

369 136



Cas 3-2865/GC 325+

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-07</u> <u>C-08</u>
SUBCLASE <u>C</u> <u>R</u>

ANEXO PATENTE

PROHIBIDA DE LA CONSULTA
Y LA MENCION DE
Y CERTIFICACIONES

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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Este invento se refiere a nuevos compuestos que son útiles como antioxidantes para los materiales orgánicos y, en particular, como antioxidantes para los polímeros sintéticos, como, por ejemplo, el polipropileno, el polietileno,
5. el poliestireno, el cloruro de polivinilo, el nylon y otras poliamidas, los poliésteres, los celulósicos, los poliacetales, los poliuretanos, las resinas de petróleo y de madera, los aceites minerales, las grasas animales y vegetales, las ceras, los cauchos como el caucho de estireno-butadieno
 10. (SBR), el caucho de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS),



los copolímeros olefínicos, los copolímeros de etileno y acetato de vinilo, los policarbonatos, el poliacrilonitrilo, los polímeros poli-(4-metil-penténicos-1), los polioximetilenos, etc. Este invento se refiere también a un nuevo procedimiento para preparar dichos nuevos antioxidantes y a composiciones estabilizadas que contienen dichos nuevos antioxidantes.

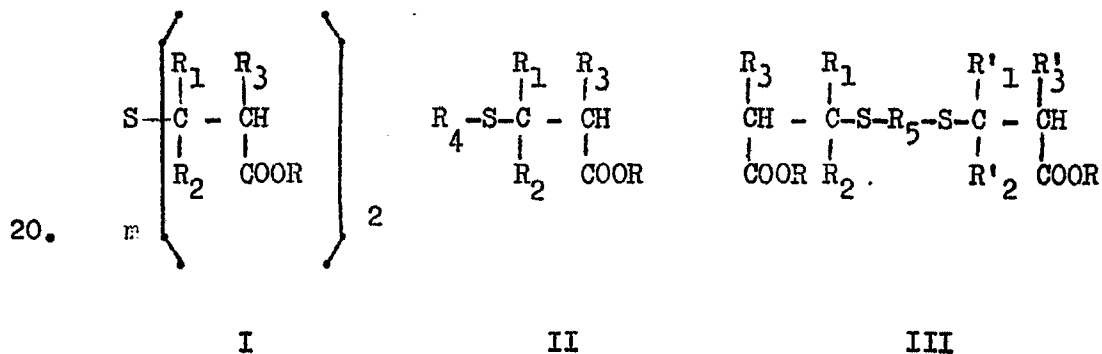
5. procedimientos para preparar dichos nuevos antioxidantes y a composiciones estabilizadas que contienen dichos nuevos antioxidantes.

Prevenir la oxidación de los diversos materiales orgánicos es evidentemente de interés primordial para la industria y, por lo tanto, se usan antioxidantes, o se añaden antioxidantes, en una amplia variedad de productos comerciales, tales como polímeros sintéticos del tipo indicado antes, aceites, materiales plásticos, etc., que normalmente son pasibles de deterioro oxidativo.

10.

Los nuevos antioxidantes de este invento están

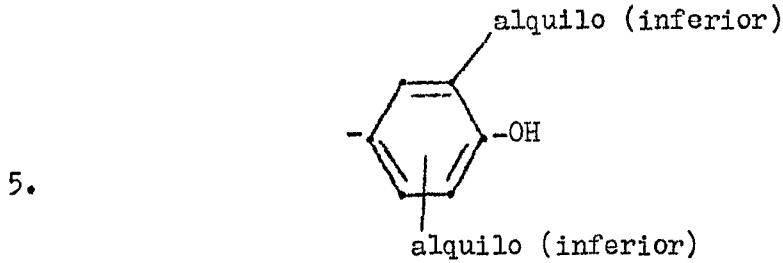
15. representados por las fórmulas siguientes:



