

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		464.004	
		10-11-1977	

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO		

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	

54 TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO PARA LA PURIFICACION DE 4-METIL-2,6-DI-TERC.BUTILFENOL"

71 SOLICITANTE (S)
1) STERLITAMAKY OPYTNO-PROMYSHLENNY NEFTEKHIMICHESKY ZAVOD y 2) NOVOKUIBYSHEVSKY FILIAL GIPROKAUCHUKA

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
1) Sterlitamak, 10, Bashkirskaya ASSR, U.R.S.S. y 2) ulitsa Safrasiana, 10, Kuibyshevskaya oblast, Novokuibyshevsk, U.R.S.S.

72 INVENTOR (ES)
NINA VASILIEVNA ZAKHAROVA, ALEXANDR GRIGORIEVICH LIKONOVICH, GRIGORY IOSIFOVICH RUTMAN, ZOYA STEPANOVNA SHALIMOVA, VLADIMIR ROMANOVICH DOLIDZE, VALENTINA JURIEVNA BORGARDT y JURY IVANOVICH MICHUROV

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-67.351)

jga. Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y el contenido de la Memoria adjunta.

UNE A-4 MOD. 3126

UTILICISE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

5 JUL. 1978

POOR QUALITY

La presente invención se refiere a la preparación de alcohilfenoles y, más específicamente, a un método para purificación de 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol.

El 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol es conocido en la técnica bajo diferentes denominaciones comerciales tales como ionol, parabar, kerabite, topanol O, agydol-1, etc.

Este producto está relacionado con los agentes estabilizadores a la luz y presenta una ventaja que reside en el hecho de que el mismo no colorea el material que se estabiliza; es también atóxico y no perjudicial para los seres humanos. El 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol es útil como agente estabilizador para caucho sintético, polietileno, fibras químicas, así como también lo es como aditivo antioxidante para aceites, combustibles y otros productos de petróleo. Además, se utiliza también en la industria alimentaria como agente estabilizador para grasas animales sólidas y en medicina.

Debido al hecho de que este producto se utiliza extensamente, por ejemplo en medicina, se imponen siempre requerimientos estrictos en cuanto a su pureza.

Se conocen en la técnica diversos métodos para la purificación del 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol que dependen del método de preparación del mismo.

Comercialmente, el 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol se prepara por alcohilación de para-cresol. El producto preparado por este procedimiento contiene 20 a 50% en peso de impurezas: 2-etil-4,6-di-terc.butilfenol, 2,4-dimetil-6-terc.butilfenol, 2,5-dimetil-4-terc.butilfenol, 2,6-dimetil-4-terc.butilfenol, 3-metil-4,6-di-terc.butilfenol,

1.12.77

POOR  
QUALITY

3-metil-6-terc.butilfenol, 4-metil-2-terc.butilfenol, 3-metil-6-terc.butilfenol, 4-metil-2-terc.butilfenol. Se conoce un método para purificar el 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol de dichas impurezas por vía de cristalización del mismo a partir de una solución acuosa de acetona o por cristalización en dos etapas a partir de una mezcla de agua e isopropanol.

Se conoce otro método para la preparación de 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol, desarrollado y puesto a punto comercialmente en la Unión Soviética, que consiste en la ortoalcohilación de fenol con aminometilación subsiguiente e hidrogenolisis de la N,N-di-metil-3,5-di-terc.butil-4-hidroxibencilamina. El producto preparado por este método es sustancialmente más puro. La cantidad total de contaminantes en el producto destilado constituye de 2 a 5% en peso. Como impurezas, el 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol así preparado contiene 2,6-di-terc.butilfenol, 2,4,6-tri-terc.butilfenol y 2,6-di-terc.butil-4-metil-ciclohexanona.

El uso de isopropanol acuoso para la separación de dichas impurezas del 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol es ineficaz, dado que durante la cristalización la mezcla llega a estratificarse y todas las impurezas están contenidas todavía en el producto. El punto de fusión del producto así recuperado es 67-68,5°C en lugar de 69,5-70°C, como debería ser:

Se conoce en la técnica un método para purificación del 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol preparado por hidrogenolisis de N,N-dimetil-3,5-di-terc.butil-4-hidroxibencilamina por vía de cristalización del mismo en metanol anhidro a la relación en peso de 4-metil-2,6-di-terc.butil

fenol a metanol igual a 1:1,5 y a una temperatura comprendida dentro del intervalo que va desde  $-6$  a  $-8^{\circ}\text{C}$ . El 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol resultante tiene el punto de fusión de  $69,5-70^{\circ}\text{C}$ .

5 Este método de la técnica anterior tiene una desventaja, que reside en grandes pérdidas del producto deseado en la cristalización, las cuales representan hasta 14-15% en peso.

10 La presente invención está orientada a la creación de un método mejorado para purificación de 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol por la vía de cristalización del mismo en metanol, método que puede conducir a pérdidas reducidas del producto deseado.

15 La presente invención hace que sea posible preparar 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol con un contenido del compuesto principal de hasta 99,95% en peso y con el punto de fusión de  $69,9-70^{\circ}\text{C}$ .

20 Las pérdidas del producto deseado se reducen sustancialmente hasta una cantidad comprendida dentro del intervalo que va de 6 a 10% en peso.

25 Como se ha mencionado anteriormente en esta memoria, de acuerdo con la presente invención la cristalización del 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol se lleva a cabo en metanol que contiene 3 a 10% en peso de agua. Cuando está presente agua en una cantidad inferior al límite inferior arriba mencionado, las pérdidas del producto deseado se hacen mayores, mientras que con un contenido de agua por encima del límite superior se observa la estratificación de la mezcla y todas las impurezas permanecen en el producto.  
30

1.12.77

De acuerdo con la presente invención, la cristalización debe conducirse a una temperatura comprendida dentro del intervalo de 0 a 5°C.

