



Case 3-2340<sup>+</sup>

**336553**

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ANTIOXIDANTE CONTENIENDO AZUFRE", a favor de la firma J. R. GEIGY, A.G., de nacionalidad suiza, residente en BASILEA (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos antioxidantes que contienen azufre, un procedimiento para su obtención, su empleo para la protección de material orgánico sensible a la oxidación contra la acción perjudicial de la oxidación, así como, en calidad de producto industrial, el material orgánico protegido contra la perjudicial acción de la oxidación.

5.

Se conoce la estabilización de poliolefinas mediante antioxidantes de base fenólica contra la pernicioso influencia del oxígeno del aire. El efecto estabi-

10.



336553

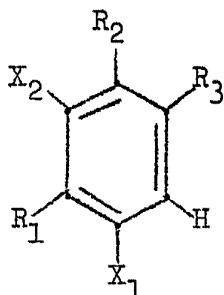
lizante de estas sustancias activas se apoya, a menudo, por los llamados sinérgicos, por ejemplo mediante derivados del ácido tiodialcanodicarboxílico, como el éster del ácido beta-tiodipropiónico y amida del ácido beta-tiodipro-

5. piónico. Mezclas sinérgicas de tal clase tienen, sin embargo, muchas desventajas. Así, es necesario, por ejemplo, el ajustar cuidadosamente entre sí, las partes de la mezcla. Además los derivados del ácido tiodialcanodicarboxílico son fácilmente volátiles, fácilmente extraíbles, de mal olor, muchas veces decoloran a las poliolefinas a las que se añaden y a veces merman sus cualidades mecánicas.
- 10.

Ahora se encontró que se obtienen antioxidantes conteniendo azufre, que están exentos de las desventajas arriba citadas, haciendo reaccionar dos moles de idénticos o diferentes, preferentemente idénticos, compuestos hidroxiarílicos de la fórmula I

15.

20.

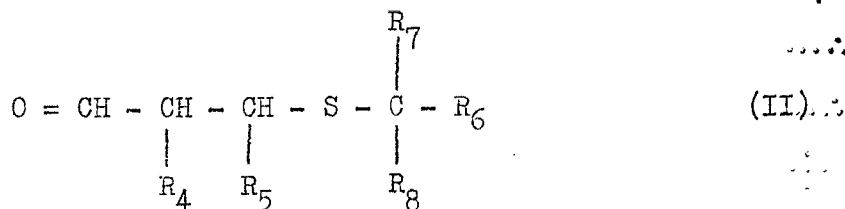


(I)

con un mol de un aldehído de la fórmula II



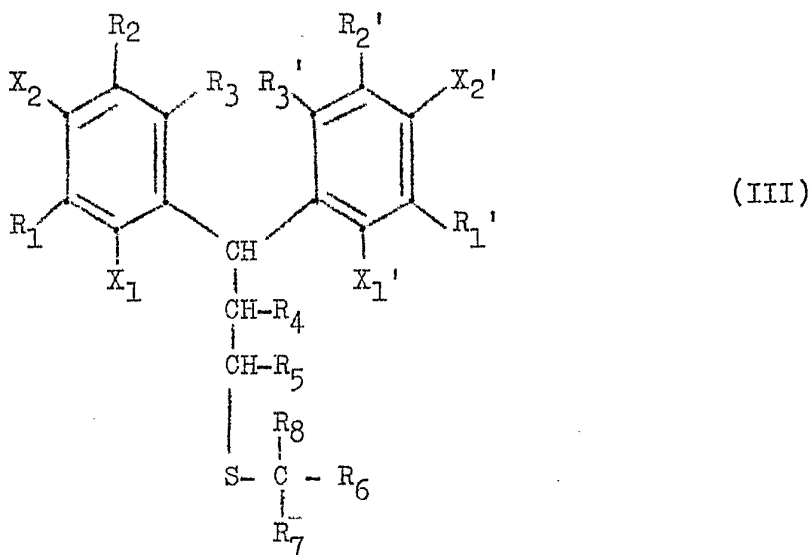
- 3 -  
**336553**



5.

transformándolos en un compuesto de la fórmula III

10.



15.

en cuyas fórmulas

20.

una de las  $X_1$  y  $X_2$  o bien  $X_1'$  y  $X_2'$  significan cada una el grupo hidroxílico y la otra hidrógeno,

$R_1$  y  $R_1'$  significan cada una un grupo alquílico ramificado en el átomo de carbono alfa que muestra en total de 3 hasta 20 átomos de carbono,

25.

que puede contener, eventualmente, un radical fenílico sustituido, o un grupo cicloalquílico que muestra de 5 hasta 20 átomos



de carbono con anillo de 5 hasta 12 términos,

5.  $R_2$  y  $R_2'$  significan cada una hidrógeno, un grupo alquílico inferior de cadena lineal, un grupo fenílico eventualmente substituido o bien lo mismo que  $R_1$ ,

$R_3$  y  $R_3'$  así como  $R_4$  y  $R_5$  significan cada vez hidrógeno o un grupo alquílico inferior,

10.  $R_6$  hidrógeno, un grupo alquílico que muestra de 1 hasta 19 átomos de carbono o un grupo oxaalquílico o tialquílico que muestra de 2 hasta 19 átomos de carbono,

$R_7$  hidrógeno o el grupo metílico, y

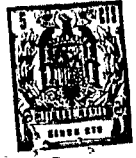
15.  $R_8$  hidrógeno o el grupo metílico y adicionalmente, cuando  $R_7$  es hidrógeno, también un grupo alquílico con 2 hasta 6 átomos de carbono.

20. Como grupos alquílicos en la posición de  $R_1$  o  $R_1'$  así como en todos los casos en la posición de  $R_2$  o  $R_2'$  ramificados en el átomo de carbono alfa, que muestran de 3 hasta 20 átomos de carbono, sean citados el grupo isopropílico, el grupo butílico secundario, el grupo tercibutílico, el grupo amílico secundario, el grupo terciámico, el grupo isoamílico o el grupo terciotílico. Cuando grupos alquílicos de tal clase  
25. se contienen un radical fenílico, representan especialmente



# 336553

- el grupo alfa-fenoetílico; si el radical fenílico está substituido entran en consideración como substituyentes preferentemente los halógenos, como fluor, cloro o bromo o grupos alcoxi o grupos alquílicos que muestran de 1 hasta 4 átomos de carbono. Como grupos cicloalquílicos que muestran de 5 hasta 20 átomos de carbono con anillo de 5 hasta 12 términos significan  $R_1$  o  $R'_1$  así como, eventualmente,  $R_2$  o  $R'_2$  especialmente los grupos ciclopentílico, ciclohexílico, alfa-metilciclohexílico o el ciclododecílico.
- 5.
10. Grupos alquílicos inferiores de cadena lineal en la posición de  $R_2$  o  $R'_2$  muestran, de forma ventajosa, de 1 hasta 6 átomos de carbono.
- Grupos alquílicos inferiores en la posición de  $R_3$  o  $R'_3$  así como de  $R_4$ ,  $R_5$  y  $R_6$  muestran, de forma preferente, de 1 hasta 6 átomos de carbono; estos grupos alquílicos como igualmente los grupos alquílicos en la posición de  $R_6$  pueden ser o de cadena lineal o ramificados.
- 15.
- Grupos tiaalquílicos y oxaalquílicos significando  $R_6$  lo son, por ejemplo, octiltiometilo, dodeciloximetilo, 1,1,3,3-tetrametilbutiltiometilo y 3-metoxipropilo.
- 20.
- En compuestos preferidos de la fórmula III
- |                    |   |
|--------------------|---|
| $X_1$ y $X'_1$     | significan cada una hidrógeno                                       |
| $X_2$ y $X'_2$     | significan cada una el grupo hidroxílico,                           |
| $R_1$ y $R'_1$     | significan cada una el grupo tercibutílico,                         |
| 25. $R_2$ y $R'_2$ | significan cada una hidrógeno, los grupos metílico o tercibutílico, |



$R_3$  y  $R'_3$  significan cada una hidrógeno o el grupo metílico,  
 $R_4$  significa hidrógeno, y  
 $R_5$  hidrógeno o el grupo metílico.

