

416499



416499

PATENTE DE INVENCION.

Ref. Le A 14 507-Sp.

Fe. 25-6-75

Int. Cl.². C.07C

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIALQUILENGLICOL
ARILETERES HALOGENOSOS.

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

Ya se conoce la obtención de poliéteres mediante polimerización de óxidos de alquileno, que se adosan a un componente de iniciación con átomos de hidrógeno reactivos, en presencia de catalizadores alcalinos, Así se pueden obtener polialquilenariléte

416499



-2-

res a partir de fenoles y óxidos de alquilenos en presencia de alcoholatos alcalinos ó bien fenolatos alcalinos (Patente alemana 519.730).

5 Los hidroxialquilariléteres halogenados de bisfenoles tales como el 2,2'-isopropiliden-bis-(2,6-diclorofenol) se pueden obtener, según el mismo principio de síntesis, de los correspondientes bisfenoles halogenados y óxido alquilénico.

10 Una obtención libre de perturbaciones de poliéteres halogenados según este principio no es posible debido a la disociación hidrolítica de los halógenos que se desarrolla en la reacción de alcoxilación en medio alcalino, y la destrucción de los catalizadores alcalinos que esto lleva consigo.

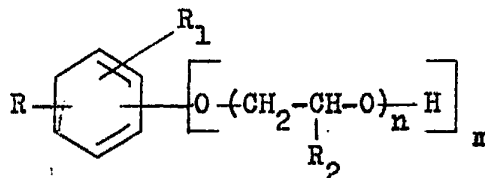
15 Como sorprendentemente se ha hallado ahora que la obtención de polialquilenglicolariléteres, que llevan grupos hidroxilo libres, halogenados, se logra en forma sencilla mediante la actuación de halógeno elemental sobre polialquilenglicolariléteres. Aquí se efectúa una sustitución de los átomos de hidrógeno aromáticamente enlazados por el correspondiente número de átomos de halógeno. La accesibilidad de los polialquilenglicolariléteres halogenados, manteniendo las funciones hidroxilo, mediante esta simple reacción de halogenación es sorprendente, ya que hubiese sido de esperar que por la actuación del halógeno elemental, de efecto fuertemente oxidante, simultáneamente con la deseada reacción de sustitución del aromato se presentase una indeseada oxidación de la función alcohol, especialmente porque la correspondiente oxidación de los alcoholes por halógeno ya pertenece desde hace tiempo al estado de la técnica (véase Houben-Weyl, tomo V/3 pág. 599, - 20 601; tomo V/4 pág. 162).

25 30 El objeto de la presente invención es, por lo tanto,



un procedimiento para la obtención de polialquilenglicolariléteres halogenosos, conteniendo grupos hidroxilo, caracterizado porque polialquilenglicolariléteres de fórmula general

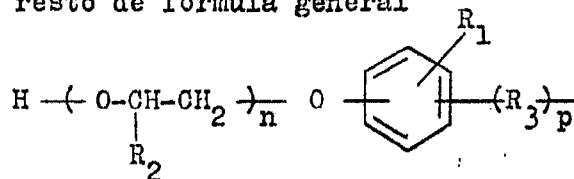
5



10

en la que R_1 significa hidrógeno, un grupo C_1 a C_4 -alquilo, -metoxi, etoxi, fenoxi, cloro ó bromo, R_2 significa hidrógeno, un grupo metilo ó etilo, n representa un número entero de 1 - 20 y m representa 1 ó 2 y R , en el caso de que m sea igual a 1 ó 2, significa hidrógeno ó, en el caso de que m sea 1, significa un resto de fórmula general

15



20

en la que R_3 significa un grupo metileno, metilmetileno, dimetilmetileno, sulfona ó éter ($p=1$) y p representa 0 ó 1, se hace reaccionar con cloro elemental ó bromo ó una mezcla de ambos elementos.

