

Int. de corrección

439537

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 15 873-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

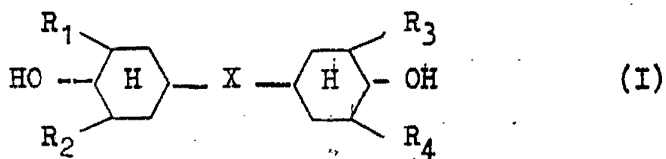
Procedimiento para preparar bisciclohexanoles.

=====

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

=====

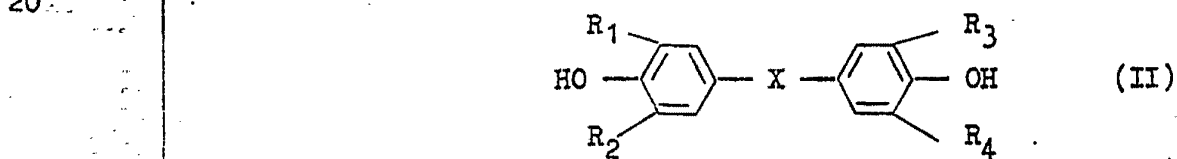
El objeto de la presente invención es un procedimiento para preparar nuevos bisciclohexanoles de fórmula I



5 donde R₁ a R₄ significan sustituyentes alquilo, iguales o diferentes, con 1 a 3 átomos de carbono y X significa un enlace sencillo, un resto divalente, alifático, ramificado o sin ramificar, con 1 a 10 átomos de carbono, un resto cicloalifá-
10 tico divalente con 5 a 15 átomos de carbono, un resto alifático divalente, ramificado o sin ramificar con sustituyentes aromáticos o cicloalifáticos, que en total contiene 6 a 15 átomos de carbono, ó



15 El procedimiento para la obtención de los bisciclohexanoles de fórmula (I), comprende la hidrogenación de bisfenoles de fórmula (II)



20 donde R₁ a R₄ y X tienen el mismo significado que en la fórmula (I).

25 Bisciclohexanoles de fórmula general (I) son, por ejemplo: bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil), bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil)-metano, 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil)-etano, 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil)-pro-

30

5 pano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil)-butano, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil)-2-metilmetano, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil)-butano, 3,3-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil)-pentano, 3,3-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil)-hexano, 4,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil)-heptano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil)-octano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil)-nonano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil)-decano, 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil)-ciclohexano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil)-ciclohexilmetano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil)-ciclohexilmetano, 1,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil)-ciclohexano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil)-propano, bis-(3,5-diisopropil-4-hidroxiciclohexil)-metano, 2,2-bis-(3-metil-5-isopropil-4-hidroxiciclohexil)-propano, α, α' -bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil)-p-diisopropilbenzeno, α, α' -bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil)-m-diisopropilbenzeno, 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil)-ciclododecano y bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil)-fenilmetano.

20 Tienen preferencia los bisciclohexanoles de fórmula general (I) donde los sustituyentes R_1, R_2, R_3 y R_4 son grupos metilo. De este grupo tienen especial preferencia: 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil)-etano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil)-metano, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil)-2-metilbutano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil)-propano, 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil)-ciclohexano y α, α' -bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil)-p-diisopropilbenzeno.

30 Los bisciclohexanoles de fórmula (I) son de gran importancia para la obtención de masas de poliéster endureci-

bles. De los poliésteres a base de bisciclohexanoles y ácidos α, β -etilenicamente insaturados, tales como ácido maleínico o ácido fumárico y monómeros copolimerizados con ellos, tal como por ejemplo, estireno, se pueden obtener masas elaborables a revestimientos y piezas conformadas con una estabilidad química extraordinariamente alta, tal y como hasta ahora eran desconocidas.

La obtención de los o,o,o',o'-tetraalquildiciclohexanoles de fórmula (I) se efectúa según la presente invención por hidrogenación catalítica de los correspondientes o,o,o',o'-tetraalquilbisfenoles de fórmula (II), según métodos conocidos, en presencia de catalizadores de hidrogenación a temperatura más elevada y presión de hidrógeno más elevada.