5.  $R_6$  significa en compuestos preferidos de la fórmula III un radical alquílico que muestra de 9 hasta 19, especialmente de 10 hasta 17, átomos de carbono, o bien un radical alquil-tialquílico, cuyos grupos alquílicos contienen en total de 9 hasta 19 átomos de carbono, ya que tales radicales proporcionan una reducida molestia olfativa y buena compatibilidad con las poliolefinas.

10. En todos los casos donde no tiene mayor importancia la molestia olfativa son utilizables también compuestos de la fórmula III en los que  $R_6$  contiene o significa un radical alquílico inferior.

15.  $R_7$  y  $R_8$  significan preferentemente hidrógeno, ya que sólo tales mercaptanes de la fórmula II, que se derivan de mercaptanos primarios, proporcionan productos de reacción unitarios y fácilmente elaborables.

20. Los compuestos hidroxialílicos de la fórmula I utilizables como compuestos de partida ya son conocidos o pueden obtenerse según métodos y formas conocidos en sí. Ejemplos de tales sustancias de partida lo son:

25. 2-iso-propilfenol, 2-tercibutilfenol, 2-terciamilfenol, 2-iso-propil-4-metilfenol o 2-isopropil-4-etilfenol, 2-tercibutil-4-

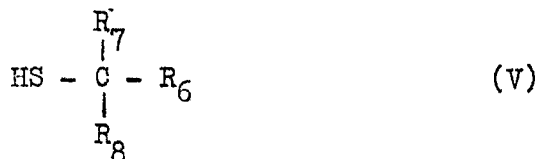


- metilfenol o 2-tercibutil-4-etilfenol, 2-alfa,alfa,gamma,gamma-tetrametilbutil-4-metilfenol o 2-alfa,alfa,gamma,gamma-tetrametilbutil-4-etilfenol, 2,4-di-tercibutilfenol, 2-alfa-feniletil-4-fenilfenol, 2-ciclohexil-4-fenilfenol, 2-(1-metil-ciclohexil)-4-metilfenol, 2-ciclododecil-4-metilfenol, 2-tercibutil-4-(p-metoxifenil)-fenol, 2-tercibutil-4-(p-metilfenil)-fenol, 2-iso-propil-5-metilfenol o 2-isopropil-5-etilfenol, 2-tercibutil-5-metilfenol o 2-tercibutil-5-etilfenol, 2-terciamil-5-metilfenol o 2-terciamil-5-etilfenol, 2-tercioctil-5-metilfenol o 2-tercioctil-5-etilfenol, 2-alfa,alfa,gamma,gamma-tetrametilbutil-5-metilfenol o 2-alfa,alfa,gamma,gamma-tetrametilbutil-5-etilfenol, 2-alfa-feniletil-5-metilfenol, 2-ciclopentil-5-metilfenol, 2-[alfa-(4-metilfenil)-etil]-5-metilfenol, 2-isopropil-6-metilfenol o 2-isopropil-6-etilfenol, 2-tercibutil-6-metilfenol o 2-tercibutil-6-etilfenol, 2-alfa,alfa,gamma,gamma-tetrametilbutil-6-metilfenol o 2-alfa,alfa,gamma,gamma-tetrametilbutil-6-etilfenol, 2,6-di-tercibutilfenol o mezclas de los 2-tetrametiloctil-5-metilfenoles isómeros que contienen por ejemplo el 2-(1', 3', 5', 7'-tetrametiloctil)-5-metilfenol o el 2-(1', 3', 3', 5'-tetrametiloctil)-5-metilfenol. Por razones de síntesis se prefieren los fenoles disustituidos en 2,5 de la fórmula I.

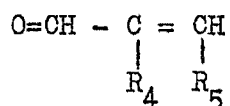
- Los aldehídos de la fórmula II que contienen azufre utilizables como compuestos de partida, se obtienen según procedimientos en sí conocidos fijando un mercaptano de la fórmula V



- 8 - 336553



5. en un aldehído no saturado en alfa,beta de la fórmula



10. en donde  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$ ,  $\text{R}_7$  y  $\text{R}_8$  corresponden a las significaciones indicadas debajo de la fórmula III.

Ejemplos de aldehídos conteniendo azufre de la fórmula II lo son los productos de adición de los siguientes mercaptanos:

15. metilmercaptano, etilmercaptano, propilmercaptano, butilmercaptano, octilmercaptano, dodecilmercaptano, tetradecilmercaptano, hexadecilmercaptano, octadecilmercaptano, eicosilmercaptano, 2-etil-hoxilmercaptano, 2,2-dimetiloctilmercaptano, 2-octiltio-etilmercaptano, 2-(1,1,3,3-tetrametilbutiltio)-etilmercaptano, 2-dodeciloxi-etilmercaptano, 2-dodeciltio-etilmercaptano, 4-metoxibutilmercaptano con los siguientes

20. aldehídos no saturados en alfa,beta: acroleína, aldehído crotonico, alfa-metilacroleína, pentenal.

25. La reacción del compuesto hidroxialílico de la fórmula I con el aldehído que contiene azufre de la fórmula II tiene



336553

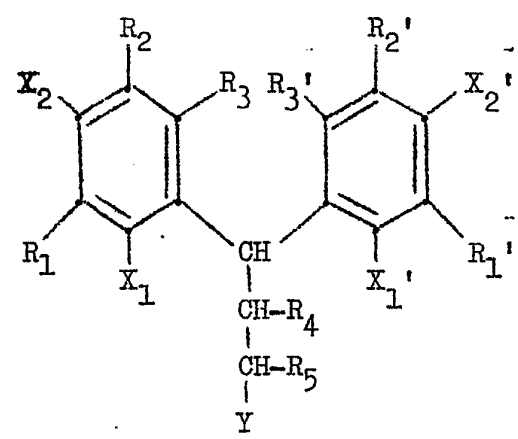
- lugar o bien por efecto directo de las partes reaccionantes o, con ventaja, en un disolvente orgánico. Como disolventes orgánicos entran en consideración por ejemplo hidrocarburos alifáticos, como fracciones de bencina que hiervan entre 50 y 250° C, hidrocarburos halogenados alifáticos, como cloruro de metileno, tricloroetileno, o tetracloroetileno, hidrocarburos aromáticos, como tolueno o xileno, hidrocarburos halogenados aromáticos, como clorobenceno o diclorobencenos, además ácidos grasos inferiores, como ácido fórmico, alcoholes alifáticos, particularmente alcoholes inferiores, como metanol, etanol o isopropanol o éter, como éter dietílico o anisol. La condensación de los aldehídos de la fórmula II con los compuestos hidroxiarílicos de la fórmula I tiene lugar convenientemente bajo la influencia de catalizadores ácidos o básicos. Catalizadores adecuados lo son por ejemplo ácidos protónicos fuertes o ácidos de Lewis fuertes, cuyas soluciones 1/100 n, en agua, muestran un valor de pH de como máximo 3. Como ejemplos sean citados: ácido sulfúrico concentrado, ácido fosfórico concentrado, hidrácidos, como ácidos clorhídrico y bromhídrico, o bien fluoruro de boro o aductos de él en bases débiles, como aductos de fluoruro de boro-éter dimetílico o fluoruro de boro-éter dietílico. Se prefiere ácido sulfúrico concentrado, ya que él mismo sirve, simultáneamente, como disolvente y como catalizador ácido.
5. 10. 15. 20. 25.
- Los ácidos citados pueden extenderse también sobre tierras, como por ejemplo montmorillonita o bentonita y utilizarse de esta forma en calidad de catalizadores.



