

431066

16 OCT. 1974

P.- 58.813

7569-SP

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.²: C08K; C07C

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 1144 East Market Street, Akron, Ohio,
Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION AN-
TIOXIDANTE"

(Clase Internacional C07k, C10m)

8.10.74

- 1 -

Este invento se relaciona con antioxidantes de hidroquinona alquilatada, y con un proceso para su preparación. Más particularmente, el invento se relaciona con antioxidantes preparados haciendo reaccionar hidroquinona con una olefina que contiene 8 ó 9 átomos de carbono y polímeros estabilizados con ellos.

La hidroquinona alquilatada es bien conocida en el arte anterior. Por ejemplo, se ha usado comercialmente la 2,5-diamilhidroquinona. El arte anterior también revela la hidroquinona monoocilatada en la patente checoslovaca Núm. 111.292. Es deseable que se encuentren mejoradas versiones de hidroquinonas alquilatadas.

Es un objeto del presente invento proporcionar mejorados antioxidantes de hidroquinona alquilatada. También es un objeto del presente invento proporcionar un proceso para preparar mejorados antioxidantes de hidroquinona alquilatada. Otro objeto es proporcionar polímeros estabilizados con mejorados antioxidantes de hidroquinona. Otros objetos quedarán aparente a medida que prosiga la descripción.

Los objetos del presente invento se logran haciendo reaccionar hidroquinona con una mono-olefina que tiene 8 a 9 átomos de carbono. La razón de carga molar de olefina a hidroquinona es entre aproximadamente 1:1 a 10:1. Cuando la olefina contiene 8 átomos de carbono, preferi-

blemente la razón molar de olefina a hidroquinona es entre 1:1 a 5:1, y aún más preferiblemente entre 1:1 a 3:1. Lo más preferible es entre 1,5:1 a 3:1. Cuando la olefina contiene 9 átomos de carbono, preferiblemente la razón está entre 1:1 y 6:1, y lo más preferible es 2:1 a 5:1. Los productos resultantes pueden usarse como antioxidantes para polímeros oxidables. Como se demostrará subsiguientemente aquí, su actividad antioxidante es superior a las hidroquinona alquiladas del arte anterior.

Las condiciones de la reacción usadas para preparar estos compuestos no son críticas a su actividad como antioxidantes. Uno sólo necesita hacer reaccionar la hidroquinona y las olefinas particulares usando las razones molares expuestas. Por ejemplo, los productos de la reacción de hidroquinona alquilada pueden prepararse a temperaturas de entre la temperatura ambiente y el punto de ebullición de la olefina, siendo un rango conveniente de temperatura 65°C. a 125°C. La reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador Friedel-Crafts. Las reacciones del tipo Friedel-Crafts incluyen muchas clases de reacciones tales como alquilaciones, polimerizaciones y acilaciones catalizadas por haluros ácidos del tipo de ácido Lawis o ácidos protónicos. Los catalizadores Friedel-Crafts y las reacciones están

discutidos en el volumen 1 de Friedel- Crafts and
"elated Reactions, editado por George A. Olah, 1963,
Interscience Publications, páginas 25-91, y en
Encyclopedia of Chemistry, 3a edición, Van Nostraand
5 Reinhold Company, páginas 470-471. Estos catalizadores
son ilustrados por haluros metálicos, cloruro de alu-
minio, bromuro de aluminio, yoduro de aluminio, cloru-
ro férrico, cloruro de cinc, cloruro de zirconio, fluo-
ruros de boro (tales como trifluoruro de boro y sus
10 complejos), ácidos tales como ácido sulfúrico, ácido
sulfúricos aromáticos, ácido fosfórico y fluoruro
de hidrógeno. Algunos catalizadores sólidos tales como
ácido fosfórico sostenido, alúmina sílica y resinas de
intercambio de cationes también quedan incluidos. Los
15 rangos de nivel del catalizador preferiblemente oscilan
entre 4 gramos y 60 gramos por mol de hidroquinona. Lo
más preferible el nivel está entre 10 gramos y 40 gra-
mos de catalizador por mol de hidroquinona. Los sol-
ventes no son normalmente necesarios puesto que el
20 exceso de olefina puede actuar como solvente para la
reacción. Cuando se usan solventes, sin embargo, puede
usarse cualquier solvente orgánico inerte tal como
benceno, tolueno o xileno.

