



ESPAÑA

10 ES	11	450349	10 A1
	21		
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		21 JUL 1975	

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
P 25 34 559.9	2.8.75	República Federal Alemana.
67 FECHA DE PUBLICIDAD	68 CLASIFICACION INTERNACIONAL	69 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C; C09D; C08G	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FENOLES POLINUCLEARES ALQUILADOS EN EL NUCLEO.		
70 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
71 INVENTOR (ES)		
Dieter Freitag, Erhard Tresper, Rolf Küchenmeister, Wolfgang Beer.		
72 TITULAR (ES)		
73 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

La presente invención se refiere a fenoles polinucleares alquilados en el núcleo, a su obtención así como a su empleo para la producción de resoles.

5 Ya se conoce el alquilar fenol con compuestos fenilalquénlicos, especialmente con estireno o α -metilestireno, en presencia de catalizadores. Aquí se emplea, por regla general, un catalizador ácido, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido p-toluenosulfónico o ácido fosfórico. Según las condiciones de
10 reacción se obtienen mezclas, compuestas de una mayor proporción de fenoles p-sustituídos y proporciones variables de fenoles o-sustituídos (Beilstein, E III 5, 1162).

La reacción se puede realizar, sin embargo, también empleando catalizadores básicos, especialmente fenolato de aluminio. En la reacción de fenol con α -metilestireno se logra,
15 por ejemplo, al emplear fenolato de aluminio como catalizador, además de poco fenol p-cumílico principalmente fenol o-cumílico (Angew. Chemie 69, 124 (1957), Zh. Org. Khim. 10, 1974, 2, 359-64).

Una aplicación de estas condiciones de alquilación de
20 monofenoles a los bisfenoles no es en forma alguna obvia, ya que según el actual estado de la técnica una reacción catalizada con ácidos o bases causa una descomposición del bisfenol A, según se describe en la publicación alemana DMS 1 235 894. Así, en efecto, se ha descubierto que la alquilación catalizada en
25 forma ácida del bisfenol A con α -metilestireno no da por resultado los derivados de bisfenol A di-, tri- y tetraalquilados. deseados, sino que origina una descomposición del bisfenol A y una recombinación a mezclas predominantemente isoméricas del bisfenol A según se muestra en el ejemplo comparativo.

30 Sorprendentemente se ha descubierto ahora que el bis-

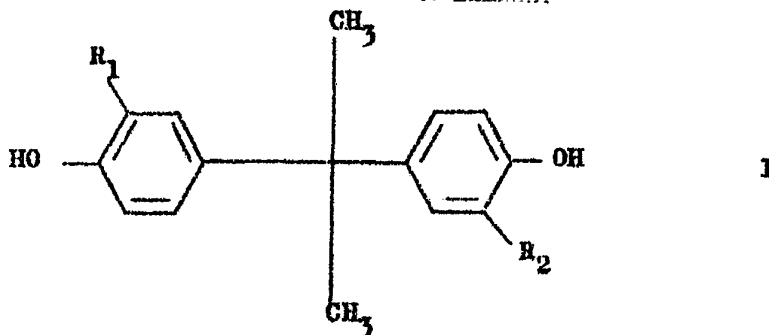
fenol A se puede alquilar sin disociación digna de mención con compuestos fenilalquénlicos si la reacción se efectúa en presencia de fenolato de aluminio como catalizador.

5 Contrario a las enseñanzas de la publicación alemana
DAS 1 235 894, según la cual los bisfenoles del tipo del bisfe-
nol A ya se disocian fácil y cuantitativamente hasta en presen-
cia de cantidades catalíticas de bases y, por lo tanto, es im-
posible una alquilación controlada del bisfenol A, el procedi-
10 miento según la presente invención logra producir fenoles poli-
nucleares alquilados en el núcleo.

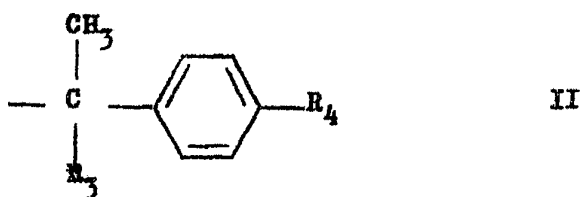
El procedimiento según la presente invención tiene además la ventaja de que ya no se observa la reacción secundaria que se presenta en presencia de catalizadores ácidos de los com-
15 puestos fenilalquénlicos consigo mismo (dimerización, trimeri-
zación, reacciones de Friedel-Crafts).