5 A una temperatura de cristalización inferior a 0°C se reduce la solubilidad de las impurezas, lo que da como resultado una mayor contaminación del producto deseado. A una temperatura de cristalización superior a +5°C, las pérdidas del producto deseado se hacen mayores debido a una mayor solubilidad del mismo en el disolvente.

10 De acuerdo con la presente invención, como se ha mencionado anteriormente en esta memoria, la relación en peso de 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol a la solución acuosa de metanol debe ser igual a 1:1-1:4. La cantidad de metanol acuoso tomada para la cristalización por debajo de 1 parte  
15 en peso da como resultado unas características peores del procedimiento de cristalización, por lo que el producto no corresponde al grado de pureza requerido.

20 La cantidad de metanol acuoso tomada para la cristalización por encima de 4 partes en peso da como resultado mayores pérdidas del producto deseado.

Por esta razón, la purificación del 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol en condiciones diferentes a las prescritas de acuerdo con la presente invención no proporciona el efecto deseado.

25 El método de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo prácticamente en cristalizadores provistos de un agitador de hélice y un sistema de enfriamiento. El 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol que contiene las impurezas siguientes: 2,6-di-terc.butilfenol, 2,4,6-tri-terc.butilfenol  
30 y 2,6-di-terc.butil-4-metilciclohexanona se pone en un cris

talizador y se vierte en metanol que contiene 3 a 10% en peso de agua. La mezcla se calienta a la temperatura de 60°C con agitación hasta disolución completa del producto y las impurezas en el disolvente. Después de ello, la solución se enfría lentamente a una temperatura comprendida dentro del intervalo de 0 a 5°C. Los cristales precipitados de 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol se separan por filtración y se lavan con el disolvente enfriado a una temperatura comprendida dentro del intervalo de 0 a 5°C. Para el lavado del 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol se toma aproximadamente un 40% en peso de disolvente referido a la cantidad total del mismo empleada para la cristalización del 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol. Después del lavado, los cristales de 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol se secan, y se determinan entonces su pureza y su punto de fusión.

Para una comprensión mejor de la presente invención, se dan a continuación algunos ejemplos específicos que ilustran la purificación del 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol preparado por ortoalcohilación de fenol con aminometilación subsiguiente e hidrogenólisis de la N,N-dimetil-3,5-di-terc.butil-4-hidroxibencilamina.

#### Ejemplo 1

En un matraz de fondo redondo provisto de agitador, condensador de reflujo y termómetro, se cargan 100 g de un producto que tiene la composición siguiente, en % en peso:

4-metil-2,6-di-terc.butilfenol	94
2,6-di-terc.butilfenol	3
2,4,6-tri-terc.butilfenol	2
2,6-di-terc.butil-4-metil-ciclohexanona	1

y 100 g de metanol que contiene 3% en peso de agua. La mezcla se calienta a la temperatura de 60°C para disolver el producto y las impurezas, después de lo cual la solución se enfría lentamente a la temperatura de 45°C. Los cristales precipitados de 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol se separan por filtración y se lavan con 40 ml de metanol enfriado a la temperatura de 0°C y que contiene 3% en peso de agua. Después de secar, se obtienen 84,6 g de 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol que funde a la temperatura de 70,0°C y que tiene la composición siguiente, en % en peso:

4-metil-2,6-di-terc.butilfenol	99,95
2,6-di-terc.butilfenol	0,04
2,4,6-tri-terc.butilfenol	0,01

Las pérdidas del producto en la cristalización son iguales al 10% en peso.

#### Ejemplo 2

En las condiciones descritas en el Ejemplo 1 anterior, se cargan 100 g del producto que tiene la misma composición que en el Ejemplo 1 y 100 g de metanol que contiene 8% en peso de agua. La mezcla se calienta a la temperatura de 60°C para disolver el producto y las impurezas, después de lo cual la solución se enfría lentamente a la temperatura de 0°C. Los cristales precipitados de 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol se separan por filtración y se lavan con 40 ml de metanol enfriado a la temperatura de 0°C y que contiene 8% en peso de agua. Después de secar, se obtienen 85,5 g de 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol con un punto de fusión de 70,0°C que tiene la composición siguiente, en % en peso:

4-metil-2,6-di-terc.butilfenol	99,95
--------------------------------	-------

2,6-di-terc.butilfenol	0,03
2,4,6-tri-terc.butilfenol	0,02.

Las pérdidas del producto en la cristalización son iguales al 9,0% en peso.

5

Ejemplo 3

En las condiciones del Ejemplo 1 anterior, se cargan 100 g del producto que tiene la misma composición que en el Ejemplo 1 anterior y 100 g de metanol que contiene 10% de agua. La mezcla se calienta a la temperatura de 60°C para disolver el producto y las impurezas, y luego se enfría a +5°. Los cristales precipitados de 4-metil-2,6-di-terc-butilfenol se separan por filtración y se lavan con 40 ml de metanol enfriado a la temperatura de 0°C y que contiene 10% en peso de agua. Después de secar, se obtienen 86,9 g de 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol que funde a 69,9°C y que tiene la composición siguiente, en % en peso:

10

15

20

4-metil-2,6-di-terc.butilfenol	99,87
2,6-di-terc.butilfenol	0,08
2,4,6-tri-terc.butilfenol	0,05.

Las pérdidas del producto en la cristalización son iguales al 7,4% