

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

⑩ ES	⑪ NUMERO	⑩ A 1
	⑪ 456.964	
	⑫ FECHA DE PRESENTACION	
	⑫ 17-3-1977	

PATENTE DE INVENCION

P.- 65.498  
0802/I  
P.68839-X-67

⑤① PRIORIDADES:		
⑤① NUMERO	⑤② FECHA	⑤③ PAIS
2334592	17-3-76	U.R.S.S.
④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑥① CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑥② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
④④ TITULO DE LA INVENCION		
"UN METODO DE PURIFICAR UN ALCCHILFENOL"		
⑦① SOLICITANTE (S)		
STERLITAMAKKY OPYTNO-PROMYSHLENNY NESTREKHINICHESKY ZAVOD y NOVOKUIBYSHEVSKY FILIAL GIPROKAUCHUKA		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Sterlitamak, 10, Bashkirskaaya ASSR, y ulitsa Safrasiyana, 10, Novokuibyshevsk, Kuibyshevskaya oblast, ambos en Unión de Repúblicas Socialistas Soviéticas		
⑦② INVENTOR (ES)		
Valentina Jurieyna Borgardt, Jury Ivanovich Volodin, Zoya Stepanovna Shalimova, Boris Izrailevich Pantukh, Sofya Alexandrovna Egoricheva, Grigory Iosifovich Rutman y Jury Ivanovich Michurov		
⑦③ TITULAR (ES)		
⑦④ REPRESENTANTE		
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		

1                   La presente invención se refiere a la produc-  
ción de estabilizantes de fenol, y más en particular a  
un método para purificar alcoholfenoles.

5                   El 4-metil-2,6-di-terc-butilfenol es repre-  
sentativo de los estabilizantes de fenol; es un estabi-  
lizante de color claro, que no colorea al material que  
se esté protegiendo, y que no es tóxico.

10                  El 4-metil-2,6-di-terc-butilfenol se usa co-  
mo estabilizante de cauchos sintéticos, polietileno, -  
fibras químicas, así como aditivo antioxidante en acei-  
tes, combustibles y otros productos de petróleo.

                  El 4-metil-2,6-di-terc-butilfenol también ha  
lla aplicación en la industria de alimentos, para esta-  
bilizar aceites animales sólidos, y en medicina.

15                  Otro representante de los estabilizadores de  
fenol es el bis(5-metil-3-terc-butil-2-hidroxifenol) -  
-metano.

20                  Entre los métodos conocidos para purificar -  
alcoholfenoles se incluyen la cristalización de los al-  
coholfenoles a partir de un disolvente adecuado, y el  
lavado de los cristales resultantes con este disolven-  
to.

25                  Se conoce en la técnica un método para puri-  
ficar alcoholfenoles, por ejemplo 4-metil-2,6-di-terc  
-butifenol, por cristalización con glicoles.

                  Este método es desventajoso, ya que la cris-  
talización transcurre lentamente y no se puede alcan-  
zar la pureza requerida.

30                  Se conoce igualmente en la técnica un método  
para purificar alcoholfenoles, por ejemplo 4-metil-2,6

1 -di-terc-butilfenol, cristalizándolo en alcohol isopro-  
pílico diluido y lavando los cristales resultantes con  
dicho disolvente. Como resultado se obtiene un produc-  
to amarillo con punto de fusión de 64-67°C.

5 La desventaja del método consiste en que in-  
cluso una cristalización repetida no asegura la pureza  
requerida para el producto; además, se necesita para la  
cristalización una cantidad considerable de un disol-  
vente.

10 La cristalización de alcohilfenoles, en par-  
ticular 4-metil-2,6-di-terc-butilfenol, en una mezcla  
de acetona: agua, da un producto puro con punto de fu-  
sión de 69,5-71,0°C.

15 La desventaja de este método consiste en que  
se requiere una cantidad considerable del disolvente -  
para lavar, y hay pérdidas del producto final.

La cristalización de 4-metil-2,6-di-terc-bu-  
tilfenol a partir de alcohol metílico da un producto -  
puro con punto de fusión de 69,5-70,0°C.

20 El método es desventajoso, ya que la crista-  
lización está acompañada por pérdidas del producto fi-  
nal, tan altas como hasta 15% en peso.

Todos los métodos conocidos para purificar -  
alcohilfenoles son periódicos.