La cantidad del ácido empleado como catalizador no es en general crítica y puede ascender del 0,2 del porcentaje en peso referido al compuesto hidroxiarílico de la fórmula I hasta una cantidad múltiple del mismo.

- 5. Una modificación del procedimiento según la invención para la obtención de compuestos de la fórmula III consiste en que se condensa 1 mol de un compuesto del difenilmetano de la fórmula IV

10.

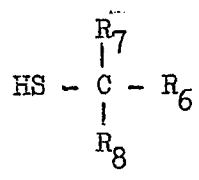


(IV)

15.

con un mercaptano de la fórmula

20.



(V)

25.

formando un compuesto de la fórmula III. En las fórmulas citadas tienen X<sub>1</sub>, X<sub>1</sub>', X<sub>2</sub>, X<sub>2</sub>', R<sub>1</sub>, R<sub>1</sub>', R<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>', R<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>' y R<sub>4</sub> hasta R<sub>8</sub> la significación citada bajo la fórmula III e Y representa



- 11 - 336553

- un substituyente, desdoblado en calidad de HY no básico, especialmente halógenos como cloro o bromo, pero también un grupo oxihidrocarburado, como los grupos metoxi, etoxi o fenoxi o bien un grupo oxiarilsulfonílico como los grupos oxibencenosulfonílico o p-oxitoluenosulfonílico.

Los compuestos del difenilmetano de la fórmula IV se obtienen por ejemplo por reacción de compuestos hidroxiarílicos de la fórmula I con aldehidos de la fórmula VI.

10.



- Las condiciones de reacción son en gran parte las mismas que las descritas en la reacción de aldehidos de la fórmula II con compuestos hidroxiarílicos de la fórmula I.

- Como ejemplos de aldehidos de la fórmula VI sean citados el aldehido beta-cloropropiónico, el beta-bromopropiónico, y el beta-bromocrotónico. Pero también entran en consideración los aldehidos beta-etoxipropiónico, beta-metoxicrotónico y el beta-fenoxicrotónico.

- Como mercaptanos de la fórmula V entran en consideración tanto aquellos en los que, como mínimo una de las  $R_7$  y  $R_8$  significa hidrógeno, como también aquellos en que tanto  $R_7$  como también  $R_8$  son diferentes del hidrógeno. Ejemplos de los primeros lo son los descritos en el primer procedimiento para la obtención de los compuestos de partida de la fórmula II. Ejemplos de

336553



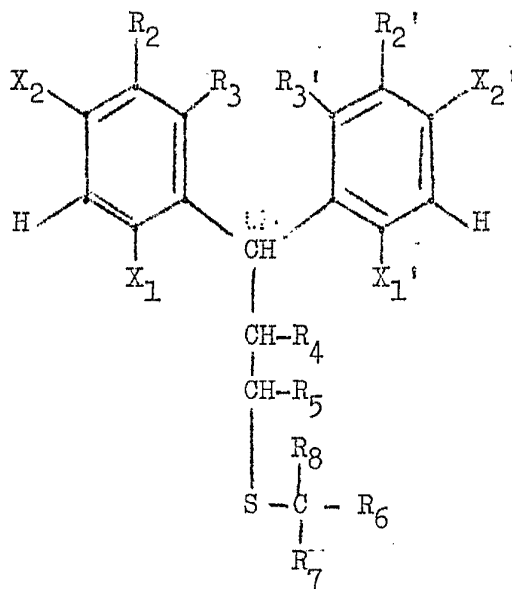
los últimos son: 1,1-dimetildecilmercaptano, 1,1,3,3,5,5-hexametilooctilmercaptano, así como mezclas de tales mercaptanos.

- La condensación de los compuestos del difenilmetano de la fórmula IV tiene lugar, en forma adecuada, en un disolvente orgánico y en presencia de un agente que enlaza el ácido. Como
5. disolventes se adaptan de los indicados en el primer procedimiento los disolventes no ácidos, así como las amidas de los ácidos allí citados, por ejemplo dimetilformamida o dimetilacetamida. Además entran en consideración también disolventes que
10. contienen azufre, como sulfoxido dimetílico o dimetilsulfona. Como agentes que enlazan ácido entran en consideración para este procedimiento de obtención las bases usuales en la técnica, ante todo óxidos, hidróxidos y eventualmente carbonatos básicos de metales alcalinos y alcalino térreos, por ejemplo óxido de
15. magnesio, o bien hidróxidos sódico, potásico y de bario o bien carbonatos de litio o de calcio, también alcoholatos de los metales alcalinos y alcalino térreos, por ejemplo metilato sódico, etilato sódico, isopropilato sódico, tercibutilato sódico o metilato de magnesio, y también bases de nitrógeno
20. orgánicas no condensables, como trietilamina o piridina.

Una ulterior reforma del procedimiento según la invención para la obtención de compuestos de la fórmula II consiste en hacer reaccionar, en presencia de un catalizador ácido, 1 mol de un compuesto del difenilmetano de la fórmula VII



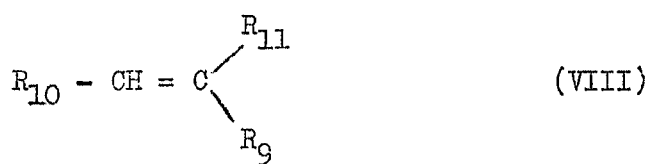
5.



(VII)

10.

en la que  
 $R_2, R_2', R_3, R_3', R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, X_1, X_1', X_2$  y  $X_2'$   
 corresponden a la significación indicada debajo de la fórmula  
 15. III, con olefinas de la fórmula VIII



20.

en la que  
 $R_9$  significa hidrógeno o el grupo metílico,  
 $R_{10}$  significa hidrógeno o un grupo alquílico inferior,  
 $R_{11}$  significa un grupo alquílico con 1 hasta 18 átomos  
 25. de carbono o un grupo fenílico eventualmente subs-  
 tituido, o bien



- 14 - 336553

$R_{10}$  y  $R_{11}$  significan conjuntamente un grupo polimetilénico eventualmente substituido por grupos alquílicos inferiores con 3 hasta 10 grupos metilénicos y en total 3 hasta 10 átomos de carbono.

5.

Ejemplos de olefinas de la fórmula VIII lo son propileno, 1-buteno, 2-buteno, isobutileno, 2-metil-2-buteno, 2-metil-1-buteno, di-isobutileno, tri-isobutileno, ciclopenteno, metilciclopenteno, ciclohexeno, ciclododeceno, estireno, y alfa-metilestireno. Se prefieren el isobutileno y la mezcla de los 2-metil-butenos.

10.

Como catalizadores ácidos para la alquilación entran en consideración los agentes ácidos citados antes en la condensación. Se prefieren ácido sulfúrico, tierras ácidas y fluoruro de boro y sus aductos. La reacción puede realizarse, eventualmente, en disolventes orgánicos inertes, en especial hidrocarburos. Si  $R_2$  y  $R_2'$  en los derivados del difenilmetano de la fórmula VII significan hidrógeno, puede provocarse también la alquilación en estos iones positivos. Es provechoso un gran exceso en olefina de la fórmula VIII para tales alquilaciones múltiples.

15.

20.

Como materiales sensibles a la oxidación que se protegen con los compuestos hidroxiarílicos de la fórmula III según la invención, entran en consideración por ejemplo substancias monómeras macromoleculares, como hidrocarburos, por ejemplo aceites minerales, ésteres, por ejemplo grasas animales y vegetales, aceites o ceras o aceites y ceras sobre la base de ésteres sintéticos, y además grupos de éteres y aldehidos o grupos

25.



etilénicos no saturados o compuestos que contienen átomos de carbono terciarios.

- De forma especial pueden protegerse, con todo, compuestos polímeros, a saber compuestos naturales, como el caucho, y ante todo, compuestos sintéticos. Como compuestos polímeros sintéticos entran en consideración tanto productos de poliadición como también productos de policondensación. Ejemplos de compuestos de poliadición son los polímeros del estireno, butadieno, isopreno, también polímeros y copolímeros y polímeros de relleno de estos compuestos de por sí, así como con nitrilo acrílico, ésteres del ácido acrílico y del ácido metaacrílico y en todos los casos con ésteres vinílicos y cloruro de vinilo, así como poliolefinas. Ejemplos de productos de policondensación lo son policarbonatos, poliamidas sintéticas, como poliamida 6, 6.6 y 11, o poliacetales. Los antioxidantes según la invención se emplean, en primer lugar, para la estabilización de poliolefinas. Como poliolefinas se comprenden polímeros de olefinas con 2 - 10 átomos de carbono, en lo que se trata, en las olefinas que muestran de 3 - 10 átomos de carbono, de alfa-olefinas, como buteno-1, penteno-1, o metilpenteno-1. Los nuevos antioxidantes se adaptan, especialmente, para la estabilización de y polipropilénos isotácticos. Estas poliolefinas se inclinan a la autooxidación, que tiene por consecuencia, por ejemplo, un empeoramiento de las cualidades mecánicas y eléctricas, así como una decoloración.
5. 10. 15. 20. 25.
- A fin de proteger el material orgánico sensible a la oxidación, particularmente poliolefinas o mezclas de las mismas, contra el efecto perjudicial del oxígeno, se los incorporan los



antioxidantes que contienen azufre de la fórmula III. Esto tiene lugar, por ejemplo en caso de poliolefinas, a tenor de su clase, por elaboración de estos compuestos y eventuales posteriores adiciones durante la fusión según métodos usuales en la técnica, antes o durante la modelación, o bien por mezclas de este material portador con soluciones o sedimentaciones lodosas de los antioxidantes según la invención y, eventualmente, posteriores adiciones en disolventes orgánicos y posterior evaporación de estos últimos.

10. Como mezclas posteriores entran en consideración para ello:

Antioxidantes de otra estructura, por ejemplo éster del 4-hidroxi-3,5-di-tercibutil-beta-carboxietilbenceno, éster del ácido 4-hidroxi-3,5-di-tercibutil-bencilfosfónico; sulfuro del 2,2'-dihidroxi-3,3'-di-tercibutil-5,5'-dimetil-difenilo o sulfuro de 4,4'-dihidroxi-3,3'-di-tercibutil-5,5'-dimetil-difenilo o sulfuro del 2,2'-dihidroxi-3,3'-di-tercibutil-6,6'-dimetildifenilo o sulfuro del 4,4'-dihidroxi-3,3'-di-tercibutil-6,6'-dimetildifenilo o 2,2'-dihidroxi-3,3'-di-tercibutil-5,5'-dimetil-difenilmetano o 4,4'-dihidroxi-3,3'-di-tercibutil-5,5'-dimetil-difenilmetano o 2,2'-dihidroxi-3,3'-di-tercibutil-6,6'-dimetil-difenilmetano o 4,4'-dihidroxi-3,3'-di-tercibutil-6,6'-dimetildifenilmetano; 2,6-bis-(2-hidroxi-3-tercibutil-5-metilbencil)-4-alquilfenoles, 2,4,6-tris-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilbencil)-mesitilenos, 2,4-bis-octilmercapto-6-(4-hidroxi-3,5-tercibutilfenilamino)-s-triazina o 2-octil-



mercapto-4,6-bis-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-s-triazina;

los llamados "quelatores", como tridecilsfosfita, trioctadecilsfosfita, también, empero, desactivadores metálicos, salicilal-salicilhidracida o bien bisalicilato-1,2-propilendiamina;

5. agentes de protección contra la luz, como 2-hidroxi-4-alkil-oxibenzofenonas o 2-hidroxi-4-benciloxibenzofenona o 2-(2-hidro-xialquilfenil)-benzotriazoles y sus derivados del cloro-5,

los llamados sinérgicos, como éster dilaurílico del ácido tiodipropiónico o éster dioctadecílico del ácido tiodipropiónico,

10. también incluso, a tenor de la finalidad de empleo, pigmentos, por ejemplo, negro de humo, substancias de relleno, indicadores ópticos.

Los compuestos hidroxiarílicos, según la invención, de la fórmula III se emplean en cantidades de 0,05 hasta 5, especial-  
15. mente porcentajes en peso de 0,1 hasta 1, referido al material que ha de protegerse.

- Poliiolefinas con un contenido en compuestos de la fórmula III están ampliamente protegidas contra el efecto dañino con-  
20. dicionado por la oxidación. Los antioxidantes según la invención se caracterizan frente a los compuestos antes citados, comparati- vamente, por un mejor efecto. Ante todo permiten el rebajar fuer- temente la cantidad de sinérgicos utilizados corrientemente, o el no utilizar, eventualmente, sinérgicos, y posibilitan, así, la obtención de modelos y hebras de poliiolefinas intachables, por lo  
25. que se refiere al olor, con mejorada resistencia al lavado de la protección. En ciertos casos los nuevos compuestos muestran tam-



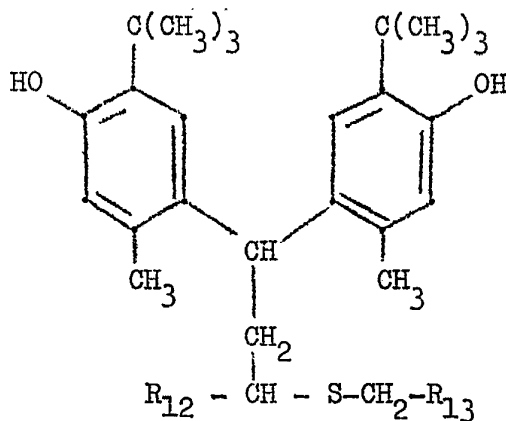
336553

- 18 -

bién la ventaja de una más reducida desactivización por substancias de relleno o pigmentos, como los que se mezclan a menudo en las combinaciones de poliolefinas.

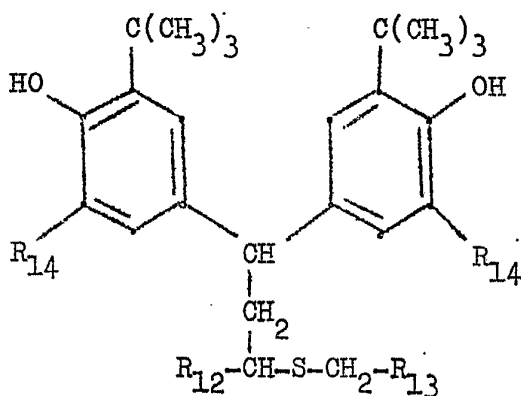
5. Las clases de compuestos de las subsiguientes fórmulas IX y X son especialmente ventajosas a causa de su buena acción y su cualidad inodora aparejado con su fácil obtenibilidad a partir de materias primas obtenibles, de forma económica técnicamente, y de buena calidad:

10.