369136



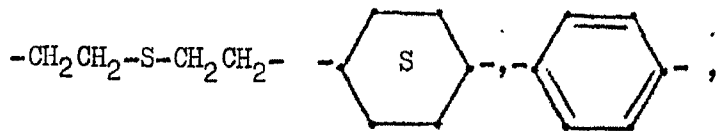
donde R es



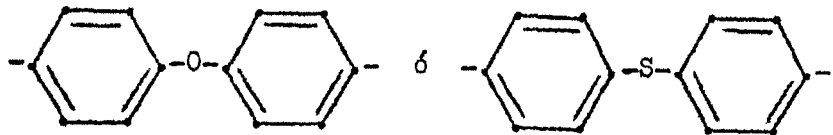
10. $R_1, R_2, R_3, R_1', R_2'$ y R_3' son cada uno -H, alquilo inferior, fenilo, aralquilo o $-C_mH_{2m}COOR$ (donde m es 0 a 6 y preferente te 0 o 1),

15. R_4 es $-C_nH_{2n+1}$ (donde n es 1 a 24 y preferentemente 8 a 18 o mezclas respectivas), ciclohexilo, fenilo, aralquilo o $-(CH_2)_y-$ $-COOH$ -alquilo, -fenilo o -aralquilo (donde y es 1 o 2) y

R_5 es $-C_nH_{2n}$ (donde n es 2 a 12) $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$,



20.



= 4 =

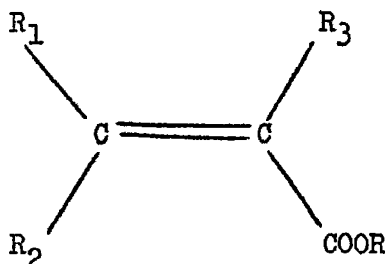
369136



- con la condición de que en los compuestos de las fórmulas I y II anteriores uno a lo menos de los sustituyentes R_1 , R_2 o R_3 debe ser $-C_m H_{2m} COOR$ y en los compuestos de la fórmula III anterior uno a lo menos de los sustituyentes R_1 , R_2 , R_3 , R_1' , R_2' o R_3' debe ser $-C_m H_{2m} COOR$, donde R_1 , R_2 , R_3 , R_1' , R_2' , R_3' , R y m tienen el mismo significado que se ha expuesto antes.
- 5.

- En la forma como aquí se usa, "alquilo" abarca los grupos que contienen de 1 a 24 átomos de carbono; "alquilo inferior" abarca los grupos que contienen de 1 a 6 átomos de carbono; y "alcoxilo" abarca los grupos que contienen de 1 a 4 átomos de carbono. Además, el grupo fenílico referido antes puede estar substituido por un halógeno (cloro o bromo) o por un grupo alquílico, alcoxílico, hidroxílico, alquilito o carboalcoxílico, "Aralquilo" abarca un grupo tal como bencilo, que puede estar substituido por un halógeno (cloro o bromo) o un grupo alquílico, alcoxílico, hidroxílico, alquilito o carboalcoxílico.
- 10.
- 15.

- Los nuevos antioxidantes de este invento son productos de adición de: (a) un éster alfa,beta-insaturado de una hidroquinona impedida de la fórmula
- 20.





y (b) sulfuro de hidrógeno o un mercaptano de la fórmula R_4-SH o $HS-R_5-SH$ (donde R , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 tienen el mismo significado que se ha expuesto antes).

La reacción que implica la adición de sulfuro

5. de hidrógeno o un compuesto mercaptánico con el éster alfa,beta-insaturado se efectua en presencia de cantidades catalíticas (0,01 a 2%) de una base y a temperaturas que varían desde la del ambiente hasta una temperatura elevada. Las bases preferidas son los alcóxidos (como el métoxido
10. sódico o potásico o el etóxido sódico o potásico), la piperidina, la piridina o el hidróxido de benciltrimetilamonio. También es posible catalizar la reacción aditiva con el uso de un iniciador de radicales libres, como un compuesto azoico y, en particular, un compuesto de azonitrilo o un peróxido
15. alifático.

