

431442

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España, sus territorios y plazas de soberanía, a favor de:

DERIVADOS FENOLICOS, S. A.

(DERFESA)

entidad española, domiciliada en San Celoni (Barcelona), Ctra. San Celoni a Gualba, Km. 4,600, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS P-TER-ALQUILADOS DEL FENOL"

=====

BAD ORIGINAL

Int. Cl. C 07 C

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere, conforme se indica en su enunciado, a un procedimiento para la obtención de derivados p-ter-alcilados del fenol. - - - - -

5. La introducción de radicales alcilo por adición a nucleos aromáticos es una reacción sobradamente conocida y que continuamente está siendo estudiada, dado su interés por lo que se refiere a la obtención de derivados alcilados. - - - - -

10. La alquileación de fenoles, concretamente, ha sido objeto de numerosos trabajos de investigación, encaminados todos ellos a conseguir mejorar los rendimientos de la reacción en los compuestos interesados. La obtención de derivados alcilados por reacción de fenol con olefinas, en todos los trabajos que hasta hoy se han llevado a cabo, adolece de la dificultad de que en la misma se obtienen siempre una gran variedad de productos mono, di y tri-alcilados, así como polímeros de las olefinas, cuya separación ofrece en unos casos serias dificultades y en otros, rendimientos tan bajos, que resultan prohibitivos industrialmente. Los estudios se han dirigido a favorecer la reacción mediante el empleo de catalizadores que impulsen la reacción en el sentido más interesante. La forma en que actúan estos catalizadores es en muchos casos desconocida, suponiéndose que se forman compuestos intermedios, que por reacción posterior, progresan en la

dirección deseada. - - - - -

5. Las dificultades se acentúan cuando el derivado que interesa obtener debe poseer el grupo alquilo en posición para, lo cual obliga a operaciones posteriores de isomerización, prolongando la operación y encareciendo el producto, cuyo rendimiento a pesar de todo, no se consigue sea todo lo elevado que sería de desear. - - - - -

10. Por todo ello, la presente invención resulta de un interés extraordinario, ya que se ha conseguido obtener un rendimiento del 85 al 95% de producto p-ter-alquilfenol sobre la cantidad de fenol inicial, en una sola operación, fácilmente separable de los demás productos de reacción, en estado de gran pureza, los cuales por otra parte, quedan reducidos incluso cualitativamente. - - - - -

15. El procedimiento al que se aplica el presente invento consiste en alquilar el fenol con isobutileno en presencia de un catalizador clásico, de los comúnmente empleados, del grupo de los llamados ácidos de Lewis, especialmente:  $\text{Fe}$ , ácidos sulfónicos,  $\text{SO}_2\text{H}_2$ ,  $\text{P}_3\text{E}$ ,  $\text{Cl}_3\text{Al}$ , etc., a una temperatura entre 20. 60 y 70°C y a presión atmosférica. La invención radica en que una vez que el isobutileno introducido a la mezcla alcanza la proporción mol/mol con relación al fenol inicial, sin eliminar ni neutralizar el catalizador usado, se añade a la mezcla bruta un nuevo catalizador de isomerización, consistente en ácido perclórico, de 60-70%, en proporción de 0,5 a 2% sobre el peso inicial del fenol. - - - - -

La presencia de este nuevo catalizador, junto con el primero que produce efecto sinérgico cocatalítico, contribuye a que los productos formados mono, di y tri-alquilados experimenten una transalquilación y se transformen, en proporción de hasta el 96%, en derivado p-ter-alquilado, quedando solamente una pequeña proporción de 2,6-diteralquilfenol, fácilmente separable. - - - - -

5.

La alquilación de fenoles en presencia de ácido perclórico ha sido objeto de algunos trabajos en los que se efectúa la reacción mediante alcohol ter-butílico, pero no con hidrocarburos, y además las proporciones empleadas, son tan elevadas que comportan un riesgo de explosión extraordinario, por lo que resulta imposible manejar sin peligro, cantidades grandes del producto. - - - - -

10.

La transalquilación de t-butilfenoles basada en calentar politerbutilfenoles con fenoles que no posean radicales t-butilo en la molécula, en presencia de ácido perclórico, también es conocida. Pero lo que hasta ahora no se había conseguido es realizar la operación de condensación e isomerización por transalquilación, de forma sucesiva e ininterrumpida, sin necesidad de separación intermedia alguna, cosa que se ha logrado siguiendo la mecánica reaccional del presente intento, la cual, por otro lado, no comporta riesgo alguno en la utilización del ácido perclórico, por ser tan baja su concentración.

15.

20.

La mezcla reaccionante, con los dos catalizadores, se mantiene a una temperatura entre 100 y 150°C, durante un tiempo determinado, entre 1 y 2 horas, principalmente, y con agi-

25.

tación constante. De esta forma se consigue isomerizar y transalquilar los derivados mono, di y tri sustituidos. - -

5. Por posterior neutralización y rectificación, se consigue el derivado p-teralquilfenol en pureza del 99% y con rendimientos entre 80 y 95% sobre el peso del fenol utilizado. -

10. Para facilitar la comprensión de las ideas expuestas, se describen seguidamente unos ejemplos de realización de la invención, los cuales, dado su carácter meramente ilustrativo, deberán ser considerados como desprovisto de toda limitación respecto al alcance de la protección legal que se solicite. -

EJEMPLO I

15. A 600 g. de fenol 100% (p.f. = 41.8°C) se añaden 6g. de ácido paratoluenosulfónico, con agitación hasta su completa disolución, manteniendo la temperatura lo más constante posible, alrededor de 70°C, mientras con una agitación rigurosa se inyecta en la mezcla isobutileno hasta un peso aproximado de 360 g.; una vez finalizada la adición de éste, se toma una muestra para cromatografiar, al mismo tiempo que se pesa el contenido del reactor, o sea la mezcla bruta (M B) de reacción, dando un peso total de 990 g. El análisis da el siguiente resultado : - - - - -

