

SECRETARIA DE LA PRESIDENCIA  
28 JUL 1950

I.C.I. Case No. H/P. 14716

259957



## Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de preparación de compuestos  
Tris (hidroxiaril) propano".

*Solicitante:* Imperial Chemical Industries Limited, entidad británica,  
domiciliada en: Imperial Chemical House, Millbank, LON-  
DRES, S.W.1.

Este invento se refiere a tris (hidroxiaril) compuestos,  
especialmente tris (hidroxifenil) alcanos, y a procedimientos  
para la preparación de estos compuestos.

Un aldehído saturado se condensará con un compuesto hidro-  
5 xiarílico que tenga una posición orto o para libre, para dar un



259957

5 derivado gem-hidroxiarílico. Se ha comprobado, sin embargo, que los aldehídos que contienen un doble enlace alfa-beta y un átomo de carbono alfa no-sustituído, se condensarán para dar un derivado tris (hidroxiaril) propano en el que el tercer grupo hidroxiarilo se condensa para el enlace doble.

10 Consiguientemente, este invento proporciona compuestos tris (hidroxiaril) propano en los que los grupos hidroxiarilo están directamente unidos, por sus posiciones orto o para, a la cadena -C-CH-CH; dos de los mencionados grupos hidroxiarilo están acoplados a dicha cadena por el átomo de carbono terminal que se indica con un átomo de hidrógeno unido al mismo.

Se comprenderá que las posiciones orto y para se refieren a los radicales hidroxilo de los grupos hidroxiarilo.

15 Con preferencia, la cadena forma parte de una cadena alquímica que puede estar ramificada.

20 Los grupos hidroxiarilo, son con preferencia grupos hidroxifenilo, especialmente grupos hidroxifenilo alquil-sustituídos, en los que por lo menos una posición orto está ocupada por un radical alquílico. Los compuestos especialmente preferidos de acuerdo con este invento, comprenden aquéllos en los que la cadena de propano forma parte de una cadena de hidrocarburo y está acoplada a las composiciones para de tres radicales hidroxifenilo idénticos, en cada uno de los cuales, además, existe un radical metilo en la posición 3 y un radical butilo terciario en la posición 6; el grupo hidroxilo se considera que ocupa la posición 1.

30 Los compuestos a que este invento se refiere pueden considerarse como los productos de condensación no-resinosos, de un aldehído que tenga un doble enlace alfa-beta y un átomo de carbono alfa no sustituído, con uno o más compuestos hidroxílicos,



259957

5 cada uno de los cuales contenga una posición orto o para, libre; la relación molar del compuesto o compuestos hidroxiarílicos con respecto al aldehído, es de 3:1. Se ha comprobado que esta condensación puede realizarse en una etapa, en presencia de un agente condensador, y de un disolvente, utilizando con preferencia por lo menos 3 moles del compuesto hidroxiarílico para cada mol del aldehído. La presencia del disolvente, es esencial y, aunque no se desea limitarse por ninguna teoría determinada, se cree que el disolvente inhibe la formación de productos resinosos que se producirían en otro caso. El disolvente ha de ser inerte para el material de reacción y puede ser, por ejemplo, metanol o ácido acético glacial.

10 Puede utilizarse cualquier agente de condensación adecuado para condensar aldehídos y compuestos hidroxiarílicos, por ejemplo, cloruro de cinc, ácido sulfúrico concentrado o ácido fluorosulfónico, pero se prefiere emplear ácido clorhídrico concentrado.

20 La reacción, preferentemente, se realiza a temperaturas moderadamente elevadas por ejemplo suficientes para la ebullición del disolvente sometido a reflujo.

25 El producto puede recuperarse de cualquier modo conveniente, y si es sólido, se prefiere añadir un agente de arrastre, con preferencia tolueno, cuando la reacción es prácticamente completa, y destilar después la mezcla hasta que se destila tolueno prácticamente puro, enfriando finalmente el residuo y recuperando el producto sólido que se deposita.