El orden de adición de los reactantes y cataliza-
25 dores no es crítico tampoco al comportamiento del an-
tioxidante de los productos. La olefina, por ejemplo

puede agregarse directamente al catalizador y la hidroquinona (y solvente, si se usa algún solvente) todos de una sola vez o puede agregarse la olefina lentamente durante un periodo de tiempo. Es normalmente conveniente agregar la olefina, el catalizador y la hidroquinona al reactor y luego calentarlos a la temperatura deseada.

La hidroquinona y las olefinas son bien conocidas en el arte. Los siguientes compuestos ilustran, pero no limitan a las olefinas que puedan usarse en la práctica del presente invento.

- 1-octano
- 2-octano
- 2-metil-1-hepteno
- 15 2,4-dimetil-1-hexeno
- 2,4,4-trimetil-1-pentano
- 1-noneno
- 2-noneno
- 3-noneno
- 20 2-metil-1-octeno
- 2,4-dimetil-1-hepteno
- 2,4-dimetil-2-hepteno
- 2,4-dimetil-3-hepteno
- 2,4,4-trimetil-1-hexeno
- 25 2,5,5-trimetil-1-hexeno

4,6-dimetil-1-hepteno

2,4-dimetil-4-hepteno

5 Puede usarse cualquier forma isomérica de los octenos y nonenos, v.gr., normales, secundarios, o terciarios, de cadena recta o ramificada.

Los Ejemplos 1 y 2 ilustran, pero no se intenta que limiten la preparación de antioxidantes del presente invento.

10 La mezcla de isómeros de noneno usados en el Ejemplo 2 tenía la siguiente composición.

<u>Componente</u>	<u>Porcentaje</u>
Hexeno	0,21
Noneno	93,2
Dodeceno	6,3

15 El noneno, 2,4-dimetil-1-hepteno, comprendía 55,2 por ciento de la composición total.

Ejemplo 1

20 Se combinaron hidroquinona (220 gramos), ácido sulfónico de tolueno (24 gramos), tolueno(100 mililitros) y 2,4,4-trimetil-1-penteno(537 gramos) en un envase de reacción equipado con un termómetro, agitador y condensador de agua. Se calentó la combinación lentamente a reflujo (120°C) y se hizo reaccionar por 6 horas. Se neutralizó el producto de la reacción con 26
25 gramos de carbonato de sodio en solución acuosa. Se de-

cantó el líquido del producto y se lavó con agua el producto. Se añadieron (2 gramos) de carbonato de sodio y se despojó el producto de la reacción a una temperatura de olla de 122° C. a 30 milímetros de mercurio. El residuo pesaba 578 gramos.

Ejemplo 2

Se combinaron hidroquinona (55 gramos), ácido sulfónico de tolueno (13 gramos), y 245 gramos de una mezcla de isómeros de noneno en un envase de reacción equipado con un termómetro, agitador y condensador de agua. Se calentó la combinación a 100°C. y se hizo reaccionar por cuatro horas. Después se enfrió la combinación por debajo de 60° C. y se neutralizó con 13 gramos de carbonato de sodio y 2 gramos de ditionita de sodio en 200 mililitros de agua caliente. Se decantó el sistema y se lavó con agua. Se añadieron (2 gramos) de carbonato de sodio y se despojaron los contenidos del reactor a una temperatura de olla de 155° C. a 19 milímetros de mercurio. El residuo pesaba 188 gramos.

Análisis del Producto del Ejemplo 2

Hidrocarburo sin reaccionar	4,1%
Hidroquinona monoalquílica desconocida	,5
2-(1,3-dimetil-1-propilbutil)hidroquinona	1,0
2-(1,1,3-trimetil hexil)hidroquinona	12,9
2-(1,3-dimetil-1-propilbutil)5-(1,1,3-trimetil hexil)hidroquinona	6,6

2,5-di(1,1,3-trimetilhexil)hidroquinona	40,2
hidroquinona dialquílica desconocida	34,7

Los polímeros que pueden ser protegidos convenientemente por los compuestos descritos aquí son polímeros oxidables vulcanizados y sin vulcanizar susceptibles de degradación de oxígeno, tales como goma natural, balatá, gutapercha y polímeros sintéticos oxidables que incluyen los que contienen doble enlaces de carbono a carbono, tales como los polímeros de dienos gomosos, tanto conjugados o no conjugados. Ejemplos representativos de los polímeros sintéticos usados en la práctica de este invento son policloropreno; homopolímeros de 1,3-dieno conjugado tales como isopreno y butadieno, y en particular, poliisoprenos y polibutadienos que tienen esencialmente todas sus unidades repetidas combinadas en una estructura cis-1,4; copolímeros de 1,3-dieno conjugado tales como isopreno y butadieno hasta con 50 por ciento por peso de por lo menos un monómero copolimerizable incluyendo los monómeros etilénicamente insaturados tales como estireno y acrilonitrilo; goma butílica, que es un producto de polimerización de una mayor proporción de una monoolefina y una menor proporción de una multiolefina tal como butadieno o isopreno; poliuretanos que contienen doble enlaces de carbono a carbono; y polímeros y copolímeros de

monoolefinas que contienen poca o ninguna insaturación, tal como polietileno, polipropileno, copolímeros de etilén propileno y terpolímeros de etileno, propileno y un dieno no conjugado tal como dicitropentadieno, 5 1,4-hexadieno, norborneno de etilideno y norborneno de metileno.

Los antioxidantes fenólicos de este invento pueden ser usados con o sin otros estabilizadores, agentes vulcanizadores, aceleradores u otros ingredientes de 10 composición. Para estabilizar efectivamente polímeros, se añaden pequeñas proporciones de uno o más de los antioxidantes fenólicos de acuerdo con este invento al polímero en una cantidad antioxidante de costumbre que puede 15 variar algo dependiendo del tipo y requisito de los polímeros a producir. Los compuestos de este invento son útiles en proteger polímeros en cualquier forma, por ejemplo, forma de polímero en látex, polímero no vulcanizado y polímero vulcanizado.

El método de adición del antioxidante al polímero 20 no es crítico. Puede añadirse por cualquier medio convencional, tal como añadiendo a un látex de polímero, fresamiento en un molino abierto o mezclando internamente. Cuando se emplean los estabilizadores de este invento para estabilizar las gomas de cis-1,4-poliisopreno ó cis-1,4-polibutadieno que se describen arriba, 25

un método conveniente de incorporación consiste en
agregar los estabilizadores al solvente orgánico inerte
en que estos polímeros son preparados normalmente
después que se complete esencialmente la polimerización
5 de los monómeros.

Normalmente pueden usarse entre aproximadamente
0,001 parte a aproximadamente 5,0 partes del antioxidante
por peso basado en el peso del polímero, aunque la
cantidad precisa de estos estabilizadores efectivos
10 que ha de emplearse dependerá en algo de la naturaleza
del polímero y la severidad de las condiciones de deterio-
rio a las cuales ha de estar expuesto el polímero.
En los polímeros insaturados tales como los hechos de
dienos conjugados, v.gr., polímeros gomosos de butadie-
15 no/estireno, la cantidad de antioxidante necesaria es
mayor que la requerida por los polímeros saturados tales
como el polietileno. Se ha encontrado que una cantidad
efectiva de antioxidante del estabilizador explicado
en polímeros generalmente oscilará entre aproximadamente
20 0,05 parte y aproximadamente 5,0 partes por peso o más
basado en 100 partes por peso del polímero, aunque co-
múnmente se prefiere usar entre aproximadamente 0,5
partes y aproximadamente 2,0 partes por peso basado en
100 partes por peso del polímero en la mayoría de los
25 casos donde se están estabilizando polímeros de dienos

conjugados.