Otra ventaja del procedimiento de la presente inven-
ción es la facilidad con la que el fenolato de aluminio empleado
como catalizador se puede eliminar a continuación. Este no ne-
cesita ser eliminado, como en el caso de los catalizadores
20 ácidos mencionados, mediante una neutralización costosa y ulte-
rior lavado, sino que se puede separar mediante una simple fil-
tración y, en caso dado, volver a utilizar.

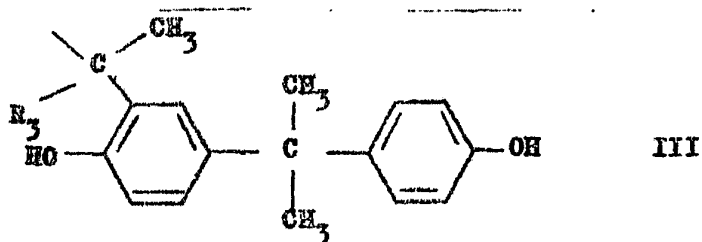
El objeto de la presente invención es, por lo tanto,
un procedimiento para la obtención de fenoles polinucleares
25 alquilados en el núcleo de la fórmula general I



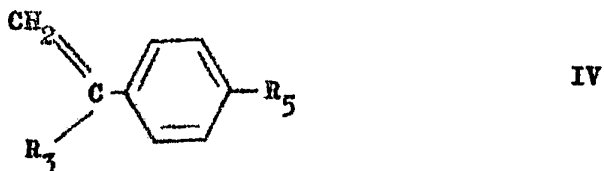
donde R_1 y R_2 son distintos entre sí y significan un átomo de hidrógeno o un resto de fórmula II o R_1 y R_2 son iguales y ambos representan un resto de fórmula II:



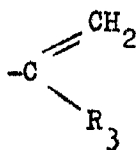
- 5 donde R_3 significa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y R_4 significa un átomo de hidrógeno o un resto alquilo con 1 - 3 átomos de carbono o un grupo de fórmula III



- 10 donde R_3 tiene el significado arriba indicado, o las mezclas de los fenoles polinucleares representados por la fórmula general I que contienen de un 0 a 80 % en peso de bisfenol A, caracterizado porque bisfenol A se hace reaccionar con un compuesto fenilalquénico de fórmula IV



- 15 donde R_3 tiene el significado arriba indicado y R_5 significa hidrógeno o un resto alquilo con 1 - 3 átomos de carbono o un grupo de fórmula V



v

5 donde R_3 tiene el significado arriba indicado, en presencia de cantidades catalíticas de fenolato de aluminio y, opcionalmente, en presencia de un disolvente y/o diluyente y/o agente de dispersión y a temperaturas desde 70°C hasta 180°C , preferentemente entre 90°C y 140°C .

Como compuesto de partida se emplea bisfenol A [bis-(4-hidroxifenil)-isopropano].

10 Otros compuestos de partida empleados son los compuestos fenilalquénlicos de fórmula IV. Los compuestos, por ejemplo, estireno o α -metilestireno y bisfenol A se obtienen en escala comercial y, por lo tanto, son de fácil obtención.

Los compuestos alquilo o alquénilo, tales como p-metilestireno, divinilbenceno o diisopropenilbenceno se obtienen asimismo comercialmente o bien mediante simples procesos conocidos. Asimismo
15 se pueden emplear también los precursores adecuados de estos compuestos, por ejemplo, dimetilfenilcarbinol o α, α' -bis-hidroxil- α, α', α' -tetrametil-p-xileno. Al emplear estos compuestos ha demostrado ser ventajoso eliminar el agua de la reacción
20 mediante destilación azeotrópica durante la reacción.

Las proporciones molares entre bisfenol A y los compuestos fenilalquénlicos se pueden variar dentro de un amplio margen. Ventajosamente se emplean los compuestos de partida en cantidades estequiométricas en presencia de un disolvente,
25 diluyente o agente de suspensión, o el componente fenilalquénlico se emplea en exceso sin emplear entonces ningún disolvente.

Las proporciones molares entre bisfenol A y los com-

puestos fenilalquénílicos empleados son generalmente de 0,2 a 30 y, preferentemente, de 0,5 a 15.

El proceso según la presente invención se efectúa en presencia de fenolato de aluminio como catalizador.

5 La cantidad de catalizador empleada puede variar entre amplios márgenes, pero sólo se necesitan cantidades catalíticas para realizar el procedimiento de la presente invención. Se ha descubierto que se obtienen buenos rendimientos empleando el catalizador en cantidades de un 0,2 a 25 % en peso, preferente-
10 mente de un 1 a 10 % en peso, calculado sobre el bisfenol A.