25 Un objeto de la presente invención es propor-  
cionar un método continuo para purificar alcohilfeno-  
les de impurezas, que mejorará la calidad del producto  
y reducirá sus pérdidas.

30 Dicho objeto se consigue en un método para -  
purificar alcohilfenoles de impurezas, por cristaliza-

1 ción y lavado de los cristales con un disolvente iner-  
te para el alcoholfenol; estribando el método según la  
invención en que la cristalización de los alcoholfeno-  
5 les se efectúa continuamente a una velocidad de alimen-  
tación de solución de alcoholfenol de 0,12 a 0,31 hr<sup>-1</sup>,  
y el lavado de los cristales resultantes se efectúa en  
una capa formada por dichos cristales, y que desciende  
a velocidad de 0,1 a 1,0 hr<sup>-1</sup>, con un disolvente que -  
asciende a velocidad de 0,09 a 0,35 hr<sup>-1</sup>.

10 Como disolvente se puede hacer uso de alco-  
hol etílico, alcohol metílico, alcohol isopropílico, -  
acetona, gasolina, y cualquier otro disolvente adecua-  
do que disuelva al alcoholfenol y a las impurezas con-  
tenidas en él, y que sea inerte para el alcoholfenol.

15 La presente invención hace posible efectuar  
el procedimiento continuamente, y obtener alcoholfeno-  
les con alto grado de pureza. El contenido del produc-  
to es de 99,99 a 100% en peso; el rendimiento es alto  
debido a las mínimas pérdidas del producto. El consumo  
20 de disolvente se reduce considerablemente. El alcohol-  
fenol, en particular el 4-metil-2,6-di-terc-butilfe- -  
nol, purificado usando el método aquí propuesto, cum-  
ple con todos los requisitos: su punto de fusión es --  
69,5-70°C, su color es blanco, y el contenido de impu-  
25 rezas en él es hasta 0,01% en peso.

El método se efectúa de manera sencilla. La  
cristalización se efectúa en un cristalizador de ac- -  
ción continua provisto de un elemento de lavado en for-  
ma de tubo vertical. El alcoholfenol inicial que con-  
30 tiene impurezas se alimenta continuamente al cristali-

1 zador en forma de solución en alcohol etílico o metíli  
co. El disolvente se elige según la naturaleza del al-  
cohilfenol a purificar. La velocidad de alimentación -  
de solución de alcoholifenol suministrada para cristali  
5 zación es 0,12 a 0,31 hr<sup>-1</sup>. La cristalización se efec-  
túa bajo agitación continua, a una temperatura de +15  
a +20°C. Los cristales formados en el cristalizador pa-  
san continuamente al elemento de lavado, y forman una  
capa sobre la totalidad del volumen del mismo. La capa  
10 de cristales desciende continuamente a velocidad de --  
0,1 a 1,0 hr<sup>-1</sup>. El disolvente asciende en el elemento  
de lavado a velocidad de 0,09 a 0,35 hr<sup>-1</sup>. Así, el la-  
vado se efectúa en una capa de cristales que se mueve  
en dirección vertical.

15 El disolvente disuelve las impurezas presen-  
tes sobre la superficie de los cristales, y tras haber  
pasado por el elemento de lavado en dirección ascenden-  
te, pasa al cristalizador, donde el exceso de disolven-  
te se separa y se puede recircular al procedimiento. -  
20 El lavado y la cristalización del alcoholifenol se efec-  
túan en el mismo disolvente. Los cristales lavados del  
producto pasan continuamente a un tomador de muestras,  
y luego a secado.

25 La velocidad de alimentación de solución de  
alcoholifenol a la cristalización, como se ha dicho an-  
tes, está comprendida entre 0,12 y 0,31 hr<sup>-1</sup>. Aunque -  
el procedimiento de cristalización se puede efectuar a  
menor velocidad de alcoholifenol, es indeseable, ya que  
entonces el tiempo de cristalización aumenta y se alte-  
30 ra el procedimiento.

1 Si el alcoholfenol se alimenta a una veloci--  
dad mayor que la antes especificada, la cristalización  
se hace incompleta, lo que también es indeseable. Así,  
el procedimiento de cristalización se altera si el cau-  
5 dal de alcoholfenol es mayor o menor que los límites an-  
tes citados.

