

367127

Case 3-2825/GC 312

SECCION TECNICA	
* * * * *	
CLASE	<u>C 07</u>
SUBCLASE	<u>C</u>

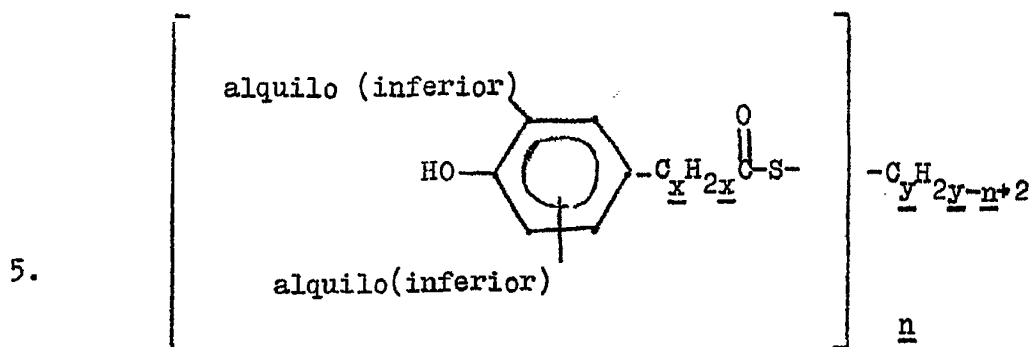
P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE TIOLCALCANOATOS DE ALQUILHIDROXIFENILO", a favor de la firma J.R. GEIGY A.G., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

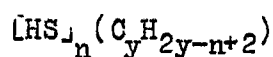
MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparaci3n de un compuesto de la f3rmula

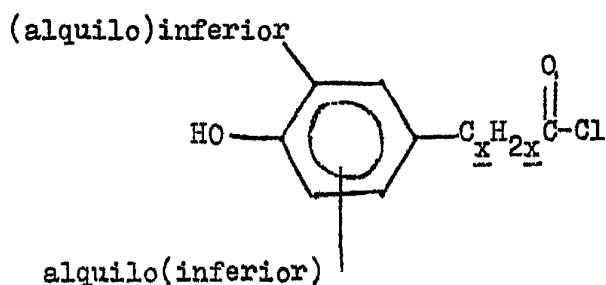


en la que x tiene un valor de 1 a 6,  
y tiene un valor de 2 a 30 y  
n tiene un valor de 1 a 6,

caracterizado por hacerse reaccionar u mercaptano de  
la fórmula



con una cantidad equivalente de un cloruro de dialquil-  
hidroxifenilalcanoilo de la fórmula



Con la expresión "alquilo" y sus derivaciones que emplean la raíz "alqu" (como "alquileno" o "alquili-  
deno", "alcanoilo", etc) se entiende un grupo que con-  
tiene una cadena de hidrocarburo, lineal o ramificada,  
de 1 a 20 átomos de carbono, inclusive. Representati-  
vos de tales grupos alquílicos son pues metilo, etilo,  
propilo, isopropilo, butilo, butilo terciario, octilo,  
decilo, dodecilo, tetradecilo, octadecilo, eicosilo,  
etc. Cuando la expresión "alquilo" está calificada aquí  
con la designación "(inferior)", se entiende un hidro-  
carburo de cadena lineal o ramificada, de 1 a unos 6

átomos de carbono.

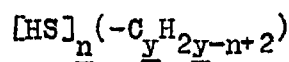
- Se observará en la fórmula I que la porción alcanoilica de estos tioloésteres lleva un grupo di-alquilo(inferior)-p-fenólico. Este grupo fenólico presenta
5. un grupo alquílico(inferior) en una posición orto respecto al grupo hidroxílico y un segundo grupo alquílico(inferior) o bien (a) en la otra posición orto respecto al grupo hidroxílico o bien (b) en la posición meta respecto al grupo hidroxílico y para respecto al primer grupo alquílico(inferior).
10. Se prefiere la preparación de grupos di-alquilo(inferior)-p-fenólicos en los que los grupos alquílicos(inferiores) son grupos ramificados, como butilo terciario. Sin embargo, se incluyen otras disposiciones, como, por ejemplo, un grupo 3-tercibutil-6-metil-p-fenólico, un grupo 3,5-di-isopropil-p-fenólico o un grupo 3,5-dimetil-p-fenólico.
- 15.