15.

20.



25.



336553

- 19 -

en las que

- R<sub>12</sub> representa hidrógeno o un grupo metílico,
- R<sub>13</sub> representa un grupo alquílico o alquil-tiametílico que contienen de 9 hasta 19 átomos de carbono,
- 5. R<sub>14</sub> representa un grupo metílico o tercibutílico.

Para ilustrar la fórmula IX sean citados los siguientes compuestos:

|     | R <sub>12</sub> | R <sub>13</sub>                      | Punto de fusión |
|-----|-----------------|--------------------------------------|-----------------|
| 10. | H               | -C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> (n) | 54°             |
|     | H               | -C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> (n) | 46°             |
| 15. | CH <sub>3</sub> | -C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> (n) | 122°            |
|     | CH <sub>3</sub> | -C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> (n) | 106°            |

20.

Los ejemplos siguientes aclaran la invención. En ellos las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

EJEMPLO 1

25.

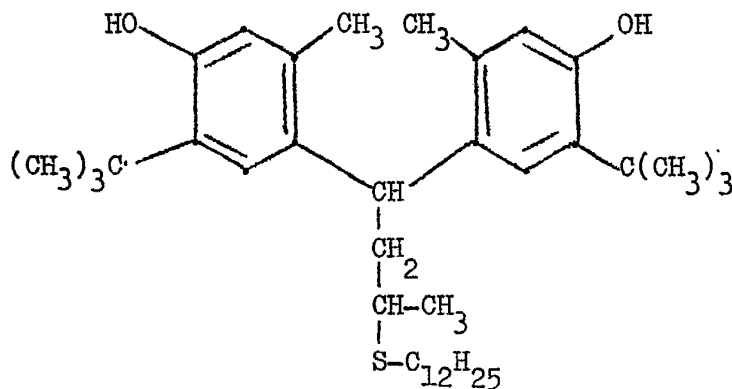
A una mezcla de 202 g de dodecilmercaptano y 2 g de trie-



- 20 - 336553

tilamina se añaden gota a gota, a 50-55°, y en atmósfera de nitrógeno, durante 40 minutos 73,5 g de aldehído crotonico. La mezcla de la reacción se mantiene durante media hora a 80-90° y después se enfría y en el espacio de otra media hora, removiendo, a 5 hasta 10°, se añade gota a gota a una mezcla de 328 g de 2-tercibutil-5-metilfenol, 1000 cc de ácido acético glacial y 100 g de ácido sulfúrico al 96%. En la elaboración de la mezcla ultimamente citada ha de observarse que la temperatura no sobrepase los 5°. Después de finalizada la adición la solución de la reacción se agita 3 horas a temperatura ambiente. Con ello precipita el 1,1-bis-(2-metil-4-hidroxi-5-tercibutilfenil)-3-dodeciltiobutano de la fórmula

15.



20.

Después de recristalizar con metanol el producto puro funde a 121-2°.

Si en este ejemplo se emplea en lugar de los 328 g de 2-tercibutil-5-metil-fenol 380 g de 2-ciclohexil-5-metilfenol, 356 g de 2-terciamil-5-metilfenol o 440 g de 2-tercioctil-5-metilfenol, trabajando en la misma forma que la indicada, se

336553



- 21 -

obtiene el 1,1-bis-(2-metil-4-hidroxi-5-ciclohexilfenil)-3-dodeciltiobutano, el 1,1-bis-(2-metil-4-hidroxi-5-terciamilfenil)-3-dodeciltiobutano o el 1,1-bis-(2-metil-4-hidroxi-5-tercioctilfenil)-3-dodeciltiobutano.

5. Si se emplean en vez de los 328 g de 2-tercibutil-5-metilfenol una mezcla de 164 g de 2-tercibutil-5-metilfenol y 178 g de 2-terciamil-5-metilfenol y se procede en la misma forma, se obtiene una mezcla que contiene, aproximadamente, las mismas porciones en 1,1-bis-(2-metil-4-hidroxi-5-tercibutilfenil)-3-dodeciltiobutano, 1,1-bis-(2-metil-4-hidroxi-5-terciamilfenil)-3-dodeciltiobutano y 1-(2-metil-4-hidroxi-5-tercibutilfenil)-1-(2-metil-4-hidroxi-5-terciamilfenil)-3-dodeciltiobutano.

15. Si se emplean en vez de los 202 g de dodecilmercaptano 262 g de 2-dodeciltio-etilmercaptano (punto de ebullición 204°) o 180 g de 2-octiloxi-etilmercaptano (punto de ebullición 170-175°) y se procede en la misma forma, se obtienen 1,1'-bis(2-metil-4-hidroxi-5-tercibutilfenil)-3-(2-dodeciltioetil)-tiobutano, o bien 1,1-bis-(2-metil-4-hidroxi-5-tercibutilfenil)-3-(2-octiloxietil)-tiobutano.

#### E J E M P L O 2

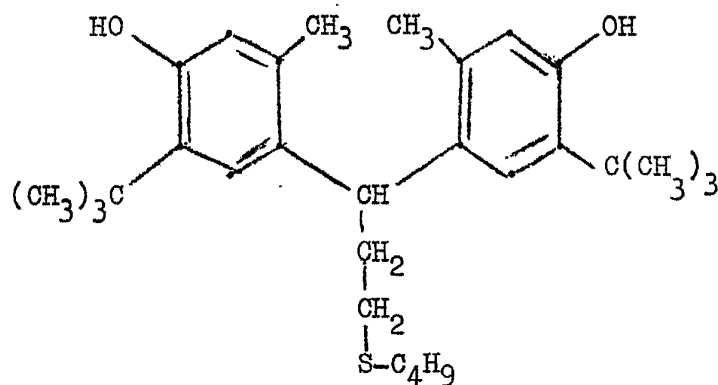
25. 32,8 g de 2-tercibutil-5-metilfenol y 14,6 g de aldehído 3-butiltiopropiónico se disuelven en 200 cc de ligroína. A 0 - 4° se conduce a esta solución, enfriando, durante dos horas clorhídrico con lo cual el color cambia de amarillo a fuertemente ver-



336553

- 22 -

doso. Después de dejarla estar 12 horas a temperatura ambiente la solución de la reacción se agita con agua y después se evapora la ligroína al vacío hasta 60 cc, con lo que se separa el 1,1-bis-(2-metil-4-hidroxi-5-tercibutilfenil)-3-butiltiopropano de la fórmula



que funda, después de la recristalización con ligroína, a 145°.

El aldehído 3-butiltiopropiónico utilizado se obtiene de la siguiente forma: A 112 g de acroleína y 0,5 g de trietilamina se añaden gota a gota, a 0°, 180 g de butilmercaptano. La mezcla de reacción obtenida se agita a temperatura ambiente durante 1 hora, se hace neutra con ácido acético glacial y finalmente se destila. La fracción que hierve de 105 hasta 106°/15 Torr. representa el aldehído buscado con una suficiente pureza para las posteriores reacciones.