Las velocidades a que se mueve la capa de --  
cristales y de disolvente en el elemento de lavado han  
de estar dentro del intervalo antes especificado. Cuan-  
do la velocidad de la capa de cristales es menor que --  
10  $0,1 \text{ hr}^{-1}$  es difícil mantener la capa en movimiento, y --  
se altera el procedimiento de lavado. Cuando la veloci-  
dad es mayor que  $0,1 \text{ hr}^{-1}$  se hace mayor el riesgo de --  
que las aguas madres entren en el elemento de lavado --  
15 desde el cristalizador, lo que es indeseable, ya que el  
producto que se está purificando queda contaminado.

Si el disolvente se mueve en el elemento de -  
lavado a una velocidad menor que  $0,09 \text{ hr}^{-1}$ , el lavado de  
los cristales es insuficiente, y el producto que se está  
20 purificando queda contaminado.

Si el disolvente se mueve en el elemento de -  
lavado a velocidad por encima de  $0,35 \text{ hr}^{-1}$ , tiene lugar  
una agitación longitudinal de los cristales, turbulen--  
cia de los mismos, y arrastre por el disolvente al cris-  
talizador; como resultado, la capa requerida de crista-  
25 les en el elemento de lavado se altera.

La relación entre la altura de la capa móvil  
de cristales y su diámetro puede ser diferente, pero es  
deseable que no sea menor que 3.

30 Como se ve por la descripción detallada, la in

1           vención se puede realizar fácilmente en la industria. -

          La presente invención tiene valor comercial,  
ya que el disolvente se consume en cantidades menores -  
que en los métodos conocidos, mientras que el rendimien-  
5           to y pureza del producto son más altos.

          Para mejor comprensión de la presente inven-  
ción se dan a continuación los ejemplos siguientes, a -  
modo de ilustración.

10

Ejemplo 1

15

          Un cristalizador que tiene una capacidad de -  
1.600 ml, provisto de agitador, elemento de lavado y to-  
mador de muestras, se llena preliminarmente con aguas -  
madres de 4-metil-2,6-di-terc-butilfenol, en alcohol --  
etílico saturado a +15°C.

          Un alcoholifenol de la siguiente composición -  
se alimenta al cristalizador, a velocidad de 0,12 hr<sup>-1</sup>,  
bajo agitación continua:

20

4-metil-2,6-di-terc-butilfenol	90% en peso
monoalcoholifenol	3% en peso
2,6-di-terc-butilfenol	3% en peso
2,4,6-tri-terc-butilfenol	4% en peso

25

          El alcoholifenol se alimenta como solución al  
50% en alcohol etílico. La cristalización se realiza a  
+15°C. Los cristales de 4-metil-2,6-di-terc-butilfenol  
formados en el cristalizador descienden como capa a tra-  
vés de un elemento de lavado vertical, de 30 mm de diá-  
metro y 300 mm de altura, a velocidad de 0,38 hr<sup>-1</sup>. El  
alcohol etílico se mueve en el elemento de lavado a ve-  
30           locidad de 0,14 hr<sup>-1</sup>, en contracorriente. El disolven---

1 te, que asciende a través del elemento de lavado, lava  
 las impurezas restantes de la superficie de los cristales,  
 las disuelve y pasa al cristizador, donde se separa el  
 5 para el exceso de disolvente. Los cristales lavados de  
 4-metil-2,6-di-terc-butilfenol, procedentes del elemento  
 de lavado, se suministran continuamente al tomador  
 de muestras, y desde allí al secado. Tras 50 horas de  
 funcionamiento se obtienen 4.000 g de 4-metil-2,6-di-  
 -terc-butilfenol, con un punto de fusión de 69,5-70°C  
 10 (69,0-70,0°C según se señala en la bibliografía). La  
 composición del producto cristalino es:

4-metil-2,6-di-terc-butilfenol	99,99% en peso
monoalcoholfenol	0,01% en peso

15

Los cristales obtenidos son blancos.

### Ejemplo 2

20 Bajo las condiciones descritas en el ejemplo  
 1, una solución al 50% de alcoholfenol en alcohol metílico,  
 de la siguiente composición, se alimenta al cristizador  
 a velocidad de  $0,12 \text{ hr}^{-1}$ :

4-metil-2,6-di-terc-butilfenol	94% en peso
2,6-di-terc-butilfenol	3% en peso
2,4,6-tri-terc-butilfenol	3% en peso

25

El alcohol metílico se mueve a velocidad de  $0,14 \text{ hr}^{-1}$   
 en contracorriente con los cristales de 4-metil-2,6-di-terc-  
 butilfenol, que se mueven como capa a una velocidad de  $0,4 \text{ hr}^{-1}$ ,  
 30 en el elemento de lavado vertical.