Las modalidades específicas utilizadas para preparar los antioxidantes deseados varian según el producto que se desea o el sulfuro de hidrógeno o el mercaptano que se usan en la reacción de adición. Una modalidad que se utiliza

20. para preparar los antioxidantes representados por las fórmulas II y III anteriores (simétricos solamente), o sea el método (a), implica disolventes cantidades equimolares del éster alfa,beta-insaturado y el mercaptano en un disolvente (como el benceno o el cloroformp) juntocon 1% en peso (respecto al éster y el mercaptano) de una solución al 35%

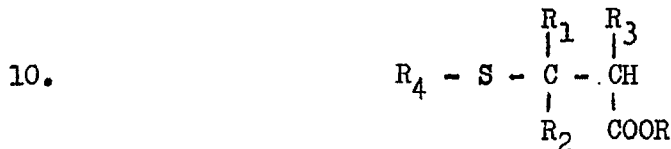
369 136



- en peso de hidróxido de benciltrimetilamonio en metanol. La reacción es exotérmica y puede ser necesario refrigerar. Después de varias horas de reposo a la temperatura ambiente (o, alternativamente, después de calentar la mezcla reaccional a temperatura entre 60 y 80°C por un período de unos 20 a 60 minutos) , se neutraliza la base con un equivalente de ácido acético. Después de evaporar el disolvente , se destila el producto o se le cristaliza. Los rendimientos en todos los casos son excelentes, es decir, superiores al 90%.
- 5.
10. Una segunda modalidad de reacción que puede utilizarse para preparar los antioxidantes asimétricos representados por la fórmula III anterior y ejemplificados por los compuestos F y G anteriores implica añadir, a una solución de 5 a 10 moles de un dimercaptano de la fórmula $HS-R_5-SH$ indicada antes, en cloroformo y 1% de hidróxido de benciltrimetilamonio (en solución al 35% en metanol), una solución de 1 mol del éster alfa,beta-insaturado de una hidroquinona impedida, en cloroformo. Después de varias horas de reposo a temperatura ambiente, se neutraliza la base con ácido acético, se destilan el disolvente y el exceso de dimercaptano y se recristaliza el intermediario bruto. La adición de segundo éster alfa,beta-insaturado de una hidroquinona impedida se efectúa tal como se ha descrito en el método (a).
- 15.
- 20.

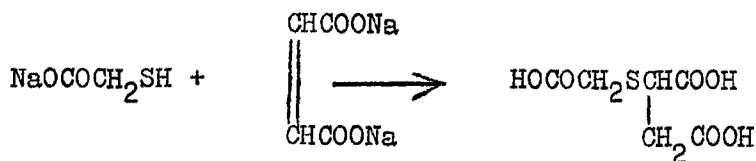


Las modalidades, referidas antes como métodos (a) y (b), para preparar los productos deseados de este invento son las vías preferidas para sintetizar los nuevos oxidantes. Sin embargo, también es posible añadir primeramente el mercaptano o el sulfuro de hidrógeno el ácido alfa, beta-insaturado y a continuación esterificar el intermediario con la hidroquinona impedida. Esta modalidad se prefiere para preparar antioxidantes de la fórmula



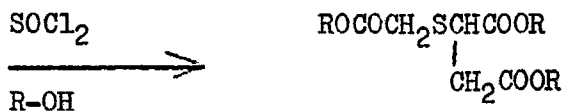
en la que R_4 es $-(CH_2)_y - COOR$, (donde y es 1 o 2, mientras que R , R_1 , R_2 y R_3 tienen el mismo significado que antes.

Esta modalidad se ilustra con las ecuaciones siguientes:



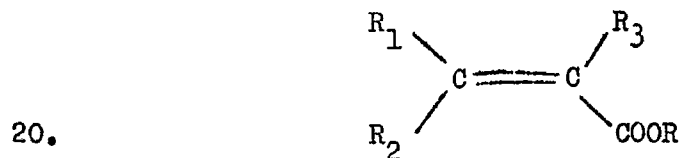
20. tioacetato sódico maleato sódico ácido carboximetilmercaptosuccínico (la síntesis se describe en "Maleic Anhydride Derivatives" por L.H. Flett y W.H. Gardner, página 223, John Wiley & Sons, Nueva York, 1952)

369136



- Cuando se incluye en la reacción de adición el sulfuro de hidrógeno, para obtener los antioxidantes representados por la fórmula I anterior, el sulfuro de hidrógeno se hace burbujear a través de una solución de éster alfa,beta-insaturado y la solución de 0,1 a 2% (respecto al éster alfa,beta-insaturado) de hidróxido de trimetilbenzilamonio o metóxido sódico en cloroformo, a temperaturas entre 30 y 60°C. La reacción es exotérmica y se detiene cuando ya no se absorbe más sulfuro de hidrógeno. El procedimiento de elaboración es semejante al que se ha descrito en el método (a) anterior.