El tiempo de reacción es muy variable y puede durar desde pocos minutos hasta varias horas, según se efectúe la reacción en tandas en un recipiente de reacción o recipiente de presión o en forma continua, por ejemplo, en fase líquida o ga-
15 seosa a través de un lecho sólido o fluido de catalizador en un tubo de reacción. Otro factor que influencia el tiempo de reacción es el grado de conversión. Para lograr una producción controlada de productos de monoalquilación, puede ser recomen-
20 dable no reaccionar totalmente el bisfenol A, mientras que, para la producción de productos de dialquilación puede ser ventajoso emplear tiempos de reacción más largos y continuar hasta una conversión más completa del producto de partida. Condiciones
similares se aplican a la producción de mezclas conteniendo
25 proporciones dadas de los componentes individuales. Las condiciones de reacción necesarias para lograr los resultados deseados se pueden determinar fácilmente mediante simples ensayos preliminares.

30 Procedimientos y aparatos técnicos adecuados para la realización del procedimiento según la invención son ya conocidos y están disponibles.

El procedimiento según la presente invención se puede realizar a temperaturas entre 70°C y 180°C, preferentemente entre 90°C y 140°C.

5 El procedimiento de la invención se efectúa a presión normal pudiéndose asimismo emplear una presión más alta o más reducida. Se recomienda el empleo de un gas inerte, tal como, por ejemplo, nitrógeno, helio o argón para obtener así mezclas de reacción incoloras.

10 El proceso de la presente invención se puede realizar en caso dado en presencia de un disolvente y/o diluyente y/o agente de suspensión adecuados. Para ello se pueden emplear compuestos inertes bajo las condiciones de reacción, por ejemplo, hidrocarburos con C₆-C₁₀, tales como benceno, tolueno, xileno, dureno, tetralina, naftaleno, aceite de parafina o hidrocarburos halogenados con C₁ a C₁₈, en especial hidrocarburos aromáticos clorados, tales como clorobenceno, diclorobenceno, cloronaftaleno o cloroalcanos, tales como 1,2-dicloroetano o tetraclorocarbono; asimismo éteres con C₄-C₁₂, tales como difeniléter, ésteres con C₄ a C₁₂, tales como benceno, dicarboxilato de dimetilo o nitrobenceno.

20 Según un método particularmente ventajoso de realizar el procedimiento de la presente invención consiste, al emplear estireno o α -metilestireno como componente fenilalquénico, éstos simultáneamente como disolventes y/o diluyentes. Esta forma de realización se recomienda, por ejemplo, para la obtención de productos de dialquilación o mezclas con un alto contenido en productos de dialquilación.

25 Los productos de reacción se forman con buena pureza, por lo que la elaboración de la mezcla de reacción es muy sencilla. Por ejemplo, el catalizador se puede separar por filtración

30

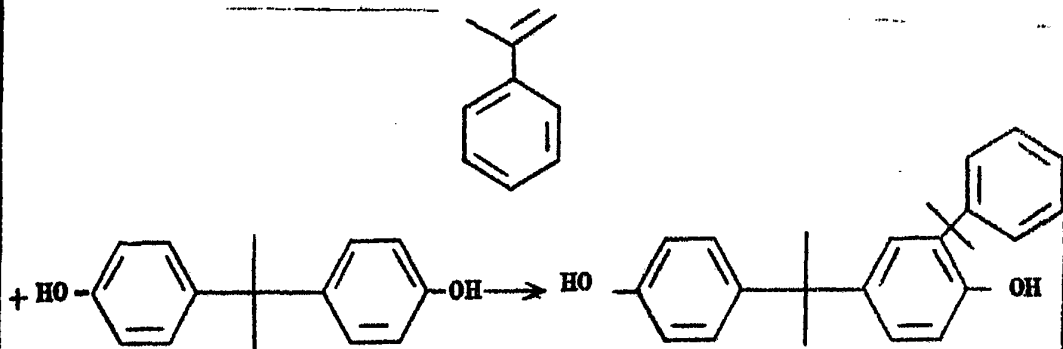
de la mezcla de reacción aún caliente y se puede volver a emplear.

5 Cuando la reacción se realiza sólo hasta un bajo grado de conversión del bisfenol A, por ejemplo, para obtener un producto de monoalquilación, el bisfenol A cristaliza al enfriar la solución de reacción en una pureza de un 99 % y se puede volver a emplear. La restante solución de reacción contiene por regla general además de poco fenol y bisfenol A sólo reducidas cantidades del producto de dialquilación. El producto de monoalquilación se puede aislar fácilmente de esta solución por destilación en alto vacío. Asimismo no presenta problema alguno el aislar por cristalización fraccionada.