- El número entero x puede tener un valor de 1 a 6, abarcando pues los grupos fenil-alcanoílicos substituidos en los que la cadena alquilénica de la porción alcanoilica contiene de 2 a 7 átomos de carbono (incluyendo la función carbonílica).
20. Esta cadena puede ser lineal o ramificada, es decir, el grupo fenílico substituido puede hallarse sobre el átomo de carbono de la cadena más lejano de la función carbonílica o sobre uno de los átomos de carbono intermedios de la cadena.
25. Se prefiere la preparación de los compuestos en los que x

tiene valor de 2; por ejemplo, el grupo 3-(dialquil-4-hidroxifenil)-propionílico.

Un método preferido para el procedimiento de este invento es el tratamiento de un mercaptano de la fórmula:

5.



con una cantidad equivalente de un cloruro de dialquilhidroxifenilalcanoilo, en presencia de un agente aceptor de ácido (como la piridina) y, optativamente, un disolvente inerte (como benceno, xileno, tolueno, etc.).

10.

Estos tiolo-ésteres de ácido alquilhidroxifenilalcanoico son estabilizadores del material orgánico normalmente pasible de deterioro oxidativo. Los materiales que se estabilizan así incluyen las substancias poliméricas orgánicas sintéticas, como las resinas de vinilo formadas por la polimerización de haluros de vinilo o por la copolimerización de haluros de vinilo con compuestos polimerizables insaturados, por ejemplo ésteres de vinilo, aldehidos alfa, beta-insaturados e hidrocarburos insaturados, como los butadienos y el estireno; poli-alfa-olefinas como el polietileno, el polipropileno, el polibutileno, el poliisopropeno, etc., con inclusión de los copolímeros de poli-alfa-olefinas; poliuretanos tales como los que se preparan a partir de polio-

15.

20.

- les y de poliisocianatos orgánicos; poliamidas como la adipamida de polihexametileno y la policaprolactama; poliésteres como los tereftalatos de polimetileno; policarbonatos; poliacetales; poliestireno; óxido de polietileno;
5. y copolímeros tales como los de poliestireno de gran impacto que contienen copolímeros de butadieno y estireno y los formados por la copolimerización de acrilonitrilo butadieno y/o estireno. Otros materiales estabilizados incluyen el aceite lubricante del tipo de éster alifático; por ejemplo, el azelato de di-(2-etilhexilo),
10. el tetracaproato de pentaeritritol, etc.; aceites de origen animal y vegetal, como aceite de linaza, grasa, sebo, lardo, aceite de cacahuete, aceite de hígado de bacalao, aceite de ricino, aceite de palmiche, aceite
15. de maíz, aceite de semilla de algodón, etc.; material hidrocarburo, como la gasolina, aceite diesel lo mismo natural que sintético, aceite mineral, fuel-oil, aceite secante, líquidos para el corte, ceras, resinas, etc.; y ácidos grasos, como los jabones, etc.

20. En general, los estabilizadores se emplean en proporción de 0,005% aproximadamente a 10% aproximadamente, en peso, respecto a la composición estabilizada. Una proporción particularmente ventajosa para las poliolefinas (como el polipropileno) es la de 0,1% aproximadamente a 1% aproximadamente.
- 25.

Los ejemplos que siguen sirven para caracterizar mejor la naturaleza de este invento, sin implicar limi-

tación de él.

EJEMPLO 1

1,2-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propioniltio]  
butano.

5. A. Se calienta a 55-60°C y con agitación, por 20 horas, una mezcla de 27,89 g (0,10 moles) de ácido 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propiónico, 23,7 g (0,20 moles) de cloruro de tionilo y 125 cc de cloroformo. Luego se eliminan bajo presión reducida las porciones volátiles y se seca el residuo a 75°C/0,5 mm por 30 minutos, lo que da cloruro de 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionilo, el cual puede usarse en la parte B de este Ejemplo sin más purificación.

15. De manera semejante, a partir de ácido 3-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propiónico, de ácido 3,5-dimetil-4-hidroxifenil-acético, de ácido 3-metil-4-hidroxi-5-tercibutilfenil-acético, de ácido 3,5-diisopropil-4-hidroxifenil-acético o de ácido 3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilacético, se obtienen, respectivamente, cloruro de 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionilo, cloruro de 3,5-dimetil-4-hidroxifenilacetilo, cloruro de 3-metil-4-hidroxi-5-tercibutilfenil-acetilo, cloruro de 3,5-di-isopropil-4-hidroxifenil-acetilo o cloruro de 3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil-acetilo.

B. Se añade el residuo obtenido en la parte A de este Ejemplo a una mezcla de 6,1 g (0,05 moles) de 1,2-butanditio1 y 150 cc de piridina seca. Se mantiene esta mezcla a 25-30°C por 20 horas y luego se la calienta a 45-50°C por una hora. A continuación se enfría la mezcla, se la trata con agua helada y se la extrae con éter, lo que da 1,2-bis-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propioniltio)-butano.

La substitución por cantidades equivalentes de cloruro de 3-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propionilo da igualmente 1,2-bis-[3-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propioniltio]butano.

#### EJEMPLO 2

Tiolopropionato de n-dodecil-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilo).

Se barre previamente con nitrógeno un matraz de reacción y se le carga con 4,39 g (0,0216 moles) de dodecilmercaptano, 2,66 g (0,04 moles) de piridina seca y 25 cc de benceno seco. Se añade a la mezcla anterior, en un período de 40 minutos, una solución de 9,02 g (0,0259 moles) de cloruro de 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionilo y se agita la mezcla a la temperatura ambiente (25°C) por 24 horas. Se separa por filtración el sólido insoluble presente (clorhidrato de piridina) y se le lava con benceno. Las soluciones orgánicas, combinadas, se lavan una vez con 100 cc de agua fría,

- cuatro veces con porciones de 50 cc de ácido clorhídrico 1-n y porciones de 50 cc de agua, hasta neutralidad del papel de pH, y luego dos veces con porciones de 50 cc de cloruro sódico saturado. Después de secar por una
5. noche sobre tamices moleculares, se filtra la solución y se la evapora hasta sequedad. Se disuelve el residuo en 15 cc de heptano, se pasa la solución por un lecho de
10. alúmina (300 g) y se eluye con heptano. Se extrae de las fracciones de producto, combinadas, el disolvente, lo que da un líquido blanco y límpido. Se transfiere este líquido a un aparato de destilación y se le destila, con lo que se obtiene el producto, de punto de ebullición 203-220°C/0,03 mm.

- La utilización de una cantidad equivalente de
15. cloruro de 2-metil-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionilo de tiolopropionato de n-dodecil-2-metil-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilo).

EJEMPLO 3

20. Tiolopropionato de n-octadecil-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilo)

- En un matraz de 250 cc, provisto de varilla agitadora magnética, se deposita una solución de 7,05 g (0,025 moles) de n-octadecilmercaptano y 2,8 g (0,035 moles) de piridina seca. Se prepara una segunda solución
25. a base de 10,30 g (0,0290 moles) de cloruro de 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionilo en 25 cc de