25

Polialquilenglicolariléteres correspondientes a la fórmula de arriba, adecuados para el procedimiento de la presente invención son, por ejemplo, los poliéteres obtenibles por la reacción, en sí conocida, de alcoxilación de fenoles mono- ó divalentes con óxidos alquilénicos, tal como por ejemplo, óxido etilénico, óxido propilénico y/ó óxido butilénico. Para esta reacción de alcoxilación conocida, para la obtención de los polialquilenglicolariléteres a emplear en el procedimiento de la presente invención, son adecuados los fenoles ar-

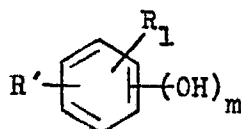
30

416499

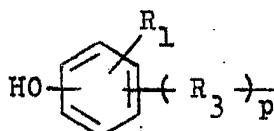
-4-



bitrarios de fórmula general



5 en la que m y R_1 tienen el significado de arriba y R' significa hidrógeno ó el resto de fórmula



10 en la que R_3 y p tienen el significado arriba indicado. Ejemplos de tales fenoles son el fenol, cresol, p-terc. butilfenol, p-fenoxifenol, resorcina, pirocatequina, 4,4'-dihidroxi-difenilo, 4,4'-dihidroxi-difenilmetano, 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona, 4,4'-dihidroxi-difeniléter, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, etc.

15

Para la alcoxilación se emplean por Val. de grupos hidroxilo fenólicos 1 - 20, preferentemente 2 - 10 moles de óxido alquilenico, especialmente óxido etilénico, óxido propilénico y/ó óxido butilénico. Polialquilenglicolariléteres a emplear con preferencia en el procedimiento de la presente invención son los productos de alcoxilación de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano.

20

Como halógeno se emplean en el procedimiento de la presente invención bromo ó cloro, ó bien sus mezclas. Por Val. de hidrógeno aromáticamente enlazados del polialquilenglicolariléter a halogenar se emplean 0,25 - 1 mol de halógeno elemental.

25

El procedimiento de halogenización de la presente invención se efectúa a temperaturas de +25 a 150°C, preferentemente a +40 - 100°C. En el procedimiento de la presente inven-

30

7-4-10



5 ción se emplean los polialquilenglicolariléteres bien en sus-
tancia ó en forma disuelta en disolventes inertes. Preferente-
mente se efectúa la reacción de halogenación según la presen-
te invención en presencia de disolventes inertes, tales como,
10 por ejemplo, cloroformo, tetraclorocarbóno, tetracloroetano,
pentacloroetano, etc., trabajándose preferentemente en las -
concentraciones de un 30 a 80 % en peso de poliéter. La reac-
ción de halogenación según la presente invención se puede rea-
lizar también en presencia de los catalizadores en sí conoci-
15 dos para la halogenación de hidrocarburos aromáticos, tales -
como, por ejemplo, hierro, cloruro de hierro-III, cloruro de
aluminio, sulfuro de antimonio-V, sulfuro de molibdeno-V, clo-
ruro de estaño-IV, iodo, cloruro de iodo-I, piridina, quinoli-
na, isoquinolina, y otros. Estos catalizadores se emplean en
el procedimiento de la presente invención convenientemente en
concentraciones de un 0 a 0,5 % referido al poliéter a haloge-
nar.

Los productos obtenidos según el procedimiento son va-
liosos productos de partida para la obtención de poliésteres
20 ininflamables y especialmente para la obtención de materiales
sintéticos de poliuretano ininflamables según el procedimien-
to de poliadición de isocianato.

Ejemplos

- 25 Poliéteres empleados para la halogenación:
- Tipo A de: 2,2-bis-(4-hidroxi-fenil)-propano y óxido
etilénico; índice OH 218.
- Tipo B de: 2,2-bis-(4-hidroxi-fenil)-propano y 45 mol-
% de óxido etilénico, 55 mol-% de óxido propilénico; índice -
OH 240.
- 30 Tipo C de: 2,2-bis-(4-hidroxi-fenil)-propano y óxido

416499



-6-

etilénico; índice OH 168.

Ejemplo 1.

5 En una solución de 514 g. del poliéter A en 500 cc. de tetraclorocarbono se introducen a 60°C en el plazo de 7-8 horas 150 g. de cloro. La solución de reacción se neutraliza con lejía sódica diluida y el disolvente se separa por destilación de la fase orgánica secada. Quedan 550 g. de un líquido con una viscosidad de 22 500 cP a 25°C, el índice hidroxilo de 182 y un contenido en cloro de un 14,7 %.

10 Ejemplo 2.

Análogo al ejemplo 1 se disuelven 1.024 g. del poliéter A en 1 litro de tetraclorocarbono y se introducen 300 g. de cloro. Elaborando en forma similar el preparado de reacción se obtienen 1.211 g. de un líquido claro; índice hidroxilo 141, viscosidad 22 000 cP a 25°C; 25,5 % de cloro.