10 Si los productos de reacción principales son productos de dialquilación su aislamiento de la mezcla de reacción separada del bisfenol A se logra mediante cristalización fraccionada.

15 Si la mezcla de reacción contiene preferentemente un 5 a 75 % en peso de compuestos de fórmula I, donde R_1 significa hidrógeno y R_2 no significa hidrógeno; un 2 a 65 % en peso de compuestos de fórmula I, donde R_1 y R_2 no significan hidrógeno y un 0 a 80 % en peso de bisfenol A, los productos de reacción se pueden separar en forma sencilla mediante filtración y concentración por evaporación. Si la mezcla de reacción obtenida no se concentra inmediatamente por evaporación y la solución de reacción se deja enfriar después de la filtración, el bisfenol A cristaliza y se puede retirar. Se dispone así de un simple método, aparte de controladas condiciones de reacción, para obtener una proporción dada de bisfenol A en las mezclas.

25 El procedimiento se puede explicar mediante el esquema de reacción que representa la preparación de 4-(4'-hidroxi- α,α -dimetilbencil)-2- α,α -dimetilbencilfenol:



Los compuestos de fórmula I obtenidos según el procedimiento de la presente invención, o las mezclas de los mismos, que pueden contener bisfenol A, son especialmente adecuados para la producción de polímeros y materias primas para lacas, por ejemplo, por reacción con epiclorohidrina, cloruro de cianógeno o ácidos dicarboxílicos o sus derivados, tales como fosgeno, anhídrido de ácido maléico o anhídrido de ácido ftálico, o por reacción con formaldehído para la obtención de novolacas.

Las mezclas de los fenoles polinucleares alquilados en el núcleo, obtenidas según el procedimiento de la presente invención, son especialmente adecuadas para la obtención de resinas resólicas con excelentes propiedades. Las resinas resólicas obtenidas por la adición alcalina de formalina a mezclas de bisfenoles alquilados en el núcleo según la presente invención son totalmente incoloras en estado endurecidas como resitas. Cuando se curan en combinación con resinas epóxido, las resitas tienen un grado de elasticidad tan alto que las superficies metálicas revestidas con tales productos se pueden procesar a cuerpos conformados sin dañar la película de laca. Adicionalmente, estas películas de laca tienen una resistencia sorprendentemente alta al vapor a 121°C (ensayo de esterilización). Estas nuevas resinas resólicas o bien las correspondientes combinaciones de las resinas resólicas con resinas epóxido, que después de cocchar dan unas lacas incoloras, capaces de penetración y esteriliza-

bles, forman un ulterior objeto de la invención.

Para la obtención de las resinas resólicas según la presente invención son especialmente adecuadas las mezclas de un 3-75 % en peso, de bisfenol A, 20 a 75 % en peso de un derivado de bisfenol A monoalquilado de fórmula general I (R_1 no significa H, sino un grupo de fórmula II, R_2 significa H), un 2 a 45 % en peso de un derivado de bisfenol A dialquilado de fórmula general I (R_1 y R_2 significan un grupo de fórmula II) y un 0 a 4 % en peso de fenol y/o componentes desconocidos que se forman además de los compuestos arriba mencionados en la alquilación catalizada con fenolato de aluminio del bisfenol A con los compuestos fenilalquénílicos.

La obtención de los resoles según la invención se realiza mediante calentamiento de la mezcla que contiene los grupos hidroxilo en un alcohol tal como metanol, etanol, propanol, butanol, isopropanol o isobutanol con formaldehído acuoso al 25 - 35 % o un donante de formaldehído, tal como paraformaldehído y un catalizador básico.

La temperatura de reacción se encuentra entre 30°C y 140°C, preferentemente entre 50 y 117°C.

El tiempo de reacción necesario depende de la temperatura de reacción y de la cantidad de catalizador. Es generalmente de 1 a 12 horas. La proporción en peso entre el formaldehído empleado (al 100 %) y el producto de partida conteniendo grupos hidroxilo puede ascender de 1:10 hasta 2:5. Como catalizadores son adecuadas las bases tales como hidróxido de litio, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de calcio, amoníaco, carbonato sódico y potásico, hidróxido de bario y mezclas de cualquiera de estos catalizadores. Como catalizadores se pueden emplear también aminas hidrosolubles, tales como, por ejemplo,

dimetiletanolamina. La cantidad de catalizador puede variar desde 0,01 a 1 mol por cada 300 g de resina de condensación empleada en el procedimiento.