- benceno seco. Se introduce la segunda solución en el matraz, a gotas, a la temperatura ambiente y en un período de 30 minutos, y se agita a la temperatura ambiente, por 4 horas, la mezcla resultante. Se separa por filtración bajo nitrógeno el sólido blanco (clorhidrato de piridina) contenido en el matraz y se diluye el filtrado con 25 cc de etanol y 125 cc de benceno. La solución resultante se lava una vez con 100 cc de agua enfriada con hielo, para hidrolizar el cloruro de ácido que no haya reaccionado, y luego se lava la solución orgánica, sucesivamente, con ácido clorhídrico 1-n (3 x 100 cc), con agua, hasta neutralidad, y por último con solución saturada de cloruro sódico (2 x 100 cc). A continuación se seca la solución, se la filtra y se la evapora hasta sequedad. El residuo, recristalizado en acetona a temperatura de -5 a -10°C, da el producto.
- 5.
- 10.
- 15.

Substituyendo en este procedimiento por cloruro de 3,5-dimetil-4-hidroxifenilacetilo, se obtiene tioloacetato de n-octadecil-3,5-dimetil-4-hidroxifenilo.

20.

EJEMPLO 4

Tiolo propionato de n-octil-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilo).

- En un aparato que previamente se ha barrido con nitrógeno se deposita una mezcla de 3,60 g (0,025 moles) de n-octilmercapto, 4,75 g (0,06 moles) de piridina se-
- 25.

- ca y 30 cc de benceno seco. Luego se añade a gotas a la mezcla reaccional primaria, en el curso de 30 minutos, una solución de cloruro de 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionilo en 30 cc de benceno. Se agita la
5. mezcla reaccional a la temperatura ambiente por una noche y después se la filtra para eliminar el clorhidrato de piridina. Se lava el filtrado cinco veces con 100 cc de ácido clorhídrico 1-n, con agua hasta la neutralidad del papel de pH y luego dos veces con porciones de 100 cc de
10. solución saturada de cloruro sódico. La solución orgánica resultante se seca sobre sulfato sódico, se filtra y se evapora hasta sequedad. Se disuelve el residuo en 25 cc de heptano, se añade la solución a una columna cargada con 200 g de alúmina y se eluye con heptano. Se combinan
15. las fracciones, se separa el disolvente y se purifica el producto por destilación en vacío; punto de ebullición, 200°C/0,15 mm.

- Substituyendo por cloruro de 3,5-di-isopropil-4-hidroxifenil-acetilo, se obtiene tioloacetato de n-octil-
20. -3,5-di-isopropil-4-hidroxifenilo.

EJEMPLO 5

1,6-bis-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionil-  
tio]-hexano

- En un matraz que se ha barrido previamente con
25. nitrógeno se deposita una mezcla de 2,25 g (0,15 moles)

- de 1,6-dimercapto-hexano y 50 cc de piridina seca. Se agita esta mezcla hasta limpidez y se añaden entonces 9,78 g (0,033 moles) de cloruro de 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionilo. Se mantiene la temperatura de la reacción por debajo de 30° durante 30 minutos, se agita luego a la temperatura ambiente por una noche y finalmente se calienta a temperatura de 45 a 50° durante una hora. A continuación se vierte la mezcla en 500 cc de agua con hielo y se extrae por tres veces con porciones de 50 cc de benceno y una vez con 50 cc de éter. Los extractos orgánicos, combinados, se lavan con ácido clorhídrico 3-n (5 x 50 cc), luego con agua, hasta neutralidad, y por último con solución saturada de cloruro sódico (2 x 50 cc). A continuación se seca la fase orgánica sobre sulfato sódico anhidro, se filtra y se elimina el disolvente. El residuo se disuelve en 50 cc de solución 1:1 de benceno/heptano y se pasa por un lecho de alúmina (400 g), eluyendo con benceno/heptano 1:1 (1 litro). Después de eliminar el disolvente, se recristaliza el residuo por tres veces en heptano frío, lo que da el producto, de punto de fusión 76-79°C.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

De manera semejante se obtiene, a partir de cloruro de 3-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propionilo, el 1,6-bis-[3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propioniltio]hexano.

