



227754

227754

MEMORIA DESCRIPTIVA
que se acompaña a
la solicitud de
una PATENTE DE INVENCION por VEINTE AÑOS en ESPAÑA
a favor de
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE DES CARBURANTS ET LUBRI
FIANTS, residente en PARIS, (16e) - 2 rue de Lubeck,
p o r
"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ALCOILFENOLES UTILI
ZABLES COMO ANTIOXIGENOS".
Inventor: GUY PARC, de nacionalidad francesa.

%%E%C%%

227754



5

La invención a que se refiere la presente memoria, constituye una novedad industrial, con características y ventajas que la hacen merecedora del privilegio de explotación exclusiva que por ella se solicita, de acuerdo con las prescripciones del Estatuto vigente de la Propiedad Industrial, de 26 de Julio de 1.929, texto refundido, publicado el 30 de Abril de 1.930.

10

15

20

25

30

Numerosas sustancias orgánicas, tales como esencias de destilación ("cracking") y de reformación, carburreactores, aceites aislantes, aceites para turbinas, aceites lubricantes, naturales y sintéticos, parafinas y vaselinas, cuerpos grasos y ceras, cauchos naturales y sintéticos, aldehidos, ésteres de mono y poliacidos, mono y poliésteres de poliacidos y polialcoholes, son susceptibles de oxidarse al contacto con el oxígeno atmosférico. De ello resulta la formación de hidroperóxidos y de peróxidos, los cuales catalizan energicamente las reacciones de polimerización y de resinificación. Estas diversas alteraciones, primarias o secundarias, se traducen en la formación de gomas en las esencias y los carburreactores, de posos y de acidez en los aceites minerales, en el enranciamiento de los cuerpos grasos, la pérdida de las propiedades mecánicas del caucho, en la transformación de los aldehidos en ácidos. Estas diversas modificaciones convierten habitualmente en inútiles los productos citados anteriormente.

Existen sustancias orgánicas, llamadas antióxígenos, pertenecientes especialmente a los grupos de las aminas y de los fenoles, que tienen la propiedad de impedir, o por lo menos de retardar considerablemente, los fenómenos de auto-oxidación. Entre éstos se utilizan especialmente ciertos alcoilfenoles, tales como el 2-6 ditert, butil 4 metilfenol o el 2-4

227754

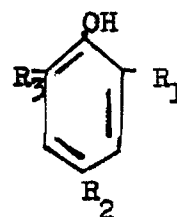
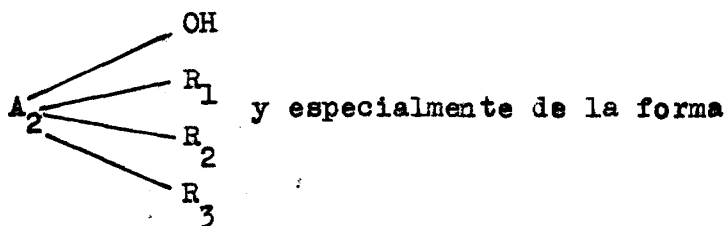


dimetil 6 tert. butilfenol (Patentes americanas núms. 2,202.877 del 4 junio 1940 y 2,265.582, del 9 diciembre 1941).

35

En el grupo de los alcoilfenoles el autor de la presente invención ha descubierto una serie de nuevos productos cuyas cualidades de antioxígenos son notables. Estos productos responden a la fórmula general

40



45

en la que R_1 representa un grupo alcoilado primario, secundario o terciario que comprende de 1 a 5 átomos de carbono, R_2 un grupo metilo o etilo y R_3 un grupo ciclohexánico o metilciclohexánico.

50

Incluso utilizados en muy pequeña proporción que puede variar entre 0,0005% y 2%, los fenoles alcoilados según la invención permiten evitar o retardar considerablemente la autooxidación de las sustancias mencionadas anteriormente.

55

Además, la mezcla de los alcoilfenoles según la invención con los productos a proteger, su manutención y su utilización se facilitan grandemente por el hecho de su solubilidad en la mayor parte de los compuestos orgánicos y especialmente en los hidrocarburos, por su solubilidad reducida en el agua y las soluciones acuosas y por su estabilidad notable al contacto con el oxígeno del aire, estabilidad que no poseen ciertos productos aminados;

60

El procedimiento de fabricación de los inhibidores según la invención utiliza como materia prima fenoles mono o dialcoilados que son seguidamente alcoilados de nuevo para obtener uno de los productos que responden a la fórmula general



227754

indicada más arriba.

Examinaremos sucesivamente los procedimientos de fabricación de los productos según la invención a partir de fenoles dialcoilados y monoalcoilados, respectivamente.

65

Procedimiento de fabricación de los productos según la invención, a partir de fenoles dialcoilados.-

Se utilizarán preferentemente como materia prima fenoles 2-4 dialcoilados tales como el 2-4 dimetilfenol, el 2 metil 4 etilfenol, etc. La introducción del grupo ciclohexánico o metilciclohexánico R_3 se realiza según la invención por acción del ciclohexano o de un metilciclohexeno sobre el fenol utilizado como materia prima en presencia de fluoruro de boro o de complejos de fluoruro de boro que actúan como catalizadores (sin embargo, a falta de fluoruro de boro, la condensación puede efectuarse en presencia de ácido sulfúrico, de ácido fosfórico o de catalizadores del tipo Friedl-Crafts, tales como el cloruro de aluminio). A fin de evitar las reacciones secundarias se utilizará preferentemente el ciclohexeno (o metilciclohexeno) en una proporción tal que la reacción molecular ciclohexeno fenol esté comprendida entre 1/3 y 1. La cantidad de fluoruro de boro utilizada como catalizador será elegida preferentemente entre 1% y 10% en peso de la cantidad de fenol utilizada.

70

75

80

85

90

La operación se realiza de la manera siguiente: en un recipiente apropiado, tal como por ejemplo una bombona de vidrio de 3 tubuladuras, provista de un refrigerante de reflujo^y de una ampolla de bromo, se introduce el fenol dialcoilado elegido como materia prima y después el fluoruro de boro. Una vez absorbido éste, se añade progresivamente el ciclohexeno. La reacción es exotérmica. Cuando se termina la introducción de ciclohexeno, se eleva la mezcla a una temperatura compren-

227754⁵



95

dida entre 80 y 200° C. Después del lavado con agua, los productos de la reacción se aislan generalmente por destilación fraccionada bajo vacío. Se obtienen así los fenoles trialcolados según la invención, con un rendimiento de 60 a 80% con relación al ciclohexeno.

Procedimiento de fabricación de los productos según la invención, a partir de fenoles monoalcoilados.

100

Se utilizarán preferentemente como materia prima los fenoles monoalcoilados en posición 4 y especialmente el para-cresol y el para-etilfenol. Se procederá entonces a dos alcoilaciones sucesivas comenzando por ejemplo con la introducción del núcleo ciclohexánico R₂ para terminar con la introducción del radical alcoilado R₁.

105

1ª alcoilación.- La introducción del radical ciclohexánico R₂ se realiza en condiciones idénticas a las descritas anteriormente, excepto que el ciclohexeno se utilizará preferentemente en una proporción tal que la relación molecular $\frac{\text{ciclohexeno}}{\text{fenol}}$ esté comprendida entre 1/5 y 1/2, a fin de evitar la formación de derivados polialcoilados.

110

115

2ª alcoilación.- El radical R₁ se introduce por acción de una olefina sobre un ciclohexilo o metilciclohexilfenol sustituido en posición 4 por un grupo metilo o etilo. La alcoilación tiene lugar en presencia de catalizadores ácidos tales como el ácido sulfúrico, el ácido sulfúrico deshidratado ("oleum"), el ácido fosfórico, el trifluoruro de boro puro o complejo, el cloruro de aluminio, estando comprendida la cantidad de catalizador utilizada, entre 1 y 10% en peso del fenol empleado. Se opera a temperaturas comprendidas entre 30 y 120° C y a presiones comprendidas entre la presión atmosférica y 30 atmósferas. Las condiciones más apropiadas para efec-

120

227754



125

tuar la reacción dependen esencialmente de la naturaleza de la olefina empleada. A fin de obtener rendimientos satisfactorios de fenoles trialcoilados, es preferible utilizar una cantidad de olefina ligeramente superior a la cantidad estequiométrica. Sin embargo, en ciertos casos, este exceso de olefina puede alcanzar el 100 % de la cantidad teórica.

