

415282

P.- 54.490

11



BEG/MEA 422/69 Sp

Div. I

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.:

CO7C // CO8K

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de KONINKLIJKE INDUSTRIEELE MAATSCHAPPIJ NOURY
& VAN DER LANDE N.V.

entidad holandesa

establecida en 13, Brink, Deventer, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR NUEVOS ESTERES
AROMATICOS"

(Clase Internacional CO7_c)

1.X.73

- 1 -

415282

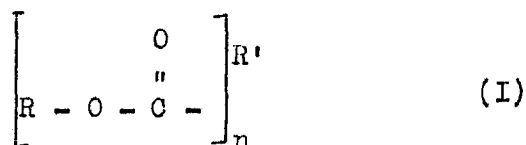
11001



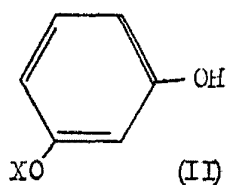
El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de nuevos ésteres aromáticos como estabilizadores frente a la luz ultravioleta para poliolefinas.

5 Es sabido que el polietileno, el polipropileno y los copolímeros de etileno con alquenos superiores tales como propeno o buteno, o con acetato de vinilo pueden experimentar degradación bajo la influencia de luz ultravioleta; esta degradación adopta la forma de deterioro de las propiedades mecánicas del (co) polímero.

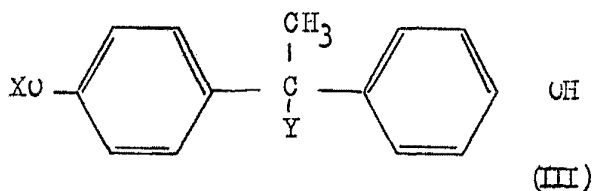
10 Se ha encontrado ahora que esta degradación del (co)polímero especialmente de polietileno, puede ser reducida o evitada incorporando en el (co)polímero una cantidad estabilizadora de uno o más compuestos que tienen la fórmula general



en la que R representa uno cualquiera de los grupos



y





en que X es un grupo alcoholo, un grupo alcanilo o un grupo alcocarbonil-metilo que tiene 6 a 20 átomos de carbono e Y representa un grupo alcoholo que tiene 1-5 átomos de carbono, siendo \underline{n} 1 ó 2 y, cuando \underline{n} es = 1, R' es un grupo fenilo no sustituido, o un grupo fenilo sustituido que tiene un sustituyente seleccionado de grupos alcoholo que tienen 1 - 6 átomos de carbono, grupos alcoxi que tienen 1 - 4 átomos de carbono, un grupo hidroxil, un grupo nitro y un átomo de halógeno y, cuando \underline{n} = 2, R' es fenileno.

Ejemplos de compuestos de acuerdo con el invento se enumeran más abajo y se hace referencia de ellos por los números dados:

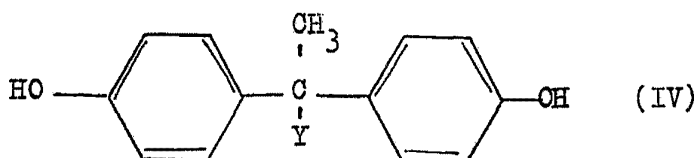
- (1) benzoato de 3-octiloxifenilo
- 15 (2) 2-(4-octiloxifenil)-2-(4-saliciloiloxifenil)propano
- (3) 2-(4-octiloxifenil)-(4-benzoiloxifenil)propano
- (4) 2-(4-octiloxifenil)-2- \int 4-(3-isopropilbenzoiloxi)fenil \int -propano
- (5) 2-(4-octiloxifenil)-2- \int 4-(4-clorobenzoiloxi)fenil \int -propano
- 20 (6) 4-clorobenzoato de 3-octiloxifenilo
- (7) tereftalato de bis(3-octiloxifenilo)
- (8) benzoato de 3-(lauriloxicarbonilmetoxi)fenilo
- (9) 2-metoxibenzoato de 3-octiloxifenilo
- 25 (10) benzoato de 3-estearoiloxifenilo

415282

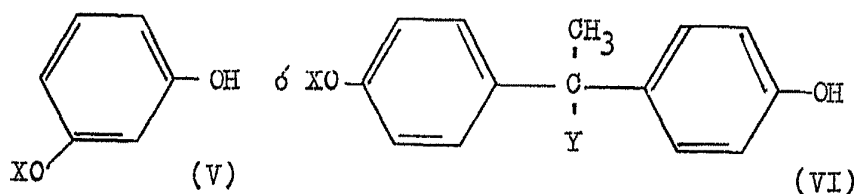


- (11) benzoato de 3-lauriloxifenilo
(12) benzoato de 3-esteariloxifenilo
(13) benzoato de 3-lauroiloxifenilo
(14) 2-(4-octiloxifenil)-2- ζ 4-(4-ter-butylbenzoiloxi)
5 fenil ζ -propano
(15) 2-(4-octiloxifenil)-2- ζ 4-(4-nitrobenzoiloxi)-fenil ζ -
-propano
(16) 2-metil-4-(4-octiloxifenil)-4-(4-benzoiloxifenil)
-pentano
10 (17) tereftalato de bis ζ 4-(alfa-(4-octiloxifenil)isopropil)
fenilo ζ .
(18) benzoato de 3-(esteariloxicarbonilmetoxi)fenilo.

Los compuestos de acuerdo con el invento se pueden
obtener haciendo reaccionar resorcina o un compuesto que
15 tiene la fórmula general:



en la que Y tiene el significado anterior, con un haloge-
nuro de alcoholo, un cloruro de ácido carboxílico o un és-
ter alcohílico de ácido cloroacético, preferiblemente en un
disolvente orgánico adecuado, formándose un monoéter o
20 monoéster que tiene la fórmula general



en la que X e Y tienen los significados anteriormente definidos.

Como reaccionante de partida puede utilizarse, por ejemplo, resorcina, bisfenil-A o 2-metil-4,4-bis(4-hidroxifenil)pentano. Como agentes alcohilantes o acilantes pueden utilizarse, por ejemplo, bromuro de octilo, bromuro de laurilo, bromuro de estearilo, cloruro de octilo, cloruro de laurilo, cloruro de lauroilo, cloruro de nonanoilo, cloruro de estearoilo, éster laurílico de ácido cloroacético o éster estearílico de ácido cloroacético. Como disolventes pueden utilizarse dioxano, etilenglicolmonometiléter, etilenglicoldimetiléter, dietiléter, benceno, cloroformo, tetracloruro de carbono, acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, metanol o etanol.

Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo bajo la influencia de un compuesto alcalino, tal como hidróxido potásico, hidróxido sódico, carbonato sódico, carbonato potásico, dicarbonato sódico, dicarbonato potásico, piridina o trietilamina.

La reacción puede activarse, por ejemplo, con KI . Con

415282



materias primas o productos que sean sensibles a la oxidación, la reacción puede llevarse a cabo ventajosamente bajo nitrógeno.

Los compuestos de la fórmula general V o VI en los que
5 X es un grupo alcohilo de 6 a 20 átomos de carbono, pueden obtenerse también hidrolizando el éster de fórmula I, preferiblemente en condiciones de reacción alcalina. El éster de fórmula I puede prepararse según el método descrito en
10 la presente solicitud o según el modo de reacción alternativo, a saber, por esterificación de la resorcina de partida o de un compuesto con la fórmula general IV y por conversión subsiguiente del producto intermedio resultante en el alcoholéter deseado con la fórmula general I.

Los productos finales de la fórmula general I pueden
15 obtenerse a partir de los compuestos con la fórmula general V o VI por esterificación con un ácido carboxílico aromático, un cloruro de ácido carboxílico aromático, un ácido dicarboxílico aromático o un cloruro de ácido dicarboxílico aromático, tal como ácido benzoico, ácido o-metoxibenzoico,
20 ácido p-ter-butilbenzoico, ácido m-ixopropilbenzoico, ácido p-clorobenzoico, ácido salicílico, ácido p-nitrobenzoico, ácido tereftálico, ácido isoftálico o los cloruros de ácido derivados de estos ácidos. Estos cloruros de ácido pueden
25 obtenerse de manera conocida haciendo reaccionar los ácidos correspondientes con agentes clorantes, tales como POCl_3

415282



11 OCT. 1971

PCl_3 o SOCl_2 .