20.	Fenol. . . . .	9.28%
	p-TBF (p-terbutilfenol). . . . .	24.62%
	2,6 DTBF (2,6 di-ter-butilfenol) . . . . .	13.80%
	2,4 DTBF (2,4 di-ter-butilfenol) . . . . .	37.03%
	2,4,6 TTB (2,4,6-tri-ter-butilfenol). . . . .	15.87%

A continuación se añade al reactor un 1% de  $\text{ClO}_4\text{H}$  (ácido perclórico) y se eleva la temperatura a  $130^\circ\text{C}$ , manteniéndola constante por espacio de 2 horas; luego, se neutraliza y toma otra muestra para cromatografía, dando el resultado siguiente: - - - - -

9.

Fenol. . . . .	15.70 %
p-TBF. . . . .	81.36 %
2,6 DIBF . . . . .	2.94 %

Calculando el rendimiento sobre el fenol reaccionado, da:

10.

p-TBF. . . . .	96.51 %
2,6 DIBF . . . . .	3.49 %

EJEMPLO II

Operando como en ejemplo I y partiendo de los mismos reactivos, se tiene como resultado: - - - - -

15.

Peso E B . . . . .	970 G.
--------------------	--------

y su análisis: - - - - -

20.

Fenol. . . . .	7.96%
p-TBF. . . . .	35.37%
2,6 DIBF . . . . .	5.25%
2,4 DIBF . . . . .	45.80%
2,4,6 TIBF . . . . .	5.62%

La temperatura de isomerización fue  $140^\circ\text{C}$  y el análisis después de isomerizar da: - - - - -

Fenol. . . . .	3.24%
p-TBP. . . . .	90.36%
2,6 MBP. . . . .	6.40%

El rendimiento sobre el fenol reaccionado es:

5. p-TBP. . . . .	93.29%
2,6 MBP. . . . .	6.61%

EJEMPLO III

Operando también como en el ejemplo I, los resultados son: - - - - -

10. peso M D . . . . .	920 g.
------------------------	--------

y su análisis: - - - - -

Fenol. . . . .	16.37%
p-TBP. . . . .	85.98%
2,6 MBP. . . . .	26.55%
15. 2,4 MBP. . . . .	29.52%
2,4,6 MBP. . . . .	1.57%

La temperatura de isomerización fue 130°C y el análisis después de isomerizar: - - - - -

Fenol. . . . .	7.5%
20. p-TBP. . . . .	80.2%
2,6 MBP. . . . .	12.3%

El rendimiento sobre el fenol reaccionado es:

p-TBP. . . . .	86.70%
2,6 MBP. . . . .	13.30%

EJEMPLO IV

Al igual que en el ejemplo I, los resultados son:

Foso H B. . . . . 920 g.

y su análisis: - - - - -

5.	Fenol . . . . .	5.92%
	p-TBP . . . . .	36.07%
	2 TBP . . . . .	3.65%
	2,6 DTFP . . . . .	28.14%
	2,4 DTFP . . . . .	23.34%
10.	2,4,6 TTFP . . . . .	1.06%
	polímeros . . . . .	1.83%

La temperatura de isomerización fue 130/140°C y el análisis después de isomerizar: - - - - -

	Fenol . . . . .	17.7%
15.	p-TBP . . . . .	79.23%
	2,6 DTFP . . . . .	3.07%

El rendimiento sobre el fenol reaccionado fué: - - - -

	p-TBP . . . . .	96.27%
	2,6 DTFP . . . . .	3.73%

20. Describas convenientemente las características de la invención, se hace constar que en la misma podrá introducirse cuantas variantes de detalle pueda aconsejar la experiencia, siempre que con ello no se modifique la esencialidad de la invención que es la que se reclama y concreta en las reivindi-

condiciones que siguen. - - - - -

E O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

5.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de derivados p-ter-  
alquilados del fenol, consistente en hacer reaccionar un hi-  
drocarburo no saturado, especialmente isobutileno, con un  
compuesto aromático sustituido en el núcleo por un radical  
hidroxilo, en presencia de un catalizador de condensación  
del tipo ácido de Lewis, especialmente ácido sulfúrico, ca-  
racterizado porque después de añadir la proporción mol/mol  
de hidrocarburo y sin neutralización ni separación alguna,  
se adiciona un nuevo catalizador de isomerización consistente  
en ácido perclórico de 60-70%, con lo que se consigue una  
transalquilación de los productos mono, di y trialquilados,  
obtenidos lateralmente y que se transforman en derivado p-  
ter-alquilado, en proporción del 60 al 95%. - - - - -

15.

2.- Procedimiento para la obtención de derivados p-ter-  
alquilados del fenol, según la reivindicación 1, caracte-  
rizado porque la proporción del ácido perclórico de 60-70%, que  
se utiliza como catalizador de isomerización, es del 0,5 al  
2%, sobre el peso del fenol inicialmente presente en la  
reacción. - - - - -

20.

3.- Procedimiento para la obtención de derivados p-ter-  
alquilados del fenol, según las reivindicaciones 1 y 2, ca-

25.

5. Caracterizado porque se mantiene la mezcla de reacción, en presencia de los dos catalizadores, a una temperatura de 100 a 150°C, durante 1-2 horas, para lograr la transmutación de los productos isómeros y conseguir la formación del p-ter-  
-derivado en proporción del 80-95%. - - - - -

4.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE DERIVADOS  
P-TER-TERMINADOS DEL FENOL". - - - - -

10. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diez hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 29 OCT. 1975

A. A. M. CURELL SUÑOL