### E J E M P L O 3

32,8 g de 2-tercibutil-4-metilfenol y 14,6 g de aldehído-

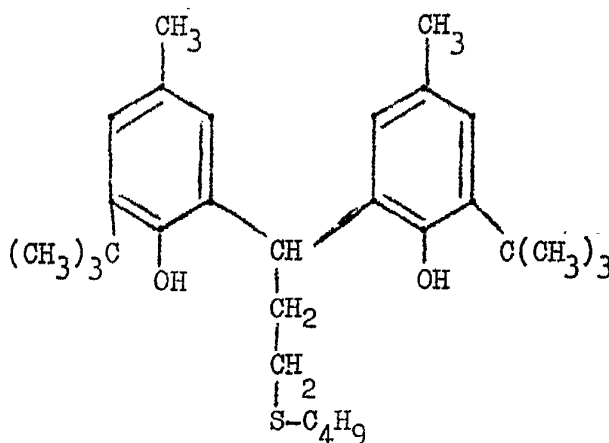


336553

- 23 -

do 3-butiltiopropiónico se disuelven en 200 cc de tolueno. En esta solución se introduce enfriando a 0- 4°, durante dos horas, clorhídrico. Después de dejarla estar 24 horas a temperatura ambiente la mezcla de la reacción se trata con agua, se lava la solución orgánica hasta que está exenta de ácido y se evapora a sequedad. Después de la destilación del residuo se obtiene a 195 - 200°/0,005 Torr. el 1,1-bis-(2-hidroxi-3-tercibutil-5-metil-fenil)-3-butiltiopropano de la fórmula

10.



#### E J E M P L O 4

20.

10,3 g de 2,6-di-tercibutilfenol y 15 g de aducto fluoruro de boro/éter dietílico (con un contenido aproximado de 48% de  $\text{BF}_3$ ) se disuelven en 50 cc de etanol. A la solución así obtenida se añaden, a 0 - 10°, 6,8 g de aldehído 3-dodeciltiobutírico gota a gota. La temperatura sube a cosa de 50° y la mezcla, después de finalizada la reacción, se agita durante 48 horas a 40°. Después de irse enfriando cristaliza el 1,1-bis-(4-hidroxi-3,5-di-

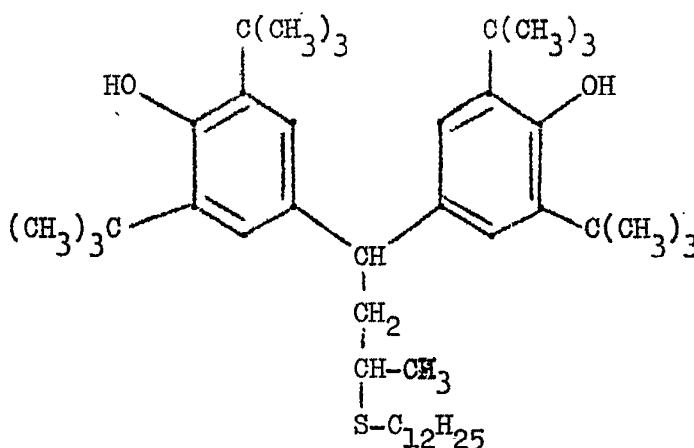
25.



336553

- 24 -

tercibutilfenil)-3-dodeciltiobutano de la fórmula



y funde, después de purificar por cristalización con isopropanol, a 86°.

15. Cuando se trabaja sin etanol se obtiene un producto algo impuro. En este caso, empero, la temperatura de la reacción, por enfriamiento, debe mantenerse por debajo de los 60°.

#### E J E M P L O 5

20. 82 g de 2-tercibutil-5-metilfenol se disuelven, a 0 - 5°, en 80 cc de ácido acético glacial y 25 g de ácido sulfúrico al 96% y a esta solución se añade gota a gota, a 0 - 5°, en el transcurso de 2 horas, una solución de aldehído beta-cloropropiónico, que se obtiene por saturación con clorhídrico de una mezcla de 17,5 g de aldehído crotonico y 30 cc de ácido acético glacial,

25. Después de una hora se calienta la mezcla obtenida a temperatura ambiente y se mantiene 1 hora a esta temperatura. Después se trata la mezcla de la reacción con 100 cc de ácido acético al



- 25 - 336553

80%, con lo que precipita el 1,1-bis-(2-metil-4-hidroxi-5-tercibutilfenil)-3-clorobutano. Después de lavar con agua se cristaliza el producto con metanol y funde a 206°.

5. 21 g de este 1,1-bis-(2-metil-4-hidroxi-5-tercibutilfenil)-3-clorobutano se disuelven en 30 cc de butanol y se añaden gota a gota, a 25°, a una solución de 10,1 g de dodecilmercaptano y 8,1 g de metilato sódico en 30 cc de butanol. Después de hervir durante 12 horas al reflujo se neutraliza la mezcla de la reacción con ácido acético, se agita con tolueno, la solución de tolueno
10. se lava con agua hasta que resulta exenta de ácido y el tolueno se destila. El residuo se libera, mediante cristalización fraccionada con metanol, del producto de partida que no ha reaccionado, con lo cual primero cristaliza poco 1,1-bis-(2-metil-4-hidroxi-5-tercibutilfenil)-3-clorobutano. El producto que precipita
15. en posteriores fracciones es idéntico al 1,1-bis-(2-metil-4-hidroxi-5-tercibutilfenil)-3-dodeciltiobutano obtenido según el ejemplo 1.

#### E J E M P L O 6

20. 82 g de 2-tercibutil-5-metilfenol se disuelven, a 0 - 5°, en 80 cc de ácido acético glacial y 25 g de ácido sulfúrico al 96%, y en el transcurso de 2 horas se mezcla a gotas, a 0 - 5°, con una solución de 17,5 g de aldehído crotonico y 30 cc de ácido acético glacial, la cual se ha saturado a -10° durante 20 minutos
25. con bromhídrico. Después de 1 hora se calienta la mezcla de la reacción a temperatura ambiente y se mantiene 1 hora a esta



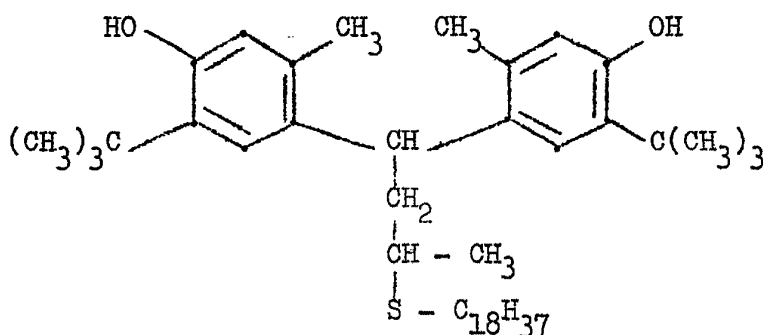
336553

- 26 -

temperatura. Luego la mezcla se trata con 100 cc de ácido acético al 80%, con lo que precipita el 1,1-bis-(2-metil-4-hidroxi-5-tercibutilfenil)-3-bromobutano. Después de lavar con agua se recristaliza el producto con metanol. Funde a 216°.

5. 46,1 g de este 1,1-bis-(2-metil-4-hidroxi-5-tercibutilfenil)-3-bromobutano se disuelven en 100 cc de dimetilformamida, se añaden gota a gota, a 100°, a una solución de 28,6 g de octadecilmercaptano y 16,2 g de metilato sódico en 100 cc de dimetilformamida y la mezcla se agita 2 horas a esta temperatura. Luego se trata la mezcla de la reacción con 200 cc de agua y el producto que precipita se recristaliza con hexano. El 1,1-bis-(3-tercibutil-4-hidroxi-6-metilfenil)-3-octadeciltiobutano obtenido, de la fórmula

15.



funde a 106°.

25. Si se emplea en vez del producto de adición del bromhídrico en aldehído crotónico, el producto de adición del bromhídrico en aldehído metacrílico, se obtiene trabajando por lo demás en la misma forma, el 1,1-bis-(3-tercibutil-4-hidroxi-6-metilfenil)-



336553

- 27 -

-2-metil-3-octadeciltiopropano.