5 El procesamiento de la mezcla de reacción es muy simple. La mezcla se neutraliza con un ácido diluído tal como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido benzóico, ácido acético, ácido carbónico o ácido láctico y se concentra por evaporación o, alternativamente, la fase orgánica se separa después de la adición de agua y se concentra a la viscosidad
10 deseada por evaporación en vacío.

El endurecimiento del resol para transformarle en la resita se efectúa empleando una solución del resol con o sin la adición de una resina epóxido (tal como Epikote 1007[®] fabricada por Shell) en un disolvente típico para lacas, tal
15 como metanol, butanol, isobutanol, benceno/butanol, acetato de etilo, xileno, acetato de etil-glicol o cetona metilética aplicada como película delgada sobre una superficie de metal. A la solución se le pueden agregar los agentes eluyentes usuales. Mediante calentamiento a temperaturas de 100°C a 300°C, prefe-
20 rentemente de 120 a 200°C se obtiene una laca insoluble que tiene las propiedades arriba indicadas. El endurecimiento se puede efectuar también en presencia de cantidades catalíticas de ácidos, tales como ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido oxálico, ácido p-toluenosulfónico, ácido bórico o ácido láctico.
25 Asimismo es posible un endurecimiento en mezcla con resinas de melamina, resinas de poliéster o policarbonatos, con o sin ácido.

Los resoles según la presente invención son también adecuados para la fabricación de bloques, placas, barras y piezas perfiladas (empleadas como resinas de colada), y para la fa-
30

bricación de espumas y, mediante aplicación de calor y presión con o sin materiales de carga, para la fabricación de artículos conformados bajo presión.

5 Los resoles según la invención se pueden emplear asimismo ventajosamente para las mismas finalidades que las resinas resólicas obtenidas del fenol. Las resitas según la invención son asimismo especialmente adecuadas para fines de aislamiento eléctrico.

Todos los porcentajes en los ejemplos son % en peso.

10 Ejemplo 1

456 g de bisfenol A (2 moles) se disuelven o bien suspenden junto con 45 g de fenolato de aluminio y 236 g de α -metilestireno (2 moles) bajo nitrógeno en 1800 cc de tolueno. La mezcla se calienta bajo reflujo, calentándose el contenido del matraz a 116°C . Después de 6 horas se libera la solución de reacción caliente por filtración del fenolato de aluminio. Al enfriar la solución lentamente a temperatura ambiente cristalizan 143 g de bisfenol A sin reaccionar (pureza 99 %, determinado por cromatografía de gas después de siliilización). La lejía madre se concentra por evaporación y finalmente se aplica un alto vacío. Se pueden aislar 36 g de compuestos que destilan dentro del margen de ebullición del fenol. El residuo pesa 478 g y contiene un 0,3 % de fenol, 12 % de bisfenol A, 73 % del producto de monoalquilación 4-(4'-hidroxi- α,α -dimetilbencil)-2- α,α -dimetilbencilfenol y 12 % del producto de dialquilación 4-[4'-hidroxi-(3'- α,α -dimetilbencil)- α,α -dimetilbencil]-2- α,α -dimetilbencilfenol. La mezcla contiene adicionalmente menos de un 1 % de cada uno de otros cuatro compuestos que no fueron investigados.

Ejemplo 2

Una mezcla de 456 g de bisfenol A (2 moles), 15 g de fenolato de aluminio y 1180 g de α -metilestireno (10 moles) se agita durante una hora a 120 - 124^oC bajo una atmósfera de nitrógeno. El fenolato de aluminio se separa por filtración de la solución caliente. El α -metilestireno sin reaccionar se separa por destilación en vacío a la trompa de agua y, finalmente, 23 g de compuestos que destilan dentro del margen de ebullición del fenol se retiran bajo alto vacío. Se obtienen 738 g de residuo compuesto de un 10 % de bisfenol A, 42 % del producto de monoalquilación descrito en el ejemplo 1 y 45 % del producto de dialquilación descrito en el ejemplo 1 (por cromatografía de gas después de la sililización), adicionalmente a cinco otros compuestos que no se investigaron y que ascendieron en total a un 3 %.

Ejemplos 3 a 8

En las reacciones representadas en la tabla a continuación los reactantes se calentaron bajo agitación a la temperatura de reacción indicada. Después del tiempo de reacción señalado, el fenolato de aluminio se separó por filtración de la solución caliente. El filtrado se liberó del disolvente por destilación y después se destiló parcialmente a una temperatura de 130^oC y un vacío de 1 mm. El residuo resultante se comprobó por cromatografía de gas después de la sililización y las proporciones de los tres componentes siguientes se determinaron en % en peso:

Componente I: bisfenol A sin reaccionar

II: 4-(4'-hidroxi- α, α -dimetilbencil)-2- α, α -dimetilbencil-fenol

III: 4-[4'-hidroxi-3'- α, α -dimetilbencil)- α, α -dimetilbencil]-2- α, α -dimetilbencil-fenol.