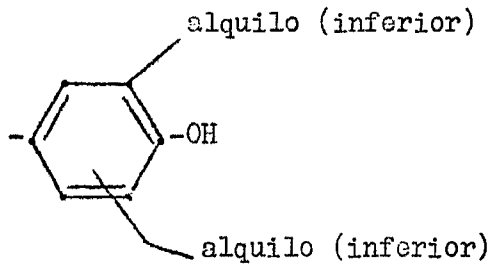
- Los ésteres alfa,beta-insaturados típicos que se usan para preparar los antioxidantes deseados de este invento de la manera que se ha descrito antes están representados por la fórmula siguiente:



369136



en la que R es



5.

y R_1 , R_2 y R_3 tienen el mismo significado que se ha expuesto antes.

Ejemplos de tales ésteres son:

<u>Esteres de:</u>	<u>R_1</u>	<u>R_2</u>	<u>R_3</u>
10. ácido acrílico	-H	-H	-H
ácido metacrílico	-H	-H	-CH ₃
ácido crotonico	-CH ₃	-H	-H
ácido cinámico	-C ₆ H ₅	-H	-H
ácido fumárico	-CCOR	-H	-H
15. ácido maleico	-H	-COOR	-H
ácido mesacónico	-COOR	-H	-CH ₃
ácido citracónico	-H	-COOR	-CH ₃
ácido itacónico	-H	-H	-CH ₂ COOR
ácido aconítico	-COOR	-H	-CH ₂ COOR

20.

Los ésteres alfa,beta-insaturados preferidos son los ésteres de ácido fumárico y de ácido itacónico.

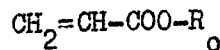
369136



Los compuestos mercaptánicos preferidos para usar en la preparación de los antioxidantes de este invento son los alquil-mercaptanos que contienen de 8 a 18 átomos de carbono, los alcanditioles que contienen de 2 a 10 átomos de carbono, el 2,2'-oxidietantiol, el 2,2'-tiodietantiol, etc.

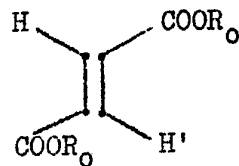
Algunos de los esterés alfa,beta-insaturados preferidos como compuestos de partida en la preparación de los compuestos antioxidantes de este invento son:

10. I. El acrilato de 3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilo



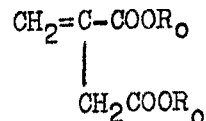
II. El fumarato de bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilo)

15.

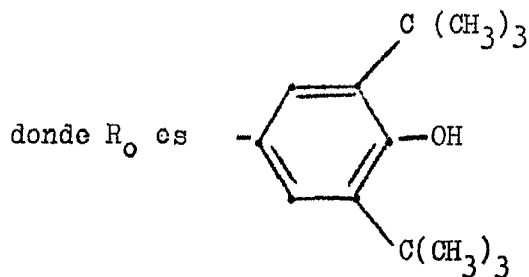


III. El itaconato de bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilo)

20.



369 136



Dichos ésteres alfa,beta-insaturados (identificados antes como compuestos I, II y III) se hacen reaccionar con los compuestos mercaptánicos siguientes:

	<u>Compuesto</u>	<u>Fórmula estructural</u>
10.	IV n-octil-mercaptano	C ₈ H ₁₇ SH
	V n-dodecil-mercaptano	C ₁₂ H ₂₅ SH
	VI n-octadecil-mercaptano	C ₁₈ H ₃₇ SH
	VII 3-fenilpropil-mercaptano	C ₆ H ₅ (CH ₂) ₃ SH
	VIII 1,2-etanditiol	HSCH ₂ CH ₂ SH
15.	IX 1,4-butanditiol	HS(CH ₂) ₄ SH
	X 1,8-octanditiol	HS(CH ₂) ₈ SH
	XI 2,2'-oxidietantiol	(HSCH ₂ CH ₂) ₂ O
	XII 2,2'-tiodietantiol	(HSCH ₂ CH ₂) ₂ S

