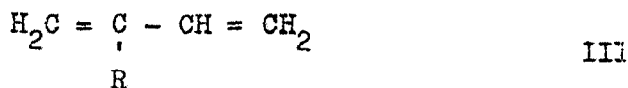


en la que R significa H, CN, CH₃ ó Cl; R₁ y R₂, que son iguales o diferentes, significan H, Cl, CH₃, (CH₃)₂CH-, OH ó -O-CH₃; caracterizado porque fenoles, de fórmula II:



15.

en la que R₁ y R₂ tienen los significados arriba indicados y que poseen como mínimo una posición o ó p libre con relación al grupo OH, se hacen reaccionar con butadienos de fórmula III:



en la que R tiene el significado arriba indicado, en presen-

Dg



cia de un ácido anhídrido, a temperaturas entre 40°C y 250°C.

2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los fenoles y butadienos se hacen reaccionar en una proporción molar entre 2:1 y 10:1.

5.

3º.- Procedimiento para la obtención de 2,4-bis-(hidroxifenil)-butanos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 11 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

30 ENE. 1973

10.

Madrid

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER

p. p. Firmado: L. Gósta Fernández