Como catalizadores son adecuados los catalizadores de hidrogenación conocidos que generalmente entran en consideración para la hidrogenación nuclear de compuestos aromáticos, ante todo aquellos que como componente activo contienen metales nobles u otros metales del 8º grupo del sistema periódico, especialmente platino, rutenio, níquel y cobalto. Son especialmente adecuados los catalizadores de níquel en forma de catalizadores de esqueleto, de soporte o mixtos, por ejemplo, níquel Raney, níquel-tierra de infusorios, níquel-cromita, que como promotores pueden contener otros componentes, tales como Al, Mg, Th, Zn, Ba, Cu.

Convenientemente se trabaja a temperaturas superiores a unos 120°C y presiones superiores a unos 50 bar, especialmente a temperaturas entre unos 130°C y unos 220°C y presiones entre unos 100 y 300 bar.

Los tetraalquilbisciclohexanoles se forman aquí en rendimientos excelentes y en la mayoría de los casos en tal

pureza que es sin más posible su ulterior empleo directo, por ejemplo, para la obtención de masas de moldeo endurecibles, lo que implica un producto ampliamente libre de grupos OH fenólicos. Una hidrogenación así de llana de los bisfenoles tetrasustituídos no era de esperar, ya que la hidrogenación de los aromatos, según la experiencia, se dificulta considerablemente por la múltiple sustitución.

Ejemplo 1

2000 g de 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano se agitan en un autoclave provisto de agitador, junto con 28 g de un catalizador de Ni-Cr-Al-Cu reducido, a 200°C bajo una presión de hidrógeno de 180 a 280 bar hasta que haya cesado la recepción de hidrógeno, lo que precisa de unos 180 minutos. Después de enfriar y destensar se recoge el producto en dioxano y por filtración se separa del catalizador.

Después de concentrar la solución quedan 2050 g de 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil)-propano incoloro.

Rendimiento: 98,5 % de la teoría

OH fenólico: 0,01 %

Oxígeno : 10,8 (calculado 10,8 %)

K_p 1,0 Torr : 185 a 188°C

Punto de plastificación: 145 a 184°C.

Si la hidrogenación se efectúa en presencia de 40 g de níquel Raney entre 190 y 200°C bajo presiones entre 170 y 270 bar se obtienen 2025 g de 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil)-propano.

Rendimiento: 97,2 % de la teoría

OH fenólico: 0,03 %

Oxígeno : 11,0 % (calculado: 10,8 %).

Ejemplo 2

99 g de bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano se agitan en un autoclave agitador en presencia de 2,5 g de catalizador de Ni-Cr-Al-Cu reducido a 160 - 170°C. bajo una presión de hidrógeno de 200 a 280 bar hasta terminar la recepción de hidrógeno (duración 145 minutos). El producto de reacción se recoge en metanol, se filtra y se concentra por evaporación. Se obtienen 99 g de bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil)-metano.

Rendimiento: 95,6 % de la teoría

OH fenólicos: 0,04 %

Índice OH : 412 (calculado 419)

P.eb. 140 a 142°C/0,1 Torr

Punto de plastificación: 129 a 157°C.

Ejemplo 3

100 g de α, α' -bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno se hidrogenan como descrito en el ejemplo 2. Se obtienen 97,5 g de α, α' -bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil)-p-diisopropilbenceno.

Rendimiento: 94,6 % de la teoría

OH fenólico: 0,1 %

Oxígeno : 7,8 % (calculado 7,7 %)

P.eb. 215°C/0,2 Torr

Punto de plastificación: 80 a 74°C.

Ejemplo 4

100 g de 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-ciclohexano se hidrogenan en presencia de 7 g de un catalizador de Ni-Cr-Al-Cu reducido a 200°C y entre 180 y 280 bar según el ejemplo 1. Se obtiene el 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexal)-ciclohexano.

