

9 FEB. 1978

ES (10) (11) 458484 (10) A 1
(21) 5 MAYO 1977
(22) FECHA DE PRESENTACION



CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
PV. 76/13 664	5 de Mayo de 1976	Francia.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08K, C09K	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE FENOLES.

(71) SOLICITANTE (S)
RHONE-POULENC TEXTILE.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
5, Avenue Percier, 75008 Paris, Francia.

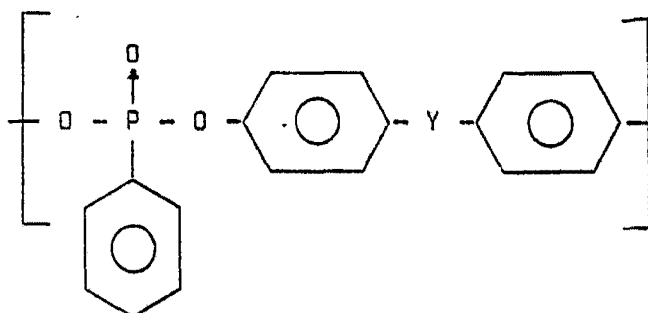
(72) INVENTOR (ES)
Paul COUCHOUD.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. José Miguel Gómez-Acebo y Pombo.

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos difenoles, útiles para la obtención de polifenilfosfonatos de dihidroxibenzoatos que tienen una acción ignifugante frente a poliésteres, en particular los politereftalates de polimetileno.

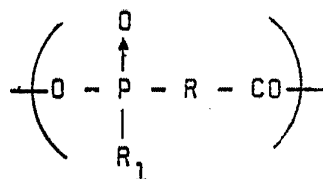
Es conocido según la solicitud francesa 2.081.803 publicada el 10 de Diciembre de 1.971, utilizar como ignifugante de poliésteres, polifenilfosfonatos de dioles aromáticos que tienen motivos de recurrencia de fórmula:



en la que Y representa un grupo alquilideno o cicloalquilideno en C_1-C_6 o sulfonilo.

Péro los ignifugantes reivindicados en esta patente, procedentes de fenoles, tienen como inconvenientes disminuir la solidez a la luz del poliéster y/o de poseer una estabilidad a la hidrólisis mediocre. Además, cuando los poliésteres así ignifugados son sometidos al ensayo AATCC 34/69, poseen gotas muy fluídas.

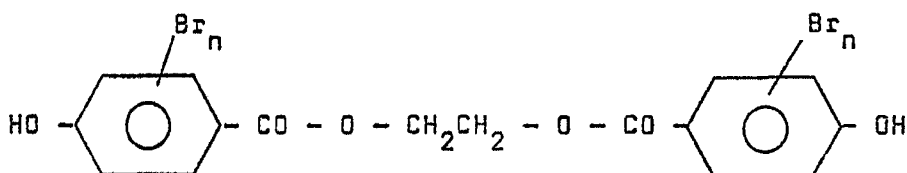
Igualmente es conocido según la solicitud francesa 2.243.956 poliésteres lineales a base de ácidos dicarboxílicos y de dioles, que comprenden 3 a 20 % en moles con respecto a los motivos, ácidos del poliéster, de motivos de recurrencia de fórmula:



en la que: R_1 es un resto hidrocarbonato tal como fenilo, R es un grupo alquileo, arileno, o aralquileo. Hilos ignífugos se obtienen por hilado de estos polímeros.

5

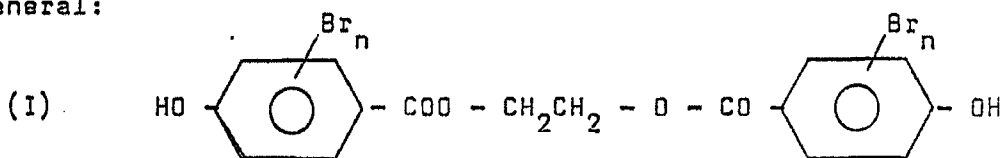
Ahora se ha encontrado nuevos fenoles utilizables en la preparación de ignífugantes, de fórmula general:



con $n = 0$ ó 2 .

10

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de nuevos fenoles que tienen como fórmula general:

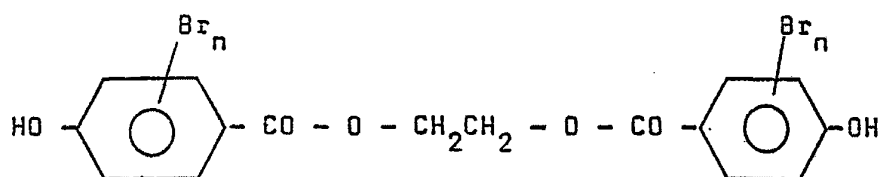


15

en la que n vale 0 ó 2 , por esterificación a temperatura comprendida entre 150 y 200°C . aproximadamente de ácido parahidroxibenzóico por etileno glicol en proporciones respectivas de al menos dos moles de ácido por un mol de etileno glicol y eventualmente bromuración ulterior del producto así obtenido según cualquier procedimiento conocido.

Los fenoles según la presente invención, de fórmu

la general:



en la que n vale 0 ó 2, pueden prepararse de forma diferente, por ejemplo en masa o solución. En el primer caso, la esterificación del etileno glicol por ácido p-hidroxibenzóico tiene lugar en presencia o no de catalizadores que pueden ser el ácido sulfúrico, el ácido tolueno sulfónico, el ácido fosfórico. La reacción tiene lugar a razón de un mol de diol por al menos dos moles de ácido parahidroxibenzóico. La temperatura varía generalmente entre 150 y 200° C.; mas allá de 200° C., se produce una degradación del ácido parahidroxibenzóico; el tiempo de reacción varía generalmente entre 1/2 y 5 horas según el catalizador utilizado y el agua producida durante la reacción es eliminada por destilación. Algunos productos como el acetato de calcio pueden ser añadidos durante la reacción para evitar las reacciones de eterificación.

La reacción puede igualmente tener lugar en solución por ejemplo en nitrobenzono, eventualmente en presencia de catalizadores tales como el ácido sulfúrico o el ácido tolueno sulfónico, siendo igualmente eliminada el agua producida por destilación.

El difenol así obtenido puede ser bromado sobre los núcleos aromáticos a razón de 2 átomos de bromo por núcleo, según cualquier procedimiento conocido, por ejemplo por reacción de óxido reducción (ácido bromhídrico sobre agua oxigenada

o bromato de potasio).

Los nuevos fenoles bromados o no se utilizan en la preparación de nuevos polifenilfosfonatos aromáticos destinados a la ignifugación de poliésteres.

5 Los difenoles así obtenidos son policondensados con cloruro del ácido fenilfosfónico. Pueden prepararse por policondensación interfacial, es decir por disolución de cada uno de los dos componentes en disolventes no miscibles o mas simplemente en solución en un disolvente como por ejemplo tetracloro-
10 etano, preferentemente en presencia de un catalizador tal como cloruro de calcio o de magnesio, a temperatura generalmente comprendida entre 100 y 200° C., estando los reactivos de partida generalmente presentes en proporciones sensiblemente estequiométricas.

15 Los ejemplos siguientes en los que las partes y porcentajes se entienden en peso se dan a título indicativo pero no limitativo a fin de ilustrar la invención.

EJEMPLO 1

A - Síntesis del di-p-hidroxibenzoato de glicol en masa.

20 En un reactor provisto de los medios habituales de calentamiento y regulación, se introducen:

- ácido p-hidroxibenzóico	0,5 moles	(69 g)
- etileno glicol	0,2 moles	(12,4 g)
- ácido ortofosfórico	1 % con respecto al ácido p-hidroxibenzóico	(0,69 g)
25 - acetato de calcio anhidro	50 ppm Ca/glicol es decir	2 mg.

Se efectúa un calentamiento bajo nitrógeno hasta la fusión total; la duración total de la reacción es de 2 horas y la temperatura varía de 180 a 200° C. mientras el agua forma

da es eliminada.

Rendimiento de la reacción	67 %
Grado de (OH) fenólico	90,5 %

5 El producto así obtenido (mezcla de mono y di-éster) es purificado por lavado en frío en ácido acético.

El di-p-hidroxibenzoato de glicol así obtenido tiene una pureza de 98 - 99 %.

B - Síntesis del di-p-hidroxibenzoato de glicol en solución.

10 En un reactor provisto de los dispositivos habituales de calentamiento y regulación, se introducen:

- ácido p-hidroxibenzóico	5 moles	(691 g)
- etileno glicol	2 moles	(124 g)
- ácido sulfúrico		3,5 g
- acetato de calcio anhidro	(50 ppm de Ca)	20 mg
15 - nitrobenzeno		800 ml
- xileno		300 ml

Se efectúa un calentamiento bajo nitrógeno hasta la destilación del xileno. La temperatura de reacción es de 132^o C. a 175^o C. durante 6 horas, con eliminación de agua.