EJEMPLO 6

2-Metil-2-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi fenil)-propioniltio]butano

5. Reemplazando por 10,4 g de 2-metil-2-butandiol el 1,2-butandiol en el procedimiento del Ejemplo 1, se obtiene 2-metil-2-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propioniltio]-butano.

10. Del mismo modo, con el uso de 50 g de 2,2-di-(mercaptometil)-1,3-propanditio, se obtiene tetra-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propioniltiometil]metano.

A partir de 26,7 g de 1,2,3-propantritio, se obtiene 1,2,3-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propioniltio]propano.

15. EJEMPLO 7

20. Se combinó perfectamente polvo de polipropileno inestabilizado (Hercules Profax 6501) con 0,25% en peso de 1,6-bis-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propioniltio]-hexano y luego se molió en un molino de dos rodillos, a 182° y por 10 minutos, el material combinado. Transcurrido dicho tiempo, se sacó del molino el polipropileno estabilizado, en lámina, y se le dejó enfriar.

La hoja de polipropileno laminada se cortó lue-

go en trozos pequeños que se comprimieron durante 7 minutos en una prensa hidráulica a 218° y con 2000 libras de presión por pulgada cuadrada. La hoja resultante, de 25 milésimas de pulgada de espesor, se sometió a ensayo de resistencia al envejecimiento acelerado, en una estufa de tiro forzado, a 149°C. Como resulta evidente de la tabla que sigue, la composición de 0,25% en peso de un estabilizador y polipropileno queda estabilizada contra el deterioro oxidativo.

- 5.
10. Polipropileno solo . . . . . 3 horas  
1,6-bis[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propioniltio]hexano . . . 1155 horas.

EJEMPLO 8

15. Se prepara una composición estabilizada de aceite mineral incorporando a un aceite mineral refinado de 183 S.U.S. a 100°F (Regal Oil B, de la Texas Company) 0,005% en peso de 1,6-bis-[3-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propioniltio]hexano.

EJEMPLO 9

20. Se prepara lardo estabilizado incorporando a lardo 0,01% en peso de tiolopropionato de n-octildecil-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilo). El lardo se ensaya, con estabilizador y sin él, por el método del periodo de la inducción de oxígeno (ASTM D525-55) con los

- cambios siguientes: se someten a la prueba 15 partes de muestra de lardo; el punto final se define como el punto medio de la primera hora en que se observa una caída de presión de 2 libras por pulgada cuadrada o más, seguida por una caída equivalente o mayor en la hora siguiente.
5. El lardo inestabilizado falla al cabo de 108 minutos.

- Se prepara aceite de semilla de algodón, estabilizado, incorporando 0,01% en peso de este estabilizador a aceite de semilla de algodón refinado. El aceite inestabilizado falla al cabo de 282 minutos.
- 10.

#### EJEMPLO 10

- Se prepara gasolina estabilizada incorporando a gasolina desprovista de aditivos y de estabilizadores 0,05% en peso de 1,2-bis-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propioniltio]butano. Esta gasolina, con estabilizador y sin él, se ensaya por el método del período de inducción con bomba de oxígeno (ASTM D525-55); la gasolina sin estabilizador falla al cabo de 250 minutos.
- 15.

#### EJEMPLO 11

- Se estabiliza cera de parafina (punto de fusión, 125-128°F) incorporándole 0,001% en peso de tetra-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propioniltiometil]metano. La estabilización queda demostrada por la prueba siguiente: se calienta la cera de parafina con estabilizador a
- 20.

121º y en presencia de aire por 18 horas. De la misma manera se calienta también la cera no estabilizada. Al cabo de 18 horas, la cera inestabilizada desprende un olor manifiesto.

5. EJEMPLO 12

Se prepara un aceite lubricante para alta temperatura, estabilizado, incorporando 2% en peso de 1,6-bis-[3-3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propioniltio]-hexano al lubricante, que comprende adipato de diisoamilo.