Si se emplean en vez de los 28,6 g de octadecilmercaptano 28,6 g de tercidodecilmercaptano, se obtiene trabajando en la misma forma que la indicada, el 1,1-bis-(3-tercibutil-4-hidroxi-6-metilfenil)-tercidodeciltiobutano.

#### EJEMPLO 7

10. 19 g de fenol se disuelven en 50 cc de ácido acético glacial con 27,2 g de aldehído 3-dodeciltiobutírico y, a 0 - 10°, se hace gotear, en el transcurso de 1 hora, 60 g de ácido sulfúrico y la mezcla se agita durante 12 horas a temperatura ambiente. El 1,1-bis-(4-hidroxi-fenil)-3-dodeciltiobutano formado cristaliza completamente después de rebajar con agua. 44 g del 1,1-bis-

15. -(4-hidroxifenil)-3-dodecil-tiobutano se mezclan con 0,1 g de ácido sulfúrico concentrado y durante 2 horas, a 80°, se introducen 25 g de isobutileno. Después de eliminar el ácido sulfúrico lavando con agua la mezcla de la reacción se obtiene el mismo compuesto como en el ejemplo 4, a saber, 1,1-bis-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenil)-3-dodeciltiobutano.

20.

En vez del ácido sulfúrico pueden utilizarse en el procedimiento citado, con resultado parecido, el ácido fosfórico, tierras ácidas y eterato de borofluoruro.

#### EJEMPLO 8

25.

50 g de polvo de polipropileno (densidad: 0,94, punto de fusión de los cristales 166-167°) se mezclan intimamente, a tem-



peratura ambiente, con un antioxidante indicado en la siguiente tabla I en las relaciones de cantidades allí señaladas y la mezcla se homogeniza durante 10 minutos a plena fusión en un amasador de laboratorio calentado a 200°. Finalmente se presiona la masa a 200° formando láminas de 1 mm de grosor. De ellas se sacan tiras de prueba de 140 x 10 x 1 mm.

Ahora se determina el tiempo según el cual una prueba muestra, en el horno a contracorriente de aire a 149° síntomas de descomposición, por ejemplo resquebrajamiento.

10.

T A B L A I

| Experimento<br>Nº | Compuesto | Antioxidante  | Tiempo  |
|-------------------|-----------|---|---------|
| 15.               |           | Ninguno   | 1 día   |
| 20.               | I         | 0,1 g de 1,1,3-tris-(4-hidroxi-3-tercibutil-6-metilfenil)-butano (conocido estabilizador) | 9 días  |
|                   | II        | 0,1 g de 1,1-bis-(3-tercibutil-4-hidroxi-6-metilfenil)-3-dodeciltiobutano                 | 27 días |

25.

Como se desprende de la tabla superior el antioxidante II según la invención en lo que se refiere al efecto estabilizante sobrepasa claramente al conocido estabilizador I.



EJEMPLO 9

5. 50 g de polvo de polietileno (densidad 0,96, desestabilizado) se mezclan intimamente a temperatura ambiente con un antioxidante indicado en la siguiente tabla II en las relaciones de cantidades allí señaladas y la mezcla se homogeniza durante 10 minutos en una calandria a 150 - 170°. Finalmente se presiona la masa a 180° durante 6 minutos formando láminas de 1 mm de grosor. De ello se separan tiras de pruebas de 140 x 10 x 1 mm.

10. Se determina el tiempo en el que una prueba muestra en el horno a contracorriente de aire a 120° incipiente descomposición.

T A B L A II

15.

| Cantidad | Antioxidante  | Días |
|----------|---|------|
| 20.      | sin antioxidante  | 33   |
| 0,01 g   | 1,1-bis-(2-metil-4-hydroxi-5-tercibutilfenil)-3-dodeciltiobutano  | 78   |
| 0,025 g  | "   | 85   |
| 0,05 g   | "   | 115  |
| 0,01 g   | 1,1-bis-(2-metil-4-hydroxi-5-tercibutilfenil)-3-dodeciltiopropano | 85   |

25.

-----

336553

= 30 =



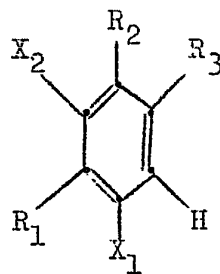
336553

N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 1759/66 del 8 de Febrero de 1.966.

1.- Procedimiento para la preparación de antioxidantes conteniendo azufre, caracterizado, porque dos moles de compuestos hidroxiarílicos iguales o diferentes, de la fórmula I

10.



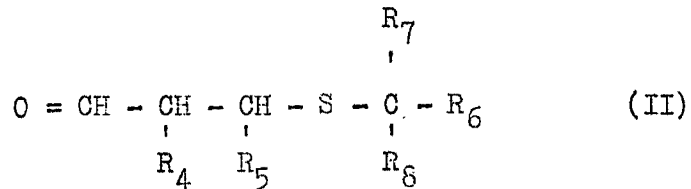
(1)

15.

se hace reaccionar con 1 mol de un aldehído de la fórmula

II

20.

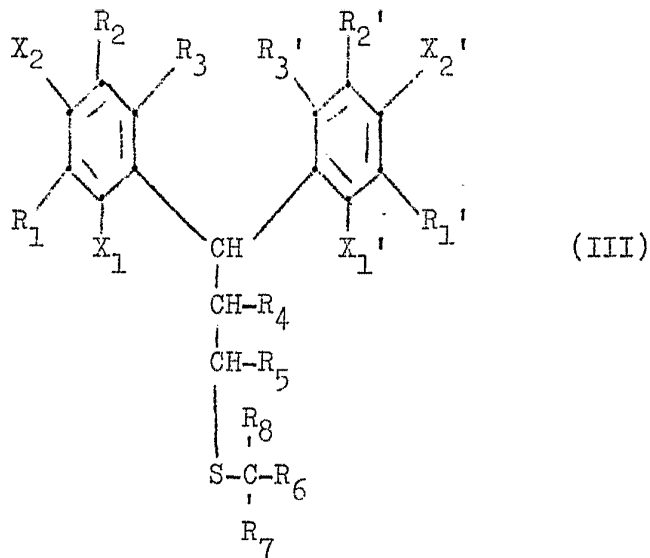




336553

para formar un compuesto de la fórmula III

5.



10.

en cuyas fórmulas

una de las  $X_1$  y  $X_2$  o bien  $X_1'$  y  $X_2'$  significan cada una el grupo hidroxílico y la otra hidrógeno,

15.

$R_1$  y  $R_1'$  significan cada una un grupo alquílico ramificado en el átomo alfa-carbono, que muestra en total de 3 a 20 átomos de carbono, y que puede contener un radical fenílico eventualmente sustituido,

20.

o un grupo cicloalquílico que muestra de 5 a 20 átomos de carbono con anillo de 5 a 12 miembros,

336553



5.  $R_2$  y  $R_2'$  significan cada una, hidrógeno, un grupo alquílico inferior de cadena rectilínea, un grupo fenílico eventualmente sustituido o lo mismo que  $R_1$ , así como  $R_4$  y  $R_5$  significan cada uno hidrógeno o un grupo alquílico inferior,
- $R_6$  significa hidrógeno un grupo alquílico que muestra de 1 a 19 átomos de carbono o un grupo oxalquílico o dialquílico que muestra de 2 a 19 átomos de carbono,
10.  $R_7$  significa hidrógeno o el grupo metílico
- $R_8$  significa hidrógeno o el grupo metílico y adicionalmente, cuando  $R_7$  es hidrógeno, asimismo un grupo alquílico con 2 átomos de carbono.
15. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por la utilización de dos moles del mismo compuesto hidroxialílico de la fórmula I.
3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por la utilización de un compuesto de la fórmula I, en la que
20.  $X_1$  y  $X_1'$  significan, cada una, hidrógeno,
- $X_2$  y  $X_2'$  significan, cada una, el grupo hidroxílico,
- $R_1$  y  $R_1'$  significan, cada una, el grupo tercibutílico,
- $R_2$  y  $R_2'$  significan, cada una, el grupo metílico o tercibutílico y



336553

$R_3$  y  $R_3'$  significan, cada una, hidrógeno o el grupo metílico.

4. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por la utilización de un compuesto de la fórmula II, en la que

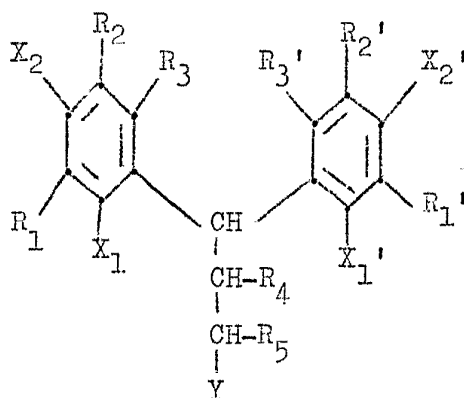
5.  $R_4$  significa hidrógeno  
 $R_5$  significa hidrógeno o el grupo metílico,  
 $R_6$  significa un grupo alquílico que muestra de 9 a 19 átomos de carbono o un radical alquil-tialquílico, cuyos grupos alquílicos contienen en total de 9 a 19 átomos de carbono y

10.

$R_7$  y  $R_8$  significan, cada una, hidrógeno.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, que en una alternativa de realización se caracteriza porque se condensa un mol de un mol de un compuesto difenilmetánico de la fórmula IV,

15.

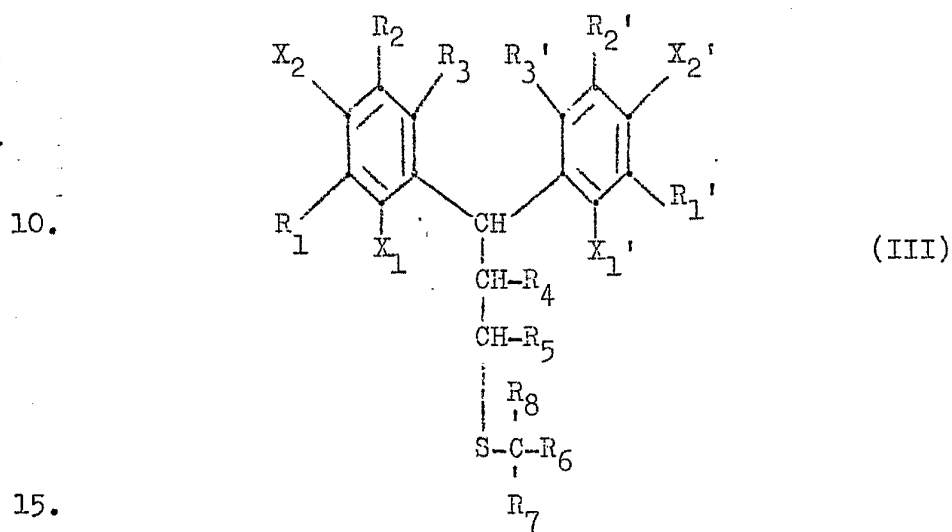




con un mol de un mercaptano de la fórmula V



5. para formar un compuesto de la fórmula III



en cuyas fórmulas

Y significa un sustituyente desdoblable como HY  
no básico

una de las X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> o bien X<sub>1</sub>' y X<sub>2</sub>' significa el grupo hidro-  
xílico y la otra hidrógeno,

20.



336553

5.  $R_1$  y  $R_1'$  significan, cada una un radical alquílico, ramificado en el átomo alfa-carbono, que muestra en total de 3 a 20 átomos de carbono y que puede contener un radical fenílico eventualmente sustituido, o un grupo cicloalquílico con anillo de 5 a 12 miembros, que muestra de 5 a 20 átomos de carbono,
10.  $R_2$  y  $R_2'$  significan, cada una, hidrógeno, un grupo alquílico inferior de cadena rectilínea, un grupo fenílico eventualmente sustituido o lo mismo que  $R_1$ ,
- $R_3$  y  $R_3'$  así como  $R_4$  y  $R_5$  significan, cada una, hidrógeno o un grupo alquílico inferior,
15.  $R_6$  significan hidrógeno, un grupo alquílico que muestra de 1 a 19 átomos de carbono o un grupo oxaalquílico o tialquílico que muestra de 2 a 19 átomos de carbono,
- $R_7$  significa hidrógeno o un grupo metílico y
20.  $R_8$  significa hidrógeno o el grupo metílico y adicionalmente, cuando  $R_7$  es hidrógeno, asimismo un grupo alquílico con 2 a 6 átomos de carbono.

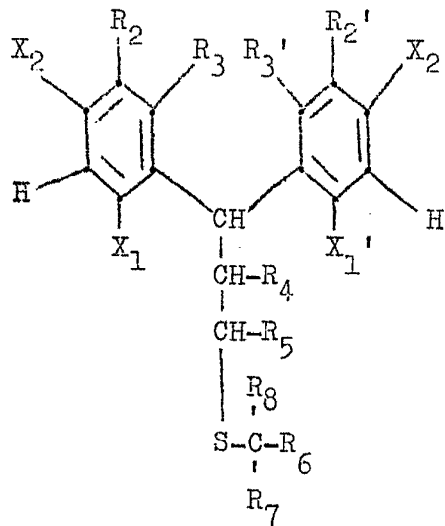
6. Procedimientos, según la reivindicación 5, caracterizado por la utilización de compuestos simétricos de la fórmula IV.



336553

7. Procedimiento según la reivindicación 1, que en una alternativa de realización se caracteriza porque se hace reaccionar en presencia de catalizadores ácidos un mol de un compuesto difenilmetánico de la fórmula

5. VII



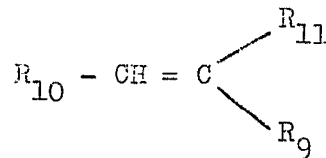
(VII)

10.

15. en la que

$R_2, R_2', R_3, R_3', R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, X_1, X_1', X_2$  y  $X_2'$  tienen la significación indicada bajo la fórmula III, con por lo menos 2 moles de olefina de la fórmula VIII

20.



(VIII)

336553

336553



en la que

- $R_9$  significa hidrógeno o un grupo metílico,  
 $R_{10}$  significa hidrógeno o un grupo alquílico inferior,  
5.  $R_{11}$  significa un grupo alquílico con 1 a 18 átomos de carbono o un grupo fenílico eventualmente sustituido o  
 $R_{10}$  y  $R_{11}$  significan un grupo polimetilénico con 3 a 10 grupos metilénicos y 3 a 18 átomos de carbono en  
10. total, eventualmente sustituidos mediante grupos alquílicos.

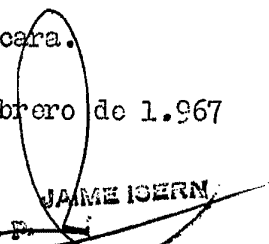
8.- Procedimiento, según la reivindicación 7, caracterizado por la utilización de compuestos simétricos de la fórmula VII.

15. 9.- Procedimiento para la preparación de antioxidantes conteniendo azufre.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 37 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid a, 7 de Febrero de 1.967

p.a.

  
D. F. JAMES ISERN  
firmado: JOSÉ RODRÍGUEZ