La esterificación puede llevarse a cabo en agua añadiendo el cloruro de ácido (di) carboxílico aromático, si se desea, disuelto en un disolvente orgánico tal como dioxano, etilenglicol-dimetiléter, heptano, hexano, benceno, tolueno, tetracloruro de carbono, etc, a un compuesto de la fórmula general V o VI en agua o viceversa. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo en presencia de un compuesto alcalino soluble en agua, tal como hidróxido sódico hidróxido potásico, hidróxido amónico, carbonato sódico, carbonato potásico, bicarbonato sódico o una amina miscible con agua. Puede estar presente un compuesto tensioactivo y/o una sal de amonio cuaternario para mejorar la velocidad de reacción.

La esterificación se puede llevar a cabo también en un disolvente orgánico. En este caso, el ácido (di) carboxílico aromático o el cloruro de ácido (di) carboxílico aromático es hecho reaccionar tal como está o en un disolvente orgánico, estando el compuesto de la fórmula general V o VI en el mismo disolvente, por ejemplo. Se pueden utilizar en calidad de disolventes benceno, cloroformo, tetracloruro de carbono, dietiléter, etilenglicoldimetiléter, dioxano o piridina. Preferiblemente, la reacción tiene lugar bajo la influencia de un reactivo alcalino tal como sodio metálico, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio,

415282

71 OCT. 1971



carbonato de potasio, piridina o trietilamina. La reacción se puede llevar a cabo bajo nitrógeno, si se desea.

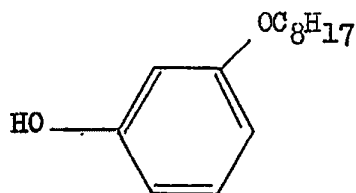
Los ejemplos que siguen ilustran el invento. Cuando en estos ejemplos se hace referencia a bandas de absorción de infrarrojos características, éstas están determinadas en micras.

5

10

15

Ejemplo I: 11,0 g de resorcina y 19,3 g de bromuro de octilo fueron disueltos en 100 ml de etanol hirviendo. Se añadió a esta solución una solución de 5,6 g de hidróxido de potasio en 100 ml de etanol. Después de un periodo de reflujo de 4 horas, el alcohol fue separado por destilación, el residuo fue recogido en benceno y fue lavado con agua. Después que el disolvente hubo sido separado por destilación, se obtuvieron 12,2 g de 3-octiloxifenol, que tenía la fórmula



20

Rendimiento: 55%; $n_D^{20} = 1,5030$

Absorción de IR característica OH str. 2,90.

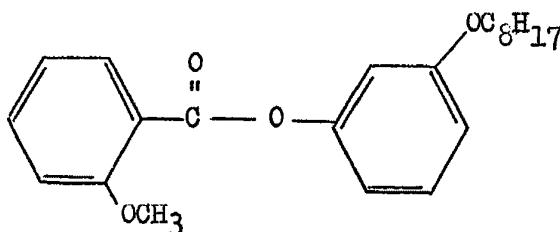
25

4,44 g de 3-octiloxifenol, obtenido tal como se describe anteriormente, 4,25 g de cloruro de 5-metoxibenzoilo y 2,37 g de piridina fueron calentados a reflujo en 50 ml de benceno anhidro durante 2 horas. Después



de lavar sucesivamente con ácido clorhídrico diluido, con agua, con solución diluida de sosa cáustica y con agua hasta neutralidad, el disolvente fue separado por destilación.

- 5 Se obtuvieron 6,8 g de 2-metoxibenzoato de 3-octiloxifenilo, que tenía la fórmula:



Rendimiento: 95%

$$n_D^{20} = 1,5343$$

Absorción de IR característica C=O str. 5,77

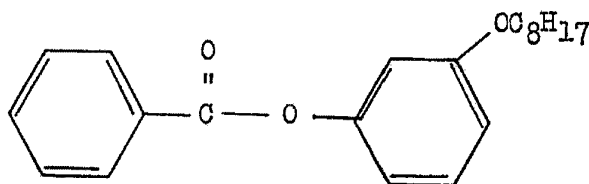
- 10 Ejemplo II: Se disolvieron 495,0 g de resorcina, 144,8 g de bromuro de octilo y 51,8 g de carbonato de potasio anhidro en 750 ml de etilenglicoldimetiléter. Después de un periodo de reflujo de 16 horas bajo nitrógeno se filtró por succión la mezcla de reacción. Se evaporó el disolvente desde el producto filtrado y se liberó el resi-
- 15 duo del exceso de resorcina por lavado con agua, produciendo 133,0 g (80%) de m-octiloxifenol en forma de un líquido amarillo.