10. La comparación de la composición estabilizada y el lubricante inestabilizado se efectúa por calentamiento a 175º en presencia de aire y catalizadores metálicos, según el método de ensayo descrito en la Norma Militar Mil-L-7808c. Al cabo de 72 horas, la muestra sin aditivo contiene 83% de cieno y ha aumentado considerablemente de viscosidad.
- 15.

EJEMPLO 13

Se estabiliza contra la pérdida de las propiedades de alargamiento resina de poliestireno de gran impacto que contiene elastómero (es decir, butadieno-estireno), por incorporación de 0,5% en peso de tiolopropionato de dodecil-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilo). En las condiciones de ensayo que se describen más abajo, la resina estabilizada conserva un alto porcentaje de sus propiedades originales de alargamiento, mientras que la resina ines-

25.

tabilizada conserva menos propiedades de alargamiento.

- Se disuelve en cloroformo la resina inestabilizada y se le añade el estabilizador. Luego se cuele la mezcla sobre una placa de vidrio y se evapora el disolvente, lo que da una película uniforme que, una vez seca, se retira, se corta y luego se comprime por 7 minutos a temperatura de 163° y presión de 2000 libras por pulgada cuadrada, para formar una hoja de espesor uniforme (25 milésimas de pulgada). Se corta luego la hoja en tiras de 4 x 0,5 pulgadas aproximadamente y se mide una porción de estas tiras en el comprobador de tracción Instron Engineering Corporation, de Quincy, Massachusetts) para comprobar la longitud de alargamiento. La porción restante de las tiras se envejece en una estufa de tiro forzado, a 75°, por 6 semanas y luego se comprueba el alargamiento.
- 5.
- 10.
- 15.

Se obtienen resultados semejantes con un terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno.

#### EJEMPLO 14

20. Se extruye a 220°C una mezcla de 1 kilogramo de diacetato de polioximetileno (peso molecular, 30,000 aproximadamente), 5 g de tiolopropionato de n-octil-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilo) y 2 g de dicianidamida. Después de exposición a calentamiento prolongado de 230°C, el deterioro, medido por la pérdida de pe-
- 25.

so, es significativamente inferior para esta composición al deterioro para la composición idéntica pero sin el estabilizador.

EJEMPLO 15

5. En un tubo de polimerización se deposita una mezcla de 1 mol de sal de nylon 6,6 (adipato de hexametilendiamina), 0,01 mol de hexametilendiamina y 1% en peso de 1,6-bis-[3-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propionilitio]-hexano y se la calienta por una hora a 220°C y con presión atmosférica. Luego se aumenta la temperatura hasta 285°C y se reduce despacio la presión hasta 1 mm. Se mantiene el tubo en estas condiciones por 30 minutos y luego se le enfria y se barre con nitrógeno.
- 10.

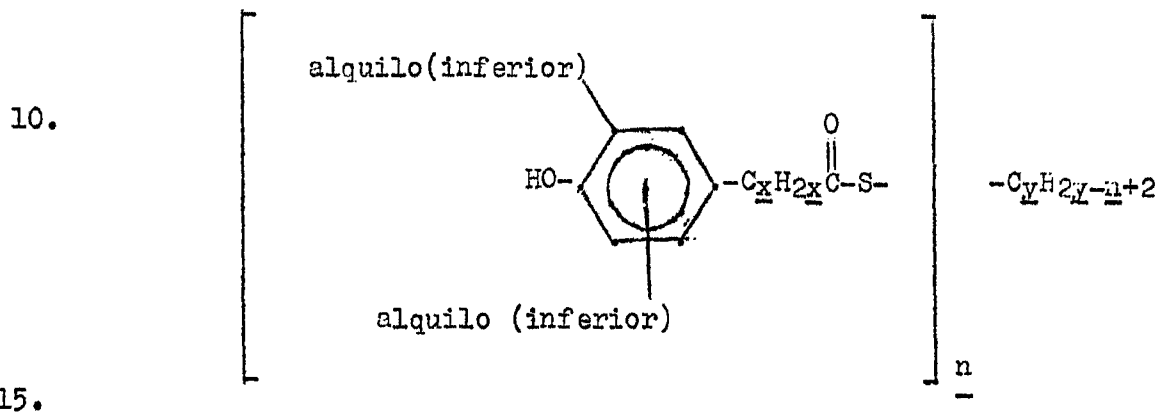
15. El adipato de polihexametileno así estabilizado muestra menos desarrollo de color y menos pérdida de peso, después de calentamiento a 140°C por 65 horas en una estufa de tiro forzado, que una muestra no estabilizada.