El aldehído usado, es con preferencia alifático, y puede por ejemplo ser el crotón-aldehído, la acroleína o el aldehído cinámico.

30 El compuesto hidroxiarílico utilizado en la reacción es,

259957



con preferencia, un alquil-fenol, tal como 3 metil-6-butilfenol terciario, que tiene dos posiciones reactivas libres en el núcleo.

Los compuestos proporcionados por este invento son antioxidantes valiosos, especialmente en los hidrocarburos de elevado peso molecular, tal como el caucho natural y sintético y en las poliolefinas, especialmente el polietileno y el polipropileno y el tereftalato de polietileno. Son antioxidantes especialmente útiles en medios en los que las coloraciones son indeseables, y en tales medios son eficaces en cantidades muy pequeñas, con preferencia no superiores al 1% en peso.

EJEMPLO 1 - Durante 1 hora se añadieron 70 g. (1 molécula gramo) de aldehído crotónico a una mezcla de 492 g. (3 moléculas gramo) de 3-metil-6-butilfenolterciario, 285 g. de metanol y 195 ml. de ácido clorhídrico concentrado, que se agitó enérgicamente sometida a reflujo. El reflujo se continuó durante unos 15 minutos y el producto sólido, se retiró, se lavó varias veces con agua y se recristalizó en tolueno. El producto recristalizado pesaba 446 g., correspondiendo a un rendimiento 82% del teórico, sobre la base de la fórmula supuesta  $C_4H_7(C_6H_2(CH_3)(C_4H_9)(OH))_3$ , y tenía un punto de fusión de 180-182°C. El material se recristalizó en éter de petróleo (punto de ebullición 80-100°C) y se secó a 100°C. durante varias horas sometido a vacío elevado. El producto fundía a 188°C. con descomposición.

Se preparó un derivado acético, tratando el producto con anhídrido acético y acetato sódico, y se recristalizó en alcohol etílico. El derivado recristalizado acusaba grupos acetilo, pero no radicales hidroxilo, en el análisis infra-rojo, y tenía un punto de fusión de 164°C.



252057

Se preparó también un derivado benzoato, tratando el producto con cloruro de benzohilo en piridina.

En la tabla 1 se indican los valores encontrados y teóricos con respecto al carbono y al hidrógeno, y los pesos molecular y equivalente, que muestran que la fórmula del producto es  $C_{37}H_{52}O_3$ , en la que los átomos de oxígeno están contenidos en tres grupos hidroxilo.

TABLA 1

Material	Peso %		Peso Molecular	Peso Equivalente
	C	H		
Producto	81.3	9.9		
$C_{37}H_{49}(OH)_3$	81.6	9.6		
Derivado acetílico	77.1	8.6	673	231
$C_{37}H_{49}(OCOCH_3)_3$	77.0	8.7	670	223
Benzoato	81.2	7.6		
$C_{37}H_{49}(COOC_6H_5)_3$	81.3	7.5		

EJEMPLO 2 - Se añadieron lentamente 35 ml. de ácido clorhídrico concentrado a una mezcla enérgicamente agitada de 164 g. (1 molécula gramo) de 3-metil-6-butilfenolterciario y 23,3 g. (1/3 de molécula gramo) de aldehído crotónico en 500 ml. de ácido acético glacial, a la temperatura ambiente. A los 30 minutos se separó por filtración el precipitado sólido, que se lavó varias veces con agua, se secó y se volvió a recrystalizar en tolueno. El producto recrystalizado pesaba 150 g. y tenía un punto de fusión de 180-182°C.