20. En la Tabla I que sigue, la adición del mercaptano al éster alfa,beta-insaturado se efectua por el procedimiento

369136



TABLA I (continuación)

5.	Produc- to	Aspecto	Punto de fusión (°C) Cristaliza do de	Análisis elemental			Material de partida
				Cal- cula do	Ha- lla- do		
	F	Polvo blan co	61-76° Purificado por cromato grafía	-	-	-	I+VIII+II
10.	G	" "	56-64° Purificado por cromato grafía	-	-	-	I+VIII+III
	H	" "	79-87° heptano	C H S	69,71 8,43 5,47	69,64 8,77 5,48	III + VIII
15.	I	" "	133-137° heptano	C H S	70,08 8,57 5,35	69,88 8,55 5,35	III + IX
	J	" "	78-82° heptano	C H S	70,44 8,70 5,22	70,36 8,65 5,19	II + X
20.	K	" "	68-72° hexano	C H S	70,77 8,83 5,11	70,90 9,14 5,21	III + X
	L	" "	74-84° Purificado por cromato grafía	C H S	66,77 8,32 5,40	69,29 7,67 5,33	II + XI



369136

TABLA I (continuación)

Produc- to	Aspecto	Punto de fusión (°C) Cristaliza- do de	Análisis elemental			Material de partida	
			Cal- cula do	Ha- lla- do			
5.	M	Polvo blanco	74-84° Purificado por cromatografía	-	-	-	II + XII
	N	"	70-80° heptano	-	-	-	III + XII
10.							

Los productos reseñados en la Tabla I anterior se identifican así

Producto	Fórmula estructural	Nombre del producto	
15.	A	$C_8H_{17}SCHCOOR_0$ $ $ CH_2COOR_0	2-(n-octiltio)succinato de bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilo)
20.	B	$C_8H_{17}SCH_2CHCOOR_0$ $ $ CH_2COOR_0	2-(n-octiltiometil)-succinato de bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilo)

369136



Produc- to	Fórmula estructural	Nombre del produc to
5.	$ \begin{array}{c} C_6H_5(CH_2)_3SCH_2CHCOOR_0 \\ \\ CH_2COOR_0 \end{array} $	2-(3-fenilo-n-pro piltiometil)-suc- cinato de bis-(3,5- -di-tercibutil-4- -hidroxifenilo
10.	$ \begin{array}{c} C_{12}H_{25}SCHCOOR_0 \\ \\ CH_2COOR_0 \end{array} $	2-(n-dodeciltio)- succinato de bis- -(3,5-di-tercibu- til-4-hidroxife- nilo)
15.	$ \begin{array}{c} C_{18}H_{37}SCHCOOR_0 \\ \\ CH_2COOR_0 \end{array} $	2-(n-octadeciltio)- succinato de bis- (3,5-di-tercibu- til-4-hidroxifeni- lo)
20	$ \begin{array}{c} R_0OCOCH_2CH_2SCH_2CH_2SCHCOOR_0 \\ \\ CH_2COOR_0 \end{array} $	2-(3,5-di-tercibu til-4-hidroxifeno xicarboniletiltio- -etiltio)-succina- to de bis-(3,5- -di-tercibutil-4- hidroxifenilo)