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 estadounidense serial nº 728.761 del 13 de Mayo de 1968.

5.

1. Procedimiento para la preparación de tioloalcenoatos de alquilhidroxifenilo, de la fórmula



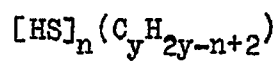
en la que  $x$  tiene un valor de 1 a 6,

$y$  tiene un valor de 2 a 30 y

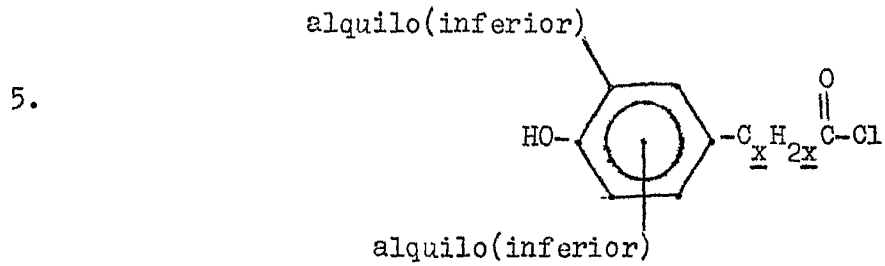
$n$  tiene un valor de 1 a 6,

caracterizado por hacerse reaccionar un mercaptano de la fórmula

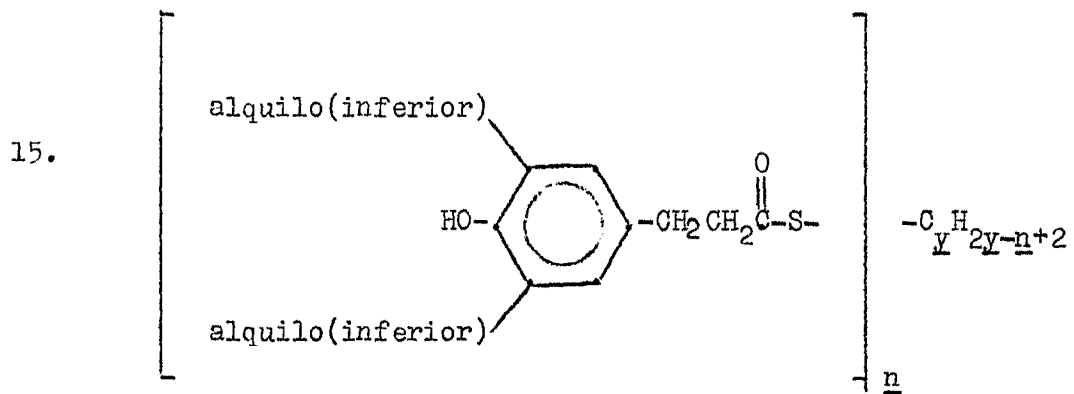
20.



con una cantidad equivalente de un cloruro de dialquilhidroxifenilalcanoilo de la fórmula



10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1 para la preparación de un compuesto de la fórmula

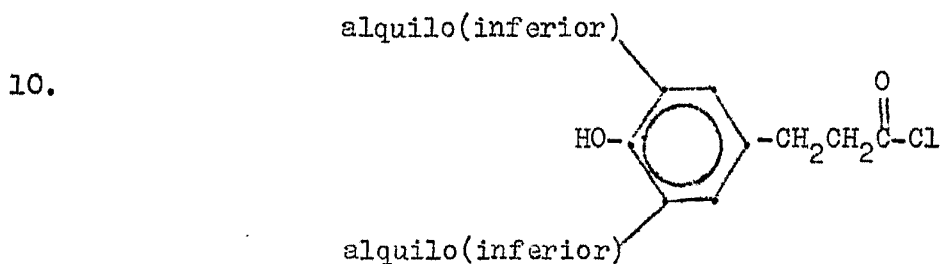


20.

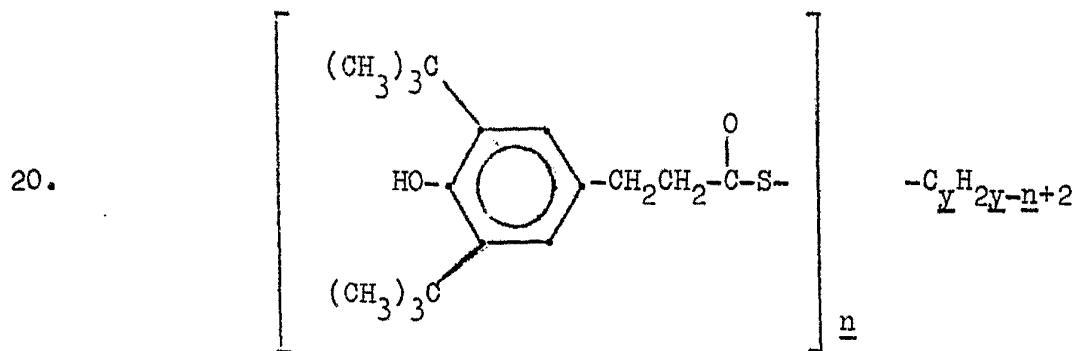
en la que  $y$  tiene un valor de 2 a 30 y  
 $n$  tiene un valor de 1 a 6,  
 caracterizado por hacerse reaccionar un mercaptano de  
 la fórmula



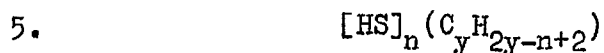
con una cantidad equivalente de un cloruro de dialquilbi-  
 droxifenilalcanoilo de la fórmula



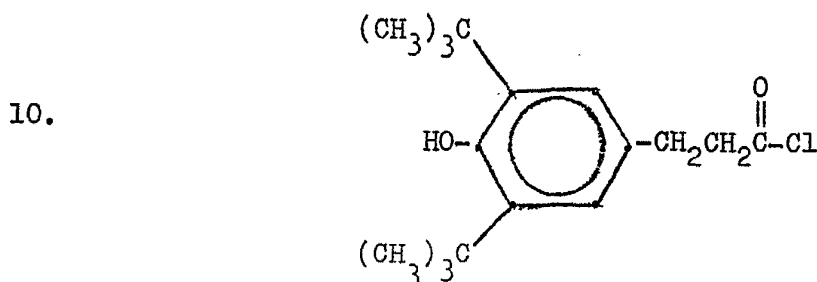
15. 3. Procedimiento según la reivindicación 1  
 para la preparación de un compuesto de la fórmula



en la que  $y$  tiene un valor de 2 a 30 y  
 $n$  tiene un valor de 1 a 6,  
caracterizado por hacerse reaccionar un mercaptano de la  
fórmula



con una cantidad equivalente de un cloruro de dialquilhi-  
droxifenilalcanoilo de la fórmula



15. 4. Procedimiento para la preparación de  
tioloalcanoatos de alquilhidroxifenilo.

Según se describe y reivindica en la presen-  
te memoria descriptiva que consta de 21 hojas foliadas  
y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 12 de Mayo de 1969

P. A.

  
P. P. **JAIMÉ ISERN**  
Firmado: JOSÉ RODRÍGUEZ