5

10

15

20

25

Ejem plo	Bis- fenol A moles	-metil estire- no moles	feno lato de alu- mi- nio g	disol- vente	Tem para tura de reac- ción °C	tiem po ho- ras	Componente		
							I	II	III
3	2	2	15	tolue- no 400 cc	122- 125	4	40	36	21
4	2	2	30	xileno 400 cc	120	1/2	56	37	4
5	2	2	15	tolue- no 1500 cc	120	3	67	29	2
6	2	2	45	tolue- no 1800 cc	117	10	10	46	36
7	2	11,3	45	-	160	1/2	3	55	39
8	2	2	15	tolue- no 1800 cc	116	12	30	49	17

Ejemplo 9 (ejemplo comparativo)

30

228 g de bisfenol A y 5 g de ácido sulfúrico al 25 % se calientan a 140°C \pm 5°C y lentamente se agregan a esta temperatura 472 g de α -metilestireno. La mezcla de reacción se enfría entonces a 75-80°C, se neutraliza con 30 cc de solución acuosa de bicarbonato sódico y se recoge en 1000 cc de tolueno. Después de separar las faaes y secar se separan el tolueno y el α -metilestireno por destilación en vacío a la trompa de agua

y el residuo obtenido se destila parcialmente a una temperatura de reacción de 130°C y un vacío de 0,1 mm. En el margen de ebullición 50-126°C/0,1 mm se pueden separar por destilación 280 g de productos de descomposición. El residuo de esta destilación se investiga por cromatografía de gas después de la sililización. Se hallaron numerosos compuestos, incluyendo un 53 % de bisfenol A, 11 % de o,p-bisfenol A, 12 % de otros compuestos del mismo margen de ebullición, 1,2 % de 4-(4'-hidroxi- α,α -dimetilbencil)-2- α,α -dimetilbencilfenol, 9,4 % de compuestos del mismo margen de ebullición y un 3 % de 4-[(4'-hidroxi-3- α,α -dimetilbencil)- α,α -dimetilbencil]-2- α,α -dimetilbencil-fenol.

Ejemplo 10

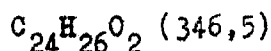
456 g de bisfenol A, 400 cc de tolueno y 15 g de fenolato de aluminio se calientan bajo agitación a 120°C +3°C y gota a gota se agregan 208 g de estireno durante un período de 10 minutos. Después de una hora se agregan 1200 cc de tolueno, con lo que la temperatura de la mezcla de reacción baja a 115°C. La mezcla de reacción se filtra en caliente y el filtrado se libera del disolvente por destilación y destilación parcial a una temperatura de reacción de 130°C y un vacío de 1 mm. El residuo resultante se investigó por cromatografía de gas después de sililizar. Se halló un contenido de un 49 % de bisfenol A sin reaccionar, 39 % de 4-(4'-hidroxi- α,α -dimetilbencil)-2- α,α -metilbencil-fenol y 9 % de 4-[(4'-hidroxi-3'- α,α -metilbencil)- α,α -dimetilbencil]-2- α,α -metilbencil-fenol, componiéndose el restante 3 % de otros cuatro compuestos.

Ejemplo 11

4-(4'-hidroxi- α,α -dimetilbencil)-2- α,α -dimetilbencil-fenol

Bisfenol A ligeramente contaminado con el producto de

monoalquilación se puede retirar del residuo obtenido en el ejemplo 1 disolviendo el residuo en una pequeña cantidad de tolueno caliente. Al agregar hidrocarburos de petróleo a la lejía madre restante cristaliza el 4-(4'-hidroxi- $\alpha\alpha$ -dimetilbencil)-
5 2- $\alpha\alpha$ -dimetilbencil-fenol con un grado de pureza superior al 95 %. El producto de dialquilación se mantiene en solución. Mediante nueva recristalización en tolueno/n-hexano se obtienen 302 g del producto de monoalquilación con una pureza superior al 98 % (rendimiento: >65 %, referido al grado de conversión).
10 Este producto funde a 86-88°C.



Calculado	C 83,20	H 7,56	O 9,24	fenol.OH 9,82 %
Encontrado	82,7	7,68	9,42	9,80 %

RMN (CDCl₃, empleando TMS como standard interno)

15 $\tau = 8,41$ (CH₃), 8,35 (CH₃), sistema AB, perturbado,
con $\tau = 3,08$ como centro (Ar), = 2,72 (Ar) ppm.