Tanto las mezclas de reacción de hidroquinona octi-
latadas como nonilatadas de acuerdo con el presente in-
vento, se han ensayado en copolímeros de butadieno/esti-
5 reno, goma natural, copolímeros de butadieno/acrilonitri-
lo, cis-1,4-poliisopreno y cis-1,4 polibutadieno. En ca-
da ambiente polimérico han ofrecido una efectiva protec-
ción antioxidante. Algunos de los resultados se describen
como sigue.

10 A un cemento de polibutadieno (configuración cis-1,4
en exceso de 85 por ciento) se añadió un ácido de resina
para acortar el polímero. Luego se añadieron cantidades
variables de antioxidante fenólico. Se hicieron medicio-
nes Olsen Flow sobre el polímero acabado a 90°C.

15

Muestra	Antioxidante	Partes (1)	Flujo original (2)	Tiempo de envejecimiento (3)
1	2,6-butil diterc.-p-cresol	1,0	62	47
2	2,6-butil diterc.-p-cresol	0,5	69	27
3	2,6-butil diterc.-p-cresol	0,25	59	25
4	Producto del Ejemplo 2	1,0	62	375
5	Producto del Ejemplo 2	0,5	66	310
6	Producto del Ejemplo 2	0,25	70	165

(1) Partes por peso de antioxidante por 100 partes por peso de goma.

(2) Valor original de Olsen Flow (unidades de viscosidad) antes de envejecer a 90°C.

(3) Horas a 90°C. para que el Olsen Flow aumente 125 unidades por encima del valor original.

A todos los niveles el producto del Ejemplo 2 protegía al polímero por un periodo de tiempo mucho mayor que el 2,6-butil diterciario-p-cresol.

5 Se estabilizó un cemento de cis-1,4 poliisopreno (en exceso de 90 por ciento de configuración cis-1,4) con varios niveles del producto del Ejemplo 2. Se midió el efecto de la concentración con y sin 1,0 parte de tetraetilpentamina (TEPA) añadida (por 100 partes por peso de goma) haciendo mediciones de absorción de oxígeno a
10 90°C. sobre el polímero de composición.

8.10.74

Muestra Partes del Producto del Ejemplo 2 Horas a 1,0% de Absorción de Oxígeno
a 90°C

		<u>Sin TEPA</u>	<u>Con TEPA</u>
7	0,2	182	302
8	0,4	249	290
9	0,6	185	271
10	0,8	172	260
11	1,0	171	243
12	1,5	65	183
13	2,0	81	146

1 14 1

Como se ilustra antes, la hidroquinona monilatada también era efectiva en cis-1,4 poliisopreno.

5 Se estabilizó SBR con 1,0 parte por 100 partes de SBR de los productos de los Ejemplos 1 y 2 así como hidroquinona 2,5 amílica dterciaria (un estabilizador comercial). Una hidroquinona monoocilatada también se usó al nivel 1,0 parte. Los datos de absorción de oxígeno obtenidos sobre la goma compuesta aparecen debajo.

10

8.10.74

<u>Muestra</u>	<u>Antioxidante</u>	<u>Horas a 1,0% absorción de Oxígeno a 100°C.</u>
14	Ejemplo 1	273
15	Ejemplo 2	306
16	hidroquinona 2,5-amílica diterc.	32
17	Ejemplo 1	371
18	hidroquinona 2-octílica terc.	315

Los datos anteriores indican la efectividad de los antioxidantes del presente invento en aun otro medio polimérico. Una comparación de las Muestras 17 y 18 revela que la mezcla compleja del Ejemplo 1 obtenida
5 haciendo reaccionar la mezclade una hidroquinona y octeno era superior a la hidroquinona mono octilatada del Ejemplo 18 (no incluido dentro del alcance del presente invento). Se ha determinado que la octilatación de hidroquinona con 2,4,4-trimetil-1-penteno resulta en la
10 formación de algunos grupos butilo de manera que las mezclas de hidroquinona alquilatada incluía compuestos butilatados, así como octilatados. Aunque los compuestos que se cree sean componentes de la mezcla fueron ensayados solos y en combinación, ninguno era tan efectivo
15 como la mezcla compleja. Aunque se notó cierto sinergismo entre la hidroquinona mono- y di- butilatada, no se notó ninguno entre la hidroquinona mono- y di- octilatada. El primer sinergismo no era de un nivel suficiente para explicar los altos resultados obtenidos con el
20 producto de la reacción octilatada.