- 20 Se disolvieron 22,2 g de m-octiloxifenol, obtenido como se ha descrito anteriormente, y 14,4 g de cloruro de

415282



benzoilo en 100 ml de benceno seco. En un periodo de 1
hora se suministraron a la temperatura ambiente 15,1 g
de una solución al 33% de hidróxido de sodio en agua.
Después de agitar la mezcla de reacción durante otra hora
5 se separó la capa de agua y se lavó la solución de benceno
hasta neutralidad, dejándola secar sobre sulfato de mag-
nesio. Después de que se hubo separado por destilación el
disolvente, permanecieron 27,0 g de un material ligeramente
amarillo que se solidificaba en el almacenamiento, con la
10 fórmula



15 Rendimiento 83%
P. de f. 32-34°C.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en
Holanda el 27 de Enero de 1970, bajo el Núm. 7001087,
se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente
20 Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

25 Los puntos de invención propia y nueva que se pre-

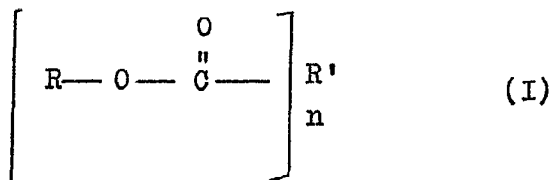
1.X.73

415282

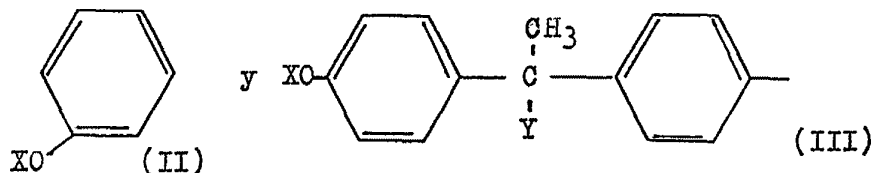


sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Un procedimiento para preparar nuevos ésteres aromáticos de la fórmula general



10 en que R representa uno cualquiera de los grupos:



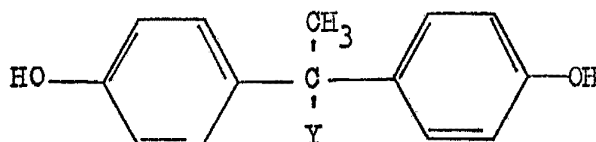
15 en que X es un grupo alcoholo, un grupo alcanilo o un grupo alcoxycarbonilmentilo que tiene 6-20 átomos de carbono e Y representa un grupo alcoholo que tiene 1-5 átomos de carbono, siendo \underline{n} 1 ó 2 y, cuando $\underline{n} = 1$, R' es un grupo fenilo no sustituido, o un grupo fenilo sustituido que tiene un sustituyente seleccionado de grupos
20 alcoholo que tienen 1-6 átomos de carbono, grupos alcoxi que tienen 1-4 átomos de carbono, un grupo hidroxilo, un grupo nitro y un átomo de halógeno y, cuando $n = 2$, R' es fenileno que comprende hacer reaccionar resorcina o un
25 compuesto que tiene la fórmula general:

Handwritten signature or initials.

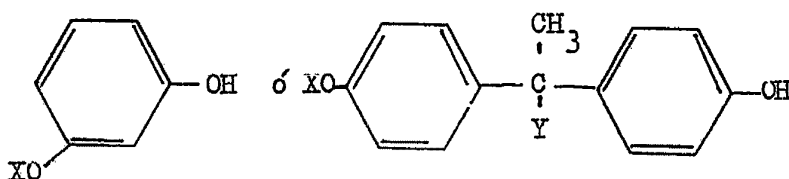
415282



11 Oct. 1973



en que Y tiene el significado arriba definido, con un halogenuro de alcoholo, un cloruro de ácido carboxílico o un éster alcohólico de ácido cloroacético en un disolvente orgánico, y hacer reaccionar el compuesto resultante que tiene la fórmula general:



en que X tiene el significado arriba definido, con un ácido monocarboxílico o dicarboxílico aromático o con un cloruro de ácido monocarboxílico o dicarboxílico aromático.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la primera etapa de reacción se lleva a cabo en presencia de un compuesto alcalino.

3ª.- Un procedimiento para preparar nuevos ésteres aromáticos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

1.X.73

415282



Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

14 Jul. 1973

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por medio

Arta

pe
I.X.73-AVS.