15 Ejemplo 3.

En un procedimiento análogo al del ejemplo 1 y elaboración igual se obtienen de 466 g. del poliéter B y 150 g. de cloro 530 g. de un líquido viscoso del índice hidroxilo 180, viscosidad 90 976 cP a 25°C, 17,6 % de cloro.

20 Ejemplo 4.

En una solución de 1.024 g. del poliéter A en 500 cc. de cloroformo se gotean a 50°C en el plazo de 5-6 horas 320 g. de bromo disueltos en 500 cc. de cloroformo. Después de la elaboración de la solución en la forma descrita en el ejemplo 1 se obtienen 1.300 g. de un líquido viscoso del índice hidroxilo 145; viscosidad 18 950 cP a 25°C; 29,4 % de bromo.

25 Ejemplo 5.

30 En una solución de 257 g. del poliéter A en 125 cc. de tetraclorocarbono se introducen, después de la adición de

416499

-7-



30 mg. de iodo, a 60°C en el plazo de 6 horas 150 g. de cloro. La elaboración de la solución de reacción se efectúa como se ha descrito en el ejemplo 1. Se obtienen 303 g. de un líquido claro con el índice hidroxilo 170 y un contenido en cloro de un 21,9 %.

Ejemplo 6.

Trabajando en forma análoga como se ha descrito en el ejemplo 1 se introducen en una solución de 660 g. del poliéter C en 500 cc. de tetraclorocarbono 300 g. de cloro. Después de la elaboración de la solución de reacción se obtienen 805 g. de un líquido claro con el índice hidroxilo 115 y un contenido en cloro de un 17,6 %.

Ejemplo 7.

En 334 g. del poliéter C se introducen en el plazo de 6-8 horas, después de agregar 30 mg. de iodo, a 60°C 150 g. de cloro. Después de la elaboración descrita se obtienen 460 g. de un líquido claro con el índice hidroxilo 120 y un contenido en cloro de un 17,3 %.

Ejemplo 8.

En una suspensión de 316 g. (1 mol) de 2,2-bis- $\sqrt{4}$ -(2-hidroxi-etoxi)fenil $\sqrt{4}$ propano en 500 cc. de tetraclorocarbono se introducen, después de agregar 30 mg. de iodo, a 60°C en el plazo de 10-12 horas 300 g. de cloro. Después de la elaboración ya descrita se obtienen 413 g. de un líquido altamente viscoso con un índice hidroxilo de 220 y un contenido en cloro de un 33 %.

Ejemplo 9.

A 2.004 g. del poliéter C se le agregan 200 mg. de iodo. A continuación se introducen durante 25 horas a 55-60°C 915 g. de cloro seco. El producto de reacción se lava a conti

416499



-8-

5 nuación neutro con lejía sódica diluida. El poliéter así obtenido, que contiene agua y sal, se libera a continuación del agua. Las sales precipitadas se separan por filtración. Se obtienen 2.170 g. de un poliéter del índice OH 136. Contenido en cloro: 15 % en peso. Viscosidad a 20°C: 8.530 cP.

Ejemplo 10.

10 A 4.342 g. del poliéter C se le agregan 500 mg. de iodo. A continuación se gotean durante 40 horas a 50 - 55°C una solución de 2.080 g. de bromo en 650 cc. de tetraclorocarbono. La mezcla de reacción se mantiene a continuación durante otras 10 horas a 50 - 55°C. La solución orgánica se lava a continuación con agua y finalmente neutro con lejía sódica diluida. A continuación se retiran el disolvente en vacío y las sales precipitadas por filtración. Se obtienen 4.600 g. de un poliéter, 15 conteniendo bromo, del índice hidroxilo 101. Contenido en bromo: 24 % en peso, Viscosidad a 25°C 9.996 cP.

Ejemplos 11 - 14.

20 Mezclando los componentes A y B indicados en la tabla a continuación se obtienen en cada caso materiales espumados duros con un peso específico de 35 - 36 kg/m³. Los materiales espumados obtenidos con los poliéteres, que contienen halógeno, que se obtienen según la presente invención (ejemplos 11 y 13) muestran un comportamiento contra la inflamación considerablemente mejor que los materiales espumados obtenidos sin 25 el poliéter halogenado obtenible según la presente invención (ejemplos 12 y 14.

Los valores indicados en la tabla representan partes en peso.

30

416499

-9-



Tris(dimetilaminopropilhexhidrotriazina).

Mezcla de o- y p-nonil-2-dimetilamino-fenol.

Estabilizador de silicona L 5320 de Unión Carbide Corp.

Poliéter de etilendiamina con óxido etilénico y óxido propilénico en proporción 1:1; índice OH 650.

A

Poliéter de propilenglicol con óxido etilénico, índice OH 180.

Triclorofluormetano.

Poliéter según el ejemplo 9.

Poliéter según el ejemplo 10.

Poliéter de bisfenol A con óxido etilénico, índice OH 160.

Difenil-cresilfosfato.

Poliisocianato en bruto obtenido por fosgenación de condensado de anilina/formaldehído.

B

Propolímero de un 95 % del poliisocianato de arriba y un 5 % de un poliéter de propilenglicol y óxido etilénico del índice OH 180.

A16499



EJEMPLOS

| 11 | 12 | 13 | 14 |
|-----|-----|-----|-----|
| 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| 3 | 3 | 3 | 3 |
| 1 | 1 | 1 | 1 |
| 3 | 3 | 3 | 3 |
| 5 | | 5 | |
| 18 | 18 | 18 | 18 |
| 15 | | | |
| | | 15 | |
| | 15 | | 15 |
| 10 | 10 | 10 | 10 |
| 100 | 100 | | |
| | | 100 | 100 |

416499



-10-

Comprobación de la inflamación en el ensayo Epiradiateur del Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (Paris): Material espumado según el ejemplo 11: Clase I ("no inflamable").

5 Material espumado según el ejemplo 12: Clase IV ("fácilmente inflamable").

Comprobación de la inflamabilidad en el ensayo según DON 4102: Material espumado según el ejemplo 13: Clase B 1 ("difícil - inflamabilidad").

10 Material espumado según el ejemplo 14: Clase B 2 ("inflamabilidad normal").

N O T A

15 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 alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 3 de julio de 1972, bajo el número P 22

20 32 540.2, 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 Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIALQUILGLICOLARILETERES HALO-

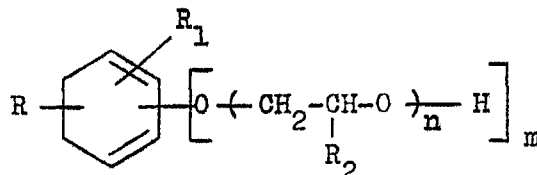
25 GENOSOS; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención de polialquilen-glicolariléteres halogenosos, conteniendo grupos hidroxilo, - caracterizado porque polialquilenglicolariléteres de fórmula general

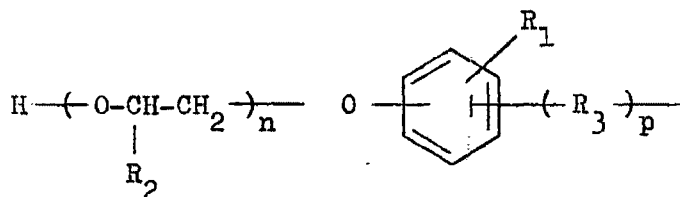
30

416499

-11-



5 en la que R_1 significa hidrógeno, un grupo C_1 a C_4 -alquilo, -
 metoxi, etoxi, fenoxi, cloro ó bromo, R_2 significa hidrógeno,
 un grupo metilo ó etilo, n representa un número entero de 1 -
 20 y m representa 1 ó 2 y R , en el caso de que m sea igual a
 1 ó 2, significa hidrógeno ó, en el caso de que sea 1 signifi-
 10 ca un resto de fórmula general



15

en la que R_3 significa un grupo metileno, metilmetileno, dime-
 tilmetileno, sulfona ó éter ($p = 1$) y p representa 0 ó 1, se
 hace reaccionar cloro elemental ó bromo ó una mezcla de ambos
 elementos.

20

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
 rizado porque por Val de hidrógeno aromáticamente enlazable -
 del poliéter se emplean 0,25-1 mol de halógeno elemental.

25

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, ca-
 racterizado porque como polialquilenglicolariléteres se em-
 plean productos de alquilación de 2,2-bis-(4-hidroxi-fenil)-
 propano.

30

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 3, ca-
 racterizado porque la halogenación se efectúa en presencia de
 un disolvente inerte, así como en presencia de un catalizador
 acelerador de la halogenación de aromatos, a temperaturas que

416499



se encuentran entre 20 y 150°C.

5.- Procedimiento para la obtención de polialquilen-
glicolariléteres halogenados, tal y como queda sustancialmen-
te descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 12¹ hojas, escritas a máquina -
por una sola cara.

Madrid 19 SET. 1973

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y NUÑEZ
p. p. Firmados: L. García Fernández