Proporción superficial: 6 : 6 : 7 : 5.

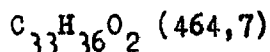
Otro método para procesar el producto de reacción consiste en destilar bajo alto vacío el residuo obtenido después
20 de haber retirado los constituyentes de bajo punto de ebullición. El aceite incoloro que destila a 195 - 210°C/0,1 Torr se recristaliza en tolueno/n-hexano.

Ejemplo 12

4-[4'-hidroxi-(3'- $\alpha\alpha$ -dimetilbencil)- $\alpha\alpha$ -dimetilbencil]-
25 2- $\alpha\alpha$ -dimetilbencil-fenol

El producto de monosustitución y bisfenol A se retiran del residuo obtenido en el ejemplo 6 por cristalización con tolueno/hidrocarburos de petróleo. El producto de dialquilación se deja en la lejía madre y se puede aislar por evaporación y

purificar volviendo a tratar con tolueno/n-hexano. Se obtiene un aceite altamente viscoso que solidifica en forma vítrea sin cristalizar. Una muestra analíticamente pura funde a 48-54°C.



5 Calculado C 85,30 H 7,81 O 6,88 fenol.OH 7,31 %
Encontrado 85,72 7,94 6,54 7,1

RMN (CDCl₃, TMS como standard interno)

$\tau = 8,39, 8,34$ (CH₃)

Proporción superficial: 1:2.

10 Preparación de la resina resólica:

Ejemplo 13

277 g de una mezcla de un 40 % en peso de bisfenol A, 36 % en peso de 4-(4'-hidroxi- α,α -dimetilbencil)-2- α,α -dimetilbencilfenol, 21 % en peso de 4-(4'-hidroxi-3'- α,α -dimetilbencil)- α,α -dimetilbencil-2- α,α -dimetilbencil-fenol, 15
preparado según el ejemplo 3, 604 g de n-butanol, 200 g de solución acuosa al 30 % de formalina y 4,75 g de solución acuosa al 45 % de hidróxido sódico se calientan a 90°C y se mantiene a esta temperatura durante 6-7 horas. Después de neutralizar con 20
ácido fosforico diluido y lavar con agua la fase orgánica se concentra por evaporación al contenido en sólidos deseado. Se obtienen 410 g de una solución al 76 % amarillo pálido de la resina resólica en n-butanol.

Ejemplos 14 e 16

25 Otras resinas resólicas se obtienen por el procedimiento descrito en el ejemplo 13.

Ejem- plo	Producto de partida	Resina resóli- ca	Solución en n-butanol
5 14	Mezcla de fenoles polinu- cleares según el ejemplo 1	449 g	% 70
15	" " 5	529 g	60
16	" " 8	509 g	62

10 Las resinas resólicas obtenidas de esta manera se mez-
clan con resina epóxido de Shell Epikote 1007[®]. Aproximadamente
una solución al 55 % de esta combinación en una mezcla de buta-
nol y acetato de etilglicol como disolventes se aplica a una
lámina de metal y se cochura a 200°C durante 10 minutos.

Ejemplo 17 (ejemplo comparativo)

15 En forma similar al ejemplo 13 se prepara una resina
resólica, pero empleando sólo fenol y la resina resólica se co-
chura como indicado arriba en combinación con la resina epóxido
a 180°C durante 12 minutos.

Ejemplo 18 (ejemplo comparativo)

20 En forma similar al ejemplo 13 se preparó una resina
resólica, pero empleando sólo bisfenol A y la resina resólica se
cochuró como indicado más arriba en combinación con la resina
epóxido a 180°C durante 12 minutos.

Las propiedades de las lacas se comparan en la tabla
a continuación:

Resol según el ejemplo:

	13	14	15	16	17	18
5	Proporción (basado en contenido en sólidos) entre resol y resina epóxido					
	1 : 2	1 : 2	1 : 2	1 : 2	1 : 2	1 : 2
10	ácido fosfórico %					
	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5
	Espesor de capa g/m ²					
	6,7	6,05	6,45	6,65	6	5,5-6
	Capacidad de penetración */					
	2/3	3	2/3	3	4	3/4
15	Esterilización */					
	2	2	3	2/3	4 (manchas de agua)	5
20	Amarilleamiento **					
	0	0	0	0	4	1

Todos los productos indicados en la tabla estaban reticulados después de la cochuración (insoluble en metiletilcetona)

*/ Contra más bajo sea el número, mejor se cumple la propiedad de penetración.