Rendimiento: 96,8 % de la teoría

OH fenólico: 0,04 %

Índice OH : 325 (calculado 333)

P.eb. 170°C/0,01 Torr

5 Punto de plastificación: 126 a 131°C.

Ejemplo 5

991 g de 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano se agitan en presencia de un catalizador de Ni-Cr-Zn-Ba previamente reducido con hidrógeno a 200°C bajo una presión de hidrógeno de 200 a 300 bar hasta que haya cesado la recepción de hidrógeno. El producto de reacción se recoge en etanol, se filtra y se destila. Se obtienen 943 g de 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil)-2-metilbutano.

Rendimiento: 92 % de la teoría

15 OH fenólico: 0,04 %

P.eb. 169 a 175°C/0,2 Torr.

Ejemplo 6

Las partes mencionadas en los ejemplos a continuación son partes en peso siempre que no se indique otra cosa. La masa de poliéster empleada para la realización del ejemplo tiene la siguiente composición:

20 50 partes de poliéster insaturado, obtenido según procedimiento usual por policondensación bajo atmósfera de nitrógeno a unos 200°C, de

25 171,6 partes de anhídrido de ácido maleínico y

543,9 partes de 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxiciclohexil)-propano

Índice de acidez (DIN 53 042): <20

30 partes de estireno

30 0,005 partes de hidroquinona

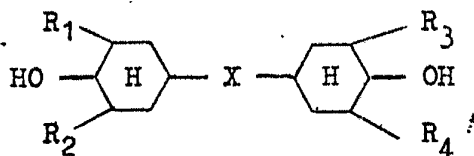
100 g de la masa de poliéster, insaturada antes mencionada se mezcla con 2 g de peróxido benzóico. La masa se vierte entre dos placas de vidrio dotadas de agente de separación y que por tiras de empaquetadura se mantienen a una distancia de 2 cm y se endurece durante 3 horas a 75°C. A continuación se trata termicamente durante 15 horas a 100°C. Después de desmoldear se preparan de la placa así obtenida probetas de ensayo con dimensiones de 25 x 40 x 2 mm.

Los cuerpos de ensayo se exponen en un autoclave a presión durante largo tiempo a los efectos de vapor de agua libre de aire, calentado entre 110°C y 120°C. Después de 63 días en vapor de agua calentado a 110°C la resina sigue impecable. Tampoco después de exponer en vapor de agua calentado a 120°C muestran las placas después de 21 días ataque alguno.

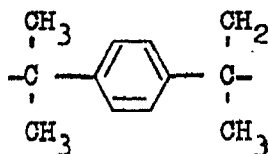
- NOTA -

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 19 de julio de 1974, bajo el número P 24 34 966.4, 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 PREPARAR BISCICLOHEXANOLES; caracterizándose por lo siguiente:

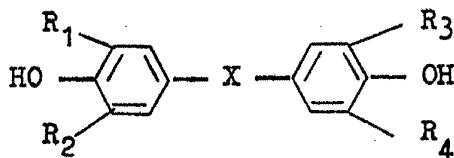
1º.- Procedimiento para preparar bisciclohexanoles, de fórmula



5 donde R_1 a R_4 significan sustituyentes alquilo, iguales o diferentes, con 1 a 3 átomos de carbono y X significa un enlace sencillo, un resto divalente alifático, ramificado o sin ramificar, con 1 a 10 átomos de carbono, un resto cicloalifático divalente con 5 a 15 átomos de carbono, un resto divalente alifático ramificado o sin ramificar con sustituyentes aromáticos o cicloalifáticos, o



15 caracterizado porque comprende hidrogenar bisfenoles de fórmula



20 en la que los radicales R_1 a R_4 y X se definen como anteriormente.

25 2ª.- Procedimiento para preparar bisciclohexanoles, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 9 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

10 DIC. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODEJ
Firmado: L. Gasta Fernández

30