20 Después del enfriamiento, el producto cristalizado obtenido es filtrado, lavado con xileno, recristalizado en una mezcla acetona/agua después del tratamiento con negro animal.

Rendimiento	50 %
25 Grado de OH fenólico	98,5 %

EJEMPLO 2

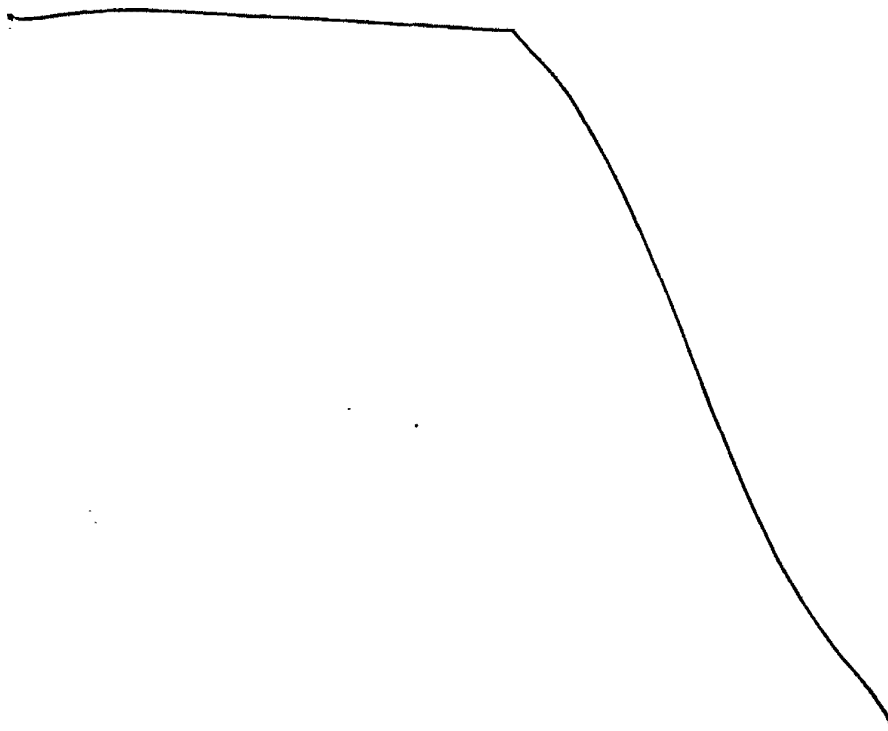
Preparación de di-p-hidroxibenzoato de glicol bromado.

33,40 g. (0,2 moles) de bromato de potasio se disuelven en 500 ml. de agua; 30,20 g. (0,1 moles) de di-(p-hi

droxibenzoato) de glicol preparados en el ejemplo 1, se adicionan y se añade poco a poco 73,64 g. (0,6 moles) de ácido bromhídrico al 66 %, con elevación de temperatura de 20 a 40° C., en 1 hora y 30 minutos, siendo mantenida la temperatura durante 2 horas a 40° C. El producto obtenido después de la filtración se lava con agua y después con una solución al hiposulfito de sodio al 5 % y después de nuevo con agua, y se recristaliza en una mezcla acetona/agua.

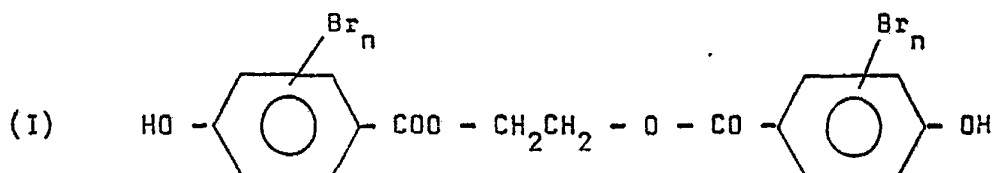
	Rendimiento	56,80 %
10	Grado de bromo	49,20 %
	Grado de OH fenólico	99 %

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

1ª.- Procedimiento de obtención de fenoles de fórmula general:



5 siendo n 0 ó 2; caracterizado porque se esterifica a una temperatura comprendida entre 150 y 200º C., ácido parahidroxibenzóico con etileno glicol en proporciones respectivas de al menos 2 moles de ácido por un mol de etileno glicol, y eventualmente se bromura el producto obtenido.

10 2ª.- Procedimiento de obtención de fenoles, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 8 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid - 5 MAYO 1977

RHONE-POULENC TEXTILE.

L. M. GÓMEZ AGUDO Y PONSÓ
 n.º Firmado: L. Gaeta Fernández