Los ejemplos 3 á 7 siguientes aclaran el empleo de diferen-



250957

tes agentes de condensación que, en cada caso, se añadieron lentamente a una mezcla que comprendía 1/3 molécula gramo de aldehído crotónico, una molécula gramo de 3-metil-6-butilfenolterciario, y 95 g. de metanol, agitada bajo reflujo durante unos 5 30 minutos. El sólido que se depositaba se separó por filtración, se lavó con agua y se recristalizó en tolueno, en forma de sólido blanco. Los detalles de estos ejemplos figuran en la tabla 2 en la que el rendimiento de producto por ciento se basa en  $C_{37}H_{52}O_3$ ; fórmula teórica para el producto tris esperado. 10 En el ejemplo 6 la mezcla de reacción se saturó con cloruro de hidrógeno gaseoso.

TABLA 2

Ejemplo	Agente de condensación		Producto		Notas	
	Tipo	Cantidad	Rendimiento			
			Gramos	%		
3	Ácido clorhídrico concentrado	35 mls.	149	82	180-182°C	Peso molecular 502 ± 50 (en acetona)
4	Ácido sulfúrico concentrado	7 mls.	130	72	180-182°C	Producto bruto teñido en azul-verde
5	Ácido fluoro sulfónico	10 gms.	125	69	180-182°C	Producto bruto azul
6	Cloruro de hidrógeno gaseoso	-	128	71	180-182°C	Producto bruto azul
7	Cloruro de	14 gms.	116	64	180-182°C	-



259257

Los ejemplos 8 á 10 siguientes, indican la preparaci3n de condensados de aldehído crot3nico con diferentes fenoles, y tambi3n un m3todo preferido para la recuperaci3n del producto. En cada ejemplo, se ańadi3, durante m3s de una hora, 1/3 de mol3cula gramo de aldehído crot3nico a una mezcla de 1 mol3cula gramo del fenol, 35 ml. de 3cido clorhídrico concentrado, y 95 g. de metanol, que se agit3 sometida a reflujo, durante la adici3n. A continuaci3n se agregaron 400 ml. de tolueno y la mezcla se destil3 hasta que como destilado se obtenía tolueno pr3cticamente puro, indicado por una temperatura superior de 110°C. A continuaci3n se enfri3 el residuo, y se separ3 por filtraci3n el s3lido blanco y cristalino resultante. Los detalles de los ejemplos 8 á 10, figuran en la tabla 3 en la que el porcentaje de rendimiento de producto se basa en la f3rmula para el triscom\_ puesto esperado.

TABLA 3

Ejemplo	Fenol	Producto								
		Punto de fusi3n °C	Rendimiento		Encontrado			Te3rico		
			Gramos	%	Peso molecular	C Peso %	H Peso %	Peso molecular	C Peso %	H Peso %
8	3M6M	210-212	65	47	402±20	80.3	7.9	418	80.4	8.1
9	3M6E	170	72	47	421±20	81.0	8.7	460	80.9	8.7
10	3M6O	165	200	84	602±60	82.5	10.7	712	82.6	10.7



3M6M = 3,6-dimetilfenol 259957  
3M6E = 3-metil-6-etilfenol  
3M6O = 3-metil-6-(alfa, alfa, gamma, gamma  
tetrametil butil)fenol

5 Los ejemplos siguientes aclaran la condensación de distintos aldehídos con 3 metil-6-butil terciario fenol.

EJEMPLO 11 - Durante 30 minutos se añadieron 30<sup>g</sup> de aldehído cinámico a una mezcla de 82 g. de fenol 3 metil-

6-butilterciario, 50 g. de metanol y 21 g. de ácido clorhídrico concentrado, agitada bajo reflujo. Al terminar la reacción, toda la masa de la misma era sólida y se lavó con agua, se secó y se recristalizó en xileno. El producto tenía un punto de fusión de 260°C., y un análisis de C=83.5%, y H = 8,9%. Los valores teóricos para el C<sub>42</sub>H<sub>54</sub>O<sub>3</sub> esperado, son C = 83.2%,

15 H = 8,9%.

EJEMPLO 12 - Se agitó sometida a reflujo una mezcla de 82 g. de 3 metil-6-fenolbutilo terciario, 50 g. de me-

tanol y 21 g. de ácido clorhídrico concentrado, durante la lenta adición de 31 g. de acroleína y durante 1 hora después. Al añadirse agua, se formó un jarabe que se lavó con otras cantidades de agua y finalmente se secó en vacío.