369136



Producto	Fórmula estructural	Nombre del producto
5.	<p>G</p> $ \begin{array}{c} R_0OCOCH_2CH_2SCH_2CH_2SCH_2CHCOOR_0 \\ \\ CH_2COOR_0 \end{array} $	<p>2-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenoxicarbonil-etiltio-etiltiometil)-succinato de bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilo)</p>
10.	<p>H</p> $ \left[\begin{array}{c} R_0OCICHCH_2SCH_2 \\ \\ R_0OCOCH_2 \end{array} \right]_2 $	<p>2,2'-(etilen-bis-tio)-disuccinato de tetrakis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilo)</p>
15.	<p>I</p> $ \left[\begin{array}{c} R_0OCOCHCH_2SCH_2CH_2 \\ \\ R_0OCOCH_2 \end{array} \right]_2 $	<p>2,2'-[tetrametilen-bis-(tíometil)]-disuccinato de tetrakis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilo)</p>
	<p>J</p> $ \left[\begin{array}{c} R_0OCOCHS(CH_2)_4 \\ \\ R_0OCOCH_2 \end{array} \right]_2 $	<p>2,2'-(octametilen-bis-tio)-disuccinato de tetrakis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilo)</p>

369136



Produc- to	Fórmula estructural	Nombre del producto
5.	$\left[\begin{array}{c} \text{R}_0\text{OCOCHCH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{R}_0\text{OCOCH}_2 \end{array} \right]_2$	2,2'-[octameten-bis-(tiometil)]-disuccinato de tetrakis-(3,5-di-terci-butil-4-hidroxifenilo)
10.	$\left[\begin{array}{c} \text{R}_0\text{OCOCHSCH}_2\text{CH}_2 \\ \\ \text{R}_0\text{OCOCH}_2 \end{array} \right]_2$	2,2'-[oxi-bis-(etiltio)]-disuccinato de tetrakis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilo)
	$\left[\begin{array}{c} \text{R}_0\text{OCOCHSCH}_2\text{CH}_2 \\ \\ \text{R}_0\text{OCOCH}_2 \end{array} \right]_2$	2,2'-[tio-bis-(etiltio)]-disuccinato de tetrakis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilo).
15.	$\left[\begin{array}{c} \text{R}_0\text{OCOCHCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2 \\ \\ \text{R}_0\text{OCOCH}_2 \end{array} \right]_2$	2,2'-[tio-bis-(etiltio-metil)]-disuccinato de tetrakis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilo).

= 18 =

369136



En la fórmulas anteriores, R_0 tiene la misma definición que se ha expuesto antes.

La oxidación de la mayoría de los polímeros es tan lenta a la temperatura ambiente, aún en ausencia de antioxidantes, que la comprobación de los efectos de éstos debe realizarse necesariamente a temperaturas elevadas, para obtener resultados dentro de un período de tiempo apropiado. Las pruebas efectuadas sobre los materiales que se reseñan en la tabla que sigue se realizaron en una estufa tubular con una circulación de aire de 400 litros por minutos y con una temperatura de 150°C en la estufa. El envejecimiento en ésta se expresa en horas.

Al preparar la muestra para el ensayo, se combina a fondo con el antioxidante indicado polvo de polipropileno no estabilizado. El material combinado se muele luego en un molino de dos rodillos, a temperatura de 182°C y por 6 minutos. Transcurrido este tiempo, el polipropileno estabilizado se saca del molino laminándolo y se deja enfriar. La lámina de polipropileno molido que se ha estabilizado se corta luego en trozos pequeños y se comprime por 7 minutos en una prensa hidráulica, a 218°C y con 174 p.s.i. de presión. La hoja resultante, de 25 milésimas de pulgada de espesor, se ensaya luego en la estufa tubular que se ha descrito antes, para comprobar la resistencia al envejecimiento acelerado.



TABLA II EVALUACION DE LOS NUEVOS ANTIOXIDANTES EN POLI
PROPILENO (25 MILESIMAS DE PULGADA), ESTUFA TUBU
LAR, 150°C.

5.	Producto	HORAS HASTA EL FALLO	
		0,25% de antioxidante	0,1% de antioxidante + 0,3% de DSTP ⁺
	A	1100	1370
	B	1125	1315
10.	C	945	1070
	D	1430	1770
	E	1820	2100
	F	1000	1500
	G	820	1480
15.	H	660	1340
	I	430	1000
	J	840	1460
	K	520	1000
	L	780	1590
20.	M	780	1590
	N	820	1440

+ EL DSTDP es el tiodipropionato de diestearilo (un sinér-
gico para los antioxidantes)

369136



Además de la actividad en la prueba de envejecimiento en estufa, los nuevos antioxidantes de este invento se caracterizan por excelentes índices cromáticos (no se produce decoloración durante la prueba de envejecimiento en la estufa) y buenas propiedades frente a la decoloración por gases.