130

Con las olefinas terciarias como el isobutileno, el metil 2 buteno 2, se puede apearar a temperaturas comprendidas entre 30 y 80° C y a una presión próxima a la presión atmosférica. Sin embargo, la reacción con otras olefinas, como el propileno, los butenos 1 y 2, necesitan temperaturas y presiones sensiblemente más elevadas. Después del lavado con agua y con sosa dihidra, los productos de la reacción se aíslan generalmente por destilación fraccionada bajo vacío. Se obtienen así los fenoles trialcoilados según la invención con un rendimiento de 40 a 90% con relación al ciclohexil o metilciclohexilfenol sustituido en posición 4 por un grupo metilo o etilo.

135

140

Entre los alcoilfenoles según la invención se pueden citar a título de ejemplos y sin que éstos tengan un carácter limitativo, los productos siguientes:

145

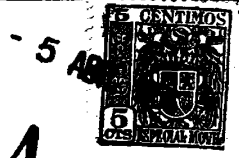
- 2-4 dimetil 6 ciclohexilfenol.
- 2-4 dimetil 6 (metilciclohexil) fenol.
- 2 tert. butil 6 ciclohexilfenol.
- 2 tert. amil 4 metil 6 ciclohexil fenol.

150

El procedimiento de fabricación de los compuestos según la invención, descrito anteriormente, puede aclararse con los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1: Fabricación del 2-4 dimetil 6 ciclohexilfenol.

En una bombona de vidrio de una capacidad suficiente, de 4 tabuladuras, provista de un refrigerante de reflujo, de un



227754

155

agitador y de una ampolla de bromo, se introducen 97,6 g. de 2-4 xilenol, en el cual se hace borbotar seguidamente a la temperatura ambiente una corriente de trifluoruro de boro hasta que son absorbidos 6 g. de éste. Se introducen entonces, gota a gota, 32,8 g. de ciclohexeno; la temperatura se eleva progresivamente y después se amantiene a 150° C durante 1 h.1/2.

160

Después del lavado con agua, se recoge por destilación bajo vacío del producto de reacción, la fracción destilante a 120 - 126° C bajo un vacío de 1 mm. de mercurio. Esta se presenta bajo la forma de un líquido incoloro que cristaliza rápidamente. Se obtiene así el 2-4 dimetil 6 ciclohexilfenol con un rendimiento de 65 a 70% con relación al ciclohexeno introducido. Después de la recristalización en el éter de petróleo, se presenta bajo forma de cristales incoloros que funden a 65° C.

165

Ejemplo 2: Fabricación del 2-4 dimetil 6 (metilciclohexil)

170

fenol.

En el aparato descrito en el ejemplo 1, se introduce una mezcla de 61 g. de 2-4 xilenol y de 130 g. de ácido fosfórico concentrado (d = 1,85). Elevada la temperatura a 90° C, se añaden lentamente 57 g. de 3 metilciclohexanol y después se mantiene la temperatura todavía durante 5 horas. Después de la decantación del producto de reacción se separa la capa orgánica, se lava con agua, se seca, y después se somete a una destilación fraccionada. Se recoge entonces la fracción destilante 160 - 164° C en un vacío de 9 mm. de mercurio y se obtiene así el 2-4 dimetil 6 (metilciclohexil) fenol (con un rendimiento de 20^a25% con relación al 2-4 xilenol introducido). Este se presenta bajo forma de un líquido incoloro y viscoso de densidad 1,012 (a 20° C), que tiene un índice de refracción de 1,5342.

175

180

227754

5 ABR



Ejemplo 3: Fabricación del 2 tert. butil 4 metil 6 ciclohexilfenol .