Una mezcla del producto del ejemplo 1, se ensayó como antioxidante en politeno polipropileno, película de tereftalato de polietileno y un medio de caucho nitrilo. Este último tenía un índice de viscosidad Mooney de 89, era de un contenido nominal de 32% en peso de acrilonitrilo y se preparó por polimerización a baja temperatura, o sea a 5°C. Los ensayos se realizaron del modo siguiente.

(a) Politeno. - Se obtuvieron como a continuación se indica, el período de inducción del ensayo y las muestras

30



259957

de control en aumento de oxígeno y curado en estufa. Las muestras se prepararon moliendo politeno (índice de fluencia en fusión, = 2 por el método de la Sociedad Americana de Ensayo de Materiales) a 140°C. con 0,1% en peso del producto condensado  
5 antioxidante y comprimiendo a 150°C. en planchas de 1/200 y 1/100 de pulgada de espesor, respectivamente. Se prepararon también muestras de control para la comprobación en las que, sin embargo, el antioxidante no figuraba.

Los ensayos de envejecimiento o curado en estufa se realizaron a 140°C. y a 160°C. En el último caso las muestras de control y ensayo de las planchas comprimidas de 1/100 de pulgada antes descritas y de un tamaño de 2,25" de largo por 7/8 de pulgada de ancho, se colocaron sobre portaobjetos de microscopio en una estufa de aire. Las muestras se retiraban a intervalos y se  
15 calculaba el grado de oxidación midiendo la concentración de grupos carbonilo por espectroscopía infra-roja, empleando la banda de absorción de 5,85 micrones de longitud de onda. Se midió el tiempo transcurrido antes de que el oxígeno presente en forma de carbonilo fuera superior a 0,4%. Éste fué el período de inducción.

Los ensayos de envejecimiento o curado en estufa a 140°C., se realizaron de modo análogo excepto que el antioxidante se incorporó moliendo a 140°C. y con muestras de 1" x 7/8" que se obtuvieron de planchas prensadas preparadas a 150°C. y de 6/1.000 de pulgada de espesor. El grado de oxidación se medía del mismo  
25 modo, excepto que el tiempo medido era el que transcurría antes de que el oxígeno presente en forma de carbonilo fuera superior a 0,1%.

Para el ensayo de aumento de oxígeno, se colocaron pequeñas muestras de las planchas comprimidas de ensayo y control de 1/200 de pulgada, en un matraz de cristal que contenía algunos tamices moleculares 5A "Linde" (Marca Comercial Registrada)  
30



259957

y que estaba conectado por un tubo en U que contenía mercurio, a otro matraz de cristal. (Los tamices moleculares "Linde" son zeolitas sintéticas preparadas y vendidas por la Unión Carbide and Carbon Corporation). Los dos matraces llenos de aire, se cerraron a continuación y el aparato se colocó en termostato de vapor a 140°C. El movimiento del mercurio indicaba la oxidación del politeno, y se medía el tiempo en el termostato de vapor a 140°C., hasta que se presentaba una proporción notable de movimiento del mercurio. Este tiempo era el período de inducción para el ensayo de aumento de oxígeno.

(b) Caucho nitrilo.— A muestras delgadas de crepé bruto de este material, se les aplicaron ensayos de aumento de oxígeno análogos a los descritos, pero a 78°C.

(c) Tereftalato de polietileno.— Se realizaron ensayos análogos de aumento de oxígeno, a 200°C., con una película de este material, de 1/1.000 de pulgada de espesor, cuya muestra de ensayo se revistió con una solución al 5% del antioxidante en una mezcla de tolueno y acetona en partes iguales. El tiempo registrado fué el número de horas necesario para absorber en cada caso 20 y 40 cc. de oxígeno por gramo de muestra.