Estos antioxidantes son útiles para proteger los polímeros sintéticos (como el polipropileno) frente a la oxidación en el aire, la degradación térmica o el deterioro, por inclusión en dicha substancia de una cantidad estabilizante del antioxidante, cantidad que varía entre 0,05% aproximadamente y 5% aproximadamente y, de preferencia, entre 0,1% aproximadamente y 0,5% aproximadamente. El antioxidante puede incorporarse a los polímeros sintéticos utilizando procedimientos convencionales. Por ejemplo, los antioxidantes de este invento se incorporan al material que ha de estabilizarse por cualquier medio apropiado, como por ejemplo molturación del antioxidante en molinos de rodillos calientes o fríos, mezclándolo con el uso de una mezcladora Banbury u otros dispositivos bien conocidos de esta naturaleza o mezclándolo con un material poliolefínico en forma de polvo de moldeo e incorporando la mezcla durante la extrusión, antes de la extrusión o durante el moldeo por inyección. El antioxidante puede incorporarse aún a una solución del material poliolefínico y luego emplearse la solución para la

369 136



formación de películas, para la hilatura en húmedo o en seco de fibras y monofilamentos, etc.

Los ejemplos que se han expuesto antes, deben considerarse ilustrativos de este invento y no deben entenderse como restrictivos. Se asume por lo tanto que el invento no está limitado a la modalidades específicas que aquí se han expuesto, salvo según se define en las reivindicaciones anexas.

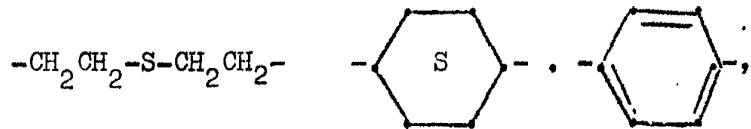


369136

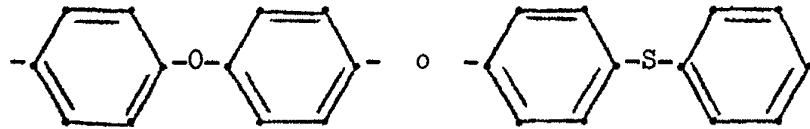
$-C_m H_{2m} COOR$ (donde m es 0 a 6)

R_4 es $-C_n H_{2n+1}$ (donde n es 1 a 24), ciclohexilo, fenilo, aralquilo o $-(CH_2)_y-COO-$ alquilo, -fenilo o -aralquilo (donde y es 1 o 2) y

5. R_5 es $-C_n H_{2n}$ (donde n es 2 a 12), $-CH_2-CH_2OCH_2CH_2-$,



10.



con la condición de que en los compuestos de las fórmulas I y II anteriores uno a lo menos de los sustituyentes R_1 ,

15. R_2 o R_3 debe ser $-C_m H_{2m}-COOR$ y en los compuestos de la fórmula III anterior uno a lo menos de los sustituyentes

$R_1, R_2, R_3, R_1', R_2'$ o R_3' debe ser $-C_m H_{2m} COOR$, donde $R_1, R_2, R_3, R_1', R_2', R_3', R$ y m tienen el mismo significado que se ha expuesto antes; y de que los grupos

20. fenílicos y aralquílicos pueden estar substituidos por un helógeno o un grupo de alquilo, alcoxilo, hidroxilo, alquilio o carboalcoxilo,

caracterizado por hacerse reaccionar un éster alfa,beta-insaturado de la fórmula

= 24 =

369 136



5. con sulfuro de hidrógeno o un mercaptano de la fórmula R_4-SH o $HS-R_5-SH$.

2. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse la reacción en presencia de una base o de un iniciador de radicales libres.

10. 3. Un procedimiento para la preparación de un compuesto antioxidante.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 24 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 24 JUL 1969

JAME ISERN

P. P.

Firmado: ROQUE DANZ SIENNEV