1ª fase: En el aparato descrito en el ejemplo 1, se introducen 324 g. de para-cresol, en el cual se disuelven 15 g. de trifluoruro de boro y se añaden allí gota a gota 82 g. de ciclohexeno. La mezcla se eleva seguidamente a 150° C, temperatura que se mantiene durante 3 horas. Lavado con agua y destilado bajo vacío el producto de reacción se recoge la fracción destilante a 137 - 140° C en un vacío de 2 mm. de mercurio y se obtienen así 94 g. de 2 ciclohexil 4 metilfenol (lo que representa un rendimiento de 50% aproximadamente en relación con el ciclohexeno empleado). Este se presenta bajo forma de un líquido incoloro y viscoso de densidad 1,028 (a 20° C) que tiene un índice de refracción de 1,5517 (a 20° C).

2ª fase: Se utiliza un aparato constituido por un tubo cilíndrico provisto en su parte inferior de un tubo encorvado para la introducción de los reactivos gaseosos, coronado por un refrigerador de reflujo y dotado de un dispositivo de agitación muy eficaz que permita asegurar una dispersión suficiente del reactivo gaseoso en el seno del líquido. En este aparato, se introduce una mezcla de 15,5 g. de 2 ciclohexil 4 metilfenol (obtenido en la 1ª fase) y de 0,8 g. de ácido sulfúrico concentrado, por la cual se hace pasar seguidamente una corriente de isobutileno seco, agitando todo vigorosamente y manteniendo la temperatura entre 40 y 50° C durante toda la duración de la operación. Después del lavado con sosa a 20°, seguidamente con agua y destilación mediante vacío del producto de reacción, se recoge la fracción destilante a 133 - 140° C bajo 1 mm. de mercurio y se obtiene el 2 tert. butil 4 metil 8 ciclohexilfenol (con un rendimiento de 60 a 70% con re



227754

215

lación al 2 ciclohexil 4 metilfenol empleado). Este se presenta bajo forma de un líquido viscoso de color amarillo pálido de densidad 0,983 (a 20° C), que tiene un índice de refracción de 1,5320 (a 20° C).

220

Ejemplo 4: Fabricación del 2 tert. amil 4 metil 6 ciclohexilfenol.

225

En el aparato descrito en el ejemplo anterior, se introducen 19 g. de 2 ciclohexil 4 metilfenol (preparado según el proceso de la 1ª fase del ejemplo 3) y 1 g. de, ácido sulfúrico concentrado. Elevada la mezcla a 70° C, se hace borbotar en ella un corriente de metil 2 buteno 2. Después del lavado con sosa y con agua, los polímeros que se han formado en el curso de la reacción son expulsados mediante vacío. El producto de la reacción cristaliza por enfriamiento. Después de la recristalización en el éter de petróleo, se obtiene el 2 tert. amil 4 metil 6 ciclohexilfenol (bajo forma de cristales incoloros que funden a 58,5 - 59° C), con un rendimiento de 30 a 40% con relación al 2 ciclohexil 4 metilfenol.

230

235

Los diversos productos así obtenidos según la invención, que por otra parte no se limitan a los que acaban de citarse a título de ejemplo, constituyen antioxidantes extremadamente eficaces, así como lo demuestran los ensayos efectuados según el método A.S.T.M.D. 873-49 sobre una esencia de destilación ("cracking") catalítica refinada que contiene 0,05 g. por litro de uno de los productos según la invención. Estos ensayos, de una duración de 16 horas, permiten determinar la cantidad de gomas potenciales contenida en dicha esencia.