(d) Polipropileno.— Las muestras de ensayo y control de polipropileno se sometieron a ensayos de fragilidad, del modo siguiente.

Se mezcló polipropileno de un índice de movimiento en fusión = 5 (medido por el método de la Sociedad Americana de Ensayo de Materiales, modificado por el uso de un peso de 10 kg. en lugar del indicado para dar lugar a la extrusión) en un molino de rodillos, abierto, a 175°C. con 12 distintas partidas del condensado 3-metil-6-butilfenolterciario/aldehído crotóni-



250857

co, y los resultados indicados en la tabla representan, en cada caso los resultados medios para cuatro partidas distintas.

Las planchas de 1/50 de pulgada aproximadamente de espesor, se prepararon por moldeo a 190-195°C. de cada una de las composiciones obtenidas.

Estas planchas se conservaron suspendidas de abrazaderas mecánicas en una estufa de aire a 140°C., hasta que se comprobó que eran frágiles o quebradizas al manejarse.

Los resultados de estos ensayos figuran en la tabla 4.

TABLA 4

Medio	Contenido de anti-oxidante, peso %	Período de inducción, horas					Fragilidad	
		Aumento de oxígeno				Envejecimiento en estufa		
		78°C	140°C	200°C		140°C		160°C
				20cc.	40cc.		140°C	
Politeno	Nada		2½			2½	2½	
	0.1		60			70	30	
Caucho nitrilo	Nada	10						
	1	140						
Tereftalato de polietileno	Nada			2½	16			
	Revestido			19	40			
Poli propileno	Nada							25
	0.1							50
	0.2							90
	0.5							310



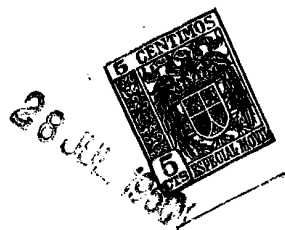
25 0957

Las muestras de politeno y polipropileno, se sometieron también a ensayos de coloración, o manchado. Una muestra del primer material en la que se había incorporado 1% del condensado de 3-metil-6-butilfenolterciario/aldehído crotónico, no acusó formación de color después de molerla durante 3 horas a 5 160°C.

Las muestras de polipropileno de 1,5 x 1/2 x 1/50" y que contenían respectivamente 0,5 y 0,25% en peso de un condensado, de acuerdo con este invento, de 3-metil-6-butilfenolterciario y aldehído crotónico, se conservaron durante 24 horas a la distancia de 10cm. de un generador de luz ultravioleta de 500 wattios de alta presión y arco de mercurio, Hanovia S.500, pantallado por cristal pyrex que interrumpía la luz de menos de 2.850A. Las muestras se compararon luego visualmente con una 10 escala que acusaba 0 para la ausencia de color y 6 para el negro. Las dos fueron equivalentes al 0 de la escala con lo cual se demostró que no se había realizado coloración de ninguna especie. 15

N O T A

20 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constatar 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 Inglaterra 25 con fecha 14 de abril de 1.960 nº 13.444, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 30 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE COMPUESTOS



259957

TRIS (HIDROXIARIL) PROPANO"; caracterizándose por lo siguiente:

1º - Procedimiento para la preparación de compuestos tris (hidroxiaril) propano, caracterizado por condensarse un compuesto hidroxiarílico con una posición orto o para libre, en un disolvente inerte, con un aldehído alfa beta insaturado que tiene un átomo de carbono alfa insustituído, en presencia de un agente de condensación adecuado.

2º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto hidroxiarílico citado, comprende 3,6 dialkilfenol.

3º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2ª, caracterizado porque el compuesto hidroxiarílico citado es 3,6-dimetilfenol, 3 metil-6- etilfenol, 3 metil-6-fenol butílico terciario, ó 3 metil-6-(alfa,alfa,gamma,gamma tetrametilbutil) fenol.