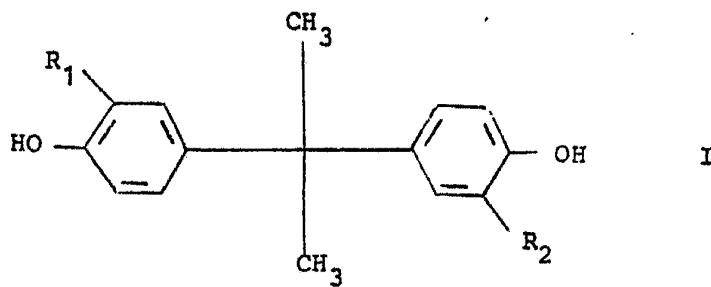
25 ** 0 = incoloro, 4 = amarillo

NOTA .-

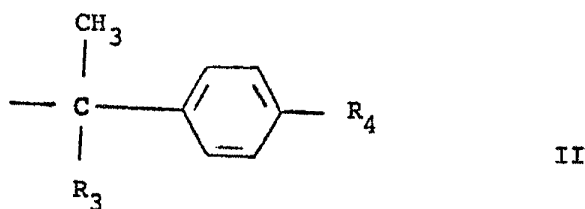
30 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

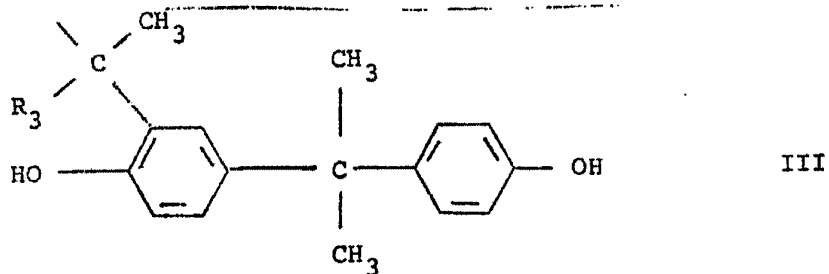
1.- Procedimiento para la preparación de fenoles poli-nucleares alquilados en el núcleo, de fórmula general I



5 donde R_1 y R_2 son distintos entre sí y significan un átomo de hidrógeno o un grupo de fórmula II o R_1 y R_2 son iguales y ambos significan un grupo de fórmula II

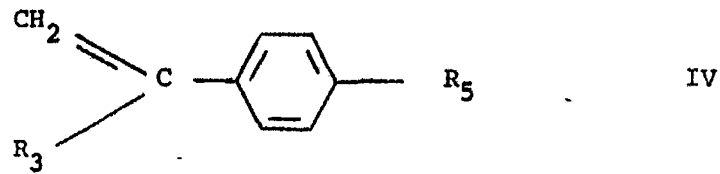


10 donde R_3 significa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y R_4 significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo de fórmula III



15 donde R_3 tiene el significado arriba indicado, o mezclas de los fenoles polinucleares representados por la fórmula general I, que pueden contener de un 0 a 80 % en peso de bisfenol A, carac-

terizado porque el bisfenol A, se hace reaccionar con un compuesto fenilalquénico de fórmula IV



5 donde R_3 tiene el significado arriba indicado y R_5 significa hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo de fórmula V



donde R_3 tiene el significado arriba indicado, en presencia de una cantidad catalítica de fenolato de aluminio.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R_4 significa un grupo alquilo que contiene de 1 a 3 átomos de carbono.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R_5 significa un grupo alquilo que contiene de 1 a 3 átomos de carbono.

15 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura entre 70 y 180°C.

20 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura entre 90 y 140°C.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de un disolvente y/o diluyente y/o agente de dispersión.

7.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la proporción molar entre bisfenol A y el compuesto fenilalquénico es de 0,2:1 a 3,0:1.

5 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la proporción molar entre bisfenol A y el compuesto fenilalquénico es de 0,5:1 a 15:1.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador se emplea en una concentración de un 0,2 a 25 % en peso, referido al bisfenol A.

10 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el catalizador se emplea en una concentración de un 1 a 10 % en peso, referido al bisfenol A.

15 11.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el agente disolvente, diluyente o dispersador es un hidrocarburo; un hidrocarburo halogenado; un éter o un éster.

20 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el disolvente, diluyente, o agente de dispersión es benceno, tolueno, xileno, dureno, tetralina, naftaleno, aceite de parafina, clorobenceno, diclorobenceno, cloronaftaleno, 1,2-dicloroetano, tetraclorocarbono, difeniléter, éster dimetílico de ácido bencenodicarboxílico o nitrilobenceno.

13.- Procedimiento para la preparación de fenoles polinucleares alquilados en el núcleo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, 31 JUL. 1973
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ
p.p. Firmador L. Gaste Fernández