Los productos de la reacción del presente invento pueden alquilatarse aún más con otros compuestos olefínicos. Por ejemplo, se han hexilatado y estirenatados los productos del invento del solicitante. Aunque tal
25 otra alquilatación no aumentaba la actividad antioxidan-

te de los compuestos, si aumentaba su peso molecular promedio. Tal aumento en el peso molecular habría de esperarse que reduzca su volatilidad y, así, mejoraría su persistencia bajo condiciones envejecidas ca-
5 lientes. Cuando se aumentan las razones de olefina (octeno o noneno) hidroquinona, naturalmente se reducen los chances de más alquilatación.

Se comparó el producto del Ejemplo 1 con 2,6
-butilditerciario-p-cresol en un alto cis polibutadie-
10 no tanto al nivel de 0,5 parte como 1,0 parte. En ambos niveles, o aun envejeciendo, el producto del Ejemplo 1 era muy superior. La condición del polímero estabilizado con el producto del Ejemplo 1 era mejor des-
pués de 192 horas de envejecimiento que la condición
15 del polímero que contiene el 2,6-butil diterciario-p-cresol después de 48 horas de envejecimiento.

Cualquiera de las formas isoméricas de las ole-
finas C_8 y C_9 descritas y enlistadas anteriormente aquí
y cualesquiera mezclas de éstas pueden sustituirse por
20 el octeno y nonenos usados en los Ejemplos 1 y 2 respectivamente para producir composiciones antioxidantes que a su vez podrían sustituirse en cualquiera de los ambientes poliméricos descritos aquí, para la composición antioxidante verdaderamente ensayada, para pro-
25 porcionar una efectiva estabilización.

Todos los polímeros estabilizados con las composiciones antioxidantes del presente invento retienen sus utilidades del arte anterior.

5 Mientras se han mostrado ciertas modalidades y detalles representativos con el propósito de ilustrar el invento, se entenderá que pueden hacerse varios cambios y modificaciones dentro del invento sin apartarse de su espíritu o alcance.

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 7 de Noviembre de 1973, bajo el Núm. 413.478, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

15 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan 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:

20 1ª.- Un procedimiento para preparar una composi-

ción antioxidante caracterizado por hacer reaccionar hidroquinona y una olefina que tiene 8 ó 9 átomos de carbono, siendo la razón molar de la olefina a la hidroquinona de 1:1 a 10:1.

5 2ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª en el cual la olefina contiene 8 átomos de carbono y la razón molar de la olefina a la hidroquinona es de 1:1 a 5:1.

10 3ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª, en el cual la razón molar de olefina a hidroquinona es de 1:1 a 3:1.

15 4ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el cual la olefina contiene 9 átomos de carbono, y la razón molar de la olefina a la hidroquinona es de 1:1 a 6:1.

5ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4ª, en el cual la razón molar de olefina a hidroquinona es de 2:1 a 5:1.

20 6ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3ª, en el cual la olefina es 2,4,4-trimetil-1-penteno.

7ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5ª, en el cual la olefina es 2,4-dimetil-1-hepteno.

25 8ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por incorporar la composición

antioxidante en un polímero oxidable.

5 9ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 8ª, en el cual la composición antioxidante
está presente a un nivel de entre, ,05 parte y 5,0
partes por peso de composición antioxidante por 100
partes por peso de polímero.

10ª.- Un procedimiento para preparar una compo-
sición antioxidante.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede y con los fin-es que se han especificado.

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

Madrid, 16 OCT. 1974
P.A. Roberto de Elizaburu
Por Poder.