1 Los cristales de 4-metil-2,6-di-terc-butilfe  
 2 nol se retiran continuamente a través del tomador de -  
 3 muestras. Tras 50 horas de funcionamiento se obtienen  
 4.200 g de 4-metil-2,6-di-terc-butilfenol, con un pun-  
 5 to de fusión de 69,5-70,0°C. La composición del produc  
 to cristalino es:

4-metil-2,6-di-terc-butil-	
fenol	99,99% en peso
2,6-di-terc-butilfenol	0,01% en peso

10 Los cristales obtenidos son blancos.

### Ejemplo 3

15 Bajo las condiciones descritas en el ejemplo  
 1, una solución al 50% de alcoholifenol en alcohol etí-  
 lico, de la siguiente composición, se alimenta al cris-  
 talizador a velocidad de 0,31 hr<sup>-1</sup>:

4-metil-2,6-di-terc-butilfenol	94% en peso
2,6-di-terc-butilfenol	3% en peso
2,4,6-tri-terc-butilfenol	3% en peso

20 El alcohol etílico se mueve a velocidad de -  
 0,35 hr<sup>-1</sup> en contracorriente con los cristales de 4-me-  
 til-2,6-di-terc-butilfenol, que se mueven a velocidad  
 de 1,0 hr<sup>-1</sup>, en el lavador vertical. Los cristales de  
 4-metil-2,6-di-terc-butilfenol se retiran continuamen-  
 25 te a través del tomador de muestras. Tras 50 horas de  
 funcionamiento se obtienen 10.500 g de 4-metil-2,6-di-  
 -terc-butilfenol, con un punto de fusión de 69,5-  
 -70,0°C. La composición del producto cristalino es:

4-metil-2,6-di-terc-butil-	
fenol	99,99% en peso

1                            2,6-di-terc-butilfenol                    0,01% en peso  
 Los cristales obtenidos son blancos.

Ejemplo 4

5                            Bajo las condiciones descritas en el ejemplo 1, una solución al 50% de alcoholifenol en alcohol etílico, de la siguiente composición, se alimenta a velocidad de  $0,23 \text{ hr}^{-1}$  al cristalizador:

10                            4-metil-2,6-di-terc-butilfenol            94% en peso  
                               2,6-di-terc-butilfenol                    3% en peso  
                               2,4,6-tri-terc-butilfenol                3% en peso

15                            El alcohol etílico se mueve a velocidad de  $0,13 \text{ hr}^{-1}$ , en contracorriente con los cristales de 4-metil-2,6-di-terc-butilfenol, que se mueven como capa a una velocidad de  $0,13 \text{ hr}^{-1}$ , en el elemento de lavado vertical. Tras 50 horas de funcionamiento se obtienen 7.900 g de 4-metil-2,6-di-terc-butilfenol, con un punto de fusión de  $69,5-70,0^{\circ}\text{C}$ . La composición del producto cristalino es:

20                            4-metil-2,6-di-terc-butil-  
                               fenol    99,99% en peso  
                               2,6-di-terc-butilfenol                    0,01% en peso

Los cristales obtenidos son blancos.

25                            Ejemplo 5

                              Bajo las condiciones descritas en el ejemplo 1, una solución al 30% de alcoholifenol en gasolina, de la siguiente composición, se alimenta a una velocidad de  $0,12 \text{ hr}^{-1}$  al cristalizador:

30

1	bis-(5-metil-3-terc-butil-2	
	-hidroxifenil)-metano	98% en peso
	2-terc-butil-4-metilfenol	1% en peso
	2,6-di-terc-butil-4-metilfe	
5	nol	1% en peso

La cristalización se efectúa a  $+20^{\circ}\text{C}$  con agitación. Los cristales de bis-(5-metil-3-terc-butil-2 - -hidroxifenil)metano formados en el cristalizador se mueven como capa a velocidad de  $0,24 \text{ hr}^{-1}$ , en el elemento de lavado vertical, en el que la gasolina se mueve en contracorriente a velocidad de  $0,09 \text{ hr}^{-1}$ . Los cristales lavados de bis-(5-metil-3-terc-butil-2-hidroxifenil)-metano se suministran continuamente al tomador de muestras, y de allí al secado. Tras 20 horas de funcionamiento se obtienen 1.000 g de bis-(5-metil-3 - -terc-butil-2-hidroxifenil)-metano, con un punto de fusión de  $129,8-130,0^{\circ}\text{C}$ . No se han hallado impurezas en el producto por análisis cromatográfico.