240

Los resultados comparativos de los diferentes ensayos efectuados se refunden en el cuadro siguiente:

227754



Gomas potenciales en mg. para 100 cm³ de esencia

245

Esencia pura	193
Esencia + 2-4 dimetil 6 ciclohexilfenol	2
Esencia + 2-4 dimetil 6 (metilciclohexil) fenol	9
Esencia + 2 tert. butil 4 metil ciclohexilfenol	2
Esencia + 2 tert. amil 4 metil 6 ciclohexilfenol	4

250

Hecha la descripción que antecede, hemos de añadir que los detalles de realización de la idea expuesta, pueden variar sin que por ello cambie la esencia de la invención que es la que se desprende de los párrafos que anteceden, y la que se reivindica en la siguiente

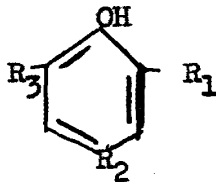
255

NOTA

En resumen: La Patente de Invención que se solicita, recaerá sobre las reivindicaciones que siguen:

260

1ª: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ALCOILFENOLES UTILIZABLES COMO ANTIOXIGENOS", caracterizados porque los alcoilfenoles se ajustan a la fórmula general



265

en la cual R₁ representa un grupo alcoilado primario, secundario o terciario que comprende de 1 a 5 átomos de carbono, R₂ un grupo metilo o etilo y R₃ un radical ciclohexánico o metilciclohexánico, y especialmente los compuestos fenólicos siguientes:

270

2-4 dimetil 6 ciclohexilfenol



22 1754

- 2-4 dimetil 6 (metilciclohexil) fenol
- 2 tert. butil 4 metil 6 ciclohexil fenol
- 2 tert. amil 4 metil 6 ciclohexil fenol

275

2º.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ALCOILFENOLES UTILIZABLES COMO ANTIOXIGENOS", según reivindicación 1ª, caracterizado porque se hace reaccionar, a una temperatura comprendida entre 50 y 200º C, un fenol 2-4 dialcoilado con el ciclohexeno o un metilciclohexeno en presencia de un catalizador de alcoilación, tal como el fluoruro de boro puro, o complejo, el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico o un catalizador del tipo Friedel-Crafts en proporciones tales que la relación molecular ciclohexeno fenol esté comprendida entre 1/3 y 1 y que la cantidad de catalizador utilizado represente en peso 1 a 10% de la cantidad de fenol empleado.

280

285

3º.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ALCOILFENOLES UTILIZABLES COMO ANTIOXIGENOS", según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en una primera fase se hace reaccionar un fenol monoalcoilado en posición 4 con el ciclohexeno o un metilciclohexeno en presencia de un catalizador tal como los citados en la 2ª reivindicación, en proporciones tales que la relación molecular ciclohexeno fenol está comprendida entre 1/5 y 1/2 y que la cantidad de catalizador utilizado representa en peso 1 a 10% de la cantidad de fenol empleado, y porque después, en una segunda fase, se hace reaccionar, a una temperatura comprendida entre 30 y 120º C y bajo una presión de 1 a 30 atm., el ciclohexil o el metilciclohexil sustituido en posición 4 por un grupo metilo o etilo con una olefina en presencia de un catalizador ácido tal como el ácido sulfúrico, el ácido sulfúrico deshidratado ("oléum"), el ácido fosfórico, el trifloruro de boro puro o complejo o un catalizador del tipo Friedel-Crafts, en proporciones tales que la relación molecular

290

295

300



227754

olefina

esté comprendida entre 1 y 2 y ciclohexilfenol sustituido que la cantidad de catalizador utilizado representa en peso 1 a 10% de la cantidad de fenol empleado.

305

4º.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ALCOILFENOLES UTILIZABLES COMO ANTIOXIGENOS", según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se incorpora del 0,0005 al 2% de uno de los compuestos descritos en la reivindicación 1ª a una de las sustancias naturalmente auto-oxidables, tales como los hidrocarburos no saturados, las esencias de "cracking" y de reformación los carburreactores, los acietes aislantes, los acietes para turbinas, los aceites lubricantes naturales o sintéticos, las parafinas y vaselinas, los cuerpos grasos y ceras, los cauchos naturales o sintéticos, los aldehidos, los esterres de mono y poliácidos, los mono y poliesteres de poliácidos y lialcoholes, y sus similates.

310

315

5º.- Se reivindica, por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ALCOILFENOLES UTILIZABLES COMO ANTIOXIGENOS".

320

Todo conforme queda descrito en la presente memoria, que consta de doce páginas escritas a máquina.

Madrid, 5 de Abril de 1956

325

ALFONSO UNGRIA
[Handwritten signature]