4º - Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª á 3ª, caracterizado porque el mencionado aldehído se elige de

acroleína

aldehído crotónico y aldehído cinámico.

5º - Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª á 4ª, caracterizado porque las proporciones del compuesto hidroarílico citado con respecto al aldehído mencionado no exceden prácticamente de 3:1.

6º - Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª á 5ª, caracterizado porque el producto de condensación se recubre por recristalización de una cantidad de agente de arrastre que permanece después de que una parte del mismo se destila azeotropicamente con el agua de condensación y el disolvente citado del producto.



259957

7º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 6ª, caracterizado porque el agente de arrastre es el tolueno.

5 8º - Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª á 7ª, caracterizado porque el disolvente es un alcohol.

9º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 8ª, caracterizado porque el alcohol es el alcohol metílico.

10 10º - Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª á 9ª, caracterizado porque el agente de condensación es un ácido mineral enérgico.

15 11º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 10ª, caracterizado porque el ácido es el clorhídrico, sulfúrico o fluorosulfónico.

12º - Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª á 11ª, caracterizado por aplicarse a temperatura elevada.

20 13º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 12ª, caracterizado por aplicarse bajo reflujo.

14º - Procedimiento de preparación de compuestos tris (hidroxiaril) propano, caracterizado por aplicarse prácticamente tal como se ha descrito con referencia a los ejemplos anteriores.

25 15º - Procedimiento de preparación de compuestos tris (hidroxiaril) propano, caracterizado por permitir la obtención de dichos productos, en los que los grupos hidroxiarilo están acoplados directamente, por sus posiciones orto o para, a la cadena C-CH-CH, y 2 de los grupos hidroxiarilo están unidos a dicha  
30 cadena por el átomo de carbono terminal que se indica con un



259957

átomo de hidrógeno a él unido.

16<sup>a</sup> - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 15<sup>a</sup>, caracterizado porque los grupos hidroxifenilo están análogamente acoplados por la misma posición nuclear a la mencionada cadena y llevan, por lo menos un radical alkilo.

17<sup>a</sup> - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 16<sup>a</sup>, caracterizado porque cada grupo hidroxifenilo lleva una posición nuclear reactiva libre.

18<sup>a</sup> - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 16<sup>a</sup> ó 17<sup>a</sup>, caracterizado porque cada grupo hidroxifenilo, tiene, por lo menos, un grupo alkilo acoplado a la posición orto por un átomo de carbono cuaternario.

19<sup>a</sup> - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 18<sup>a</sup>, caracterizado porque cada uno de los grupos alkílicos unidos por átomos de carbono cuaternario, comprende: butilo terciario, o alfa, alfa, gamma, gamma, tetrametil butilo.

20<sup>a</sup> - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 15<sup>a</sup>, caracterizado porque los grupos hidroxiarílicos están unidos, por sus posiciones para, a la cadena citada.

21<sup>a</sup> - Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 15<sup>a</sup> á 20<sup>a</sup>, caracterizado porque los compuestos, además de los grupos hidroxiarilo contienen un radical hidrocarburado que comprende la cadena citada.

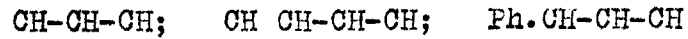
22<sup>a</sup> - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 21<sup>a</sup>, caracterizado porque el radical hidrocarburado contiene una cadena alifática de 4 átomos de carbono como máximo.

23<sup>a</sup> - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 22<sup>a</sup>, caracterizado por acoplarse un radical fenilo al extremo de la cadena alifática más lejano del átomo de carbono terminal.



259957

24º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 20ª, caracterizado porque la cadena forma parte de un radical elegido de



5 en la que Ph = fenilo y las valencias libres del radical están ocupadas por hidrógeno.

25º - "Procedimiento de preparación de compuestos tris (hidroxiaril) propano", tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

10 Esta memoria consta de dieciséis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

J. GOMEZ ALCEO Y MODELA  
P.F.