#### 20 Ejemplo 6

Bajo las condiciones descritas en el ejemplo 1, una solución al 50% de alcohilfenol en alcohol etílico, de la siguiente composición, se alimenta a velocidad de  $0,12 \text{ hr}^{-1}$  al cristalizador:

25	2,6-di-terc-butilfenol	98,7% en peso
	2,4-di-terc-butilfenol	0,55% en peso
	2,4,6-tri-terc-butilfenol	0,44% en peso
	orto-terc-butilfenol	0,31% en peso

El alcohol etílico se mueve a velocidad de  $0,14 \text{ hr}^{-1}$  en contracorriente con los cristales de - -

1 2,6-d-terc-butilfenol, que se mueven como capa a velo-  
cidad de  $0,4 \text{ hr}^{-1}$ , en el elemento de lavado vertical.  
Los cristales de 2,6-di-terc-butilfenol se retiran --  
continua- mente por el tomador de muestras. Tras 50 ho-  
5 ras de funcionamiento se obtienen 4.100 g de 2,6-di -  
-terc-butilfenol, con un punto de fusión de  $35,3-36^{\circ}\text{C}$   
(el punto de fusión, tal como se presenta en la biblio-  
grafía, es de  $35,0-36,0^{\circ}\text{C}$ ). No se han hallado impure-  
zas en el producto, por análisis cromatográfico.

#### 10 Ejemplo 7

Bajo las condiciones descritas en el ejemplo  
1, una solución al 50% de alcoholifenol en alcohol etí-  
lico, de la siguiente composición, se alimenta a velo-  
15 cidad de  $0,12 \text{ hr}^{-1}$  al cristalizador:

2,4,6-tributilfenol	97,0% en peso
2,6-di-terc-butilfenol	2,0% en peso
2,4-di-terc-butilfenol	1,0% en peso

20 El alcohol etílico se mueve a una velocidad  
de  $0,14 \text{ hr}^{-1}$ , en contracorriente con los cristales de  
2,4,6-tri-terc-butilfenol, que se mueven como capa a -  
una velocidad de  $0,38 \text{ hr}^{-1}$ , en el elemento de lavado -  
vertical. Los cristales de 2,4,6-tri-terc-butilfenol -  
25 se retiran continuamente por el tomador de muestras. -  
Tras 50 horas de funcionamiento se obtienen 4.300 g de  
2,4,6-tri-terc-butilfenol, con un punto de fusión de -  
130-131,0°C (el punto de fusión, según se presenta en  
30 la bibliografía, es 130-131°C). No se han hallado impu-

1 rezas cromatográficamente en el producto.

### REIVINDICACIONES

5

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:

10

15

20

1ª.- Un método de purificar un alcoholifenol de impurezas contenidas en él, por cristalización y lavado de los cristales resultantes con un disolvente -- inerte para el alcoholifenol, caracterizado porque la -- cristalización del alcoholifenol se efectúa continuamente, alimentándose el alcoholifenol a una velocidad comprendida entre 0,12 y 0,31 hr<sup>-1</sup>, y efectuándose el lavado de los cristales en una capa formada por dichos -- cristales, y que desciende a velocidad de 0,1 a 1,0 -- hr<sup>-1</sup>; efectuándose el lavado con un disolvente que se -- mueve en contracorriente a velocidad de 0,09 a 0,35 -- hr<sup>-1</sup>.

25

2ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se usa alcohol etílico como disolvente de lavado.

3ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se usa alcohol metílico como disolvente de lavado.

4ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se usa gasolina como disolvente de lavado.

30

5ª.- Método según las reivindicaciones 1ª-4ª,

caracterizado porque la relación entre la altura de la capa móvil de cristales, y su diámetro, no es menor -- que 3.

6ª.- Un método de purificar un alcoholfenol.

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

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

Madrid, 25. MAY 1977

P.A.

Fernando de Elizaburu  
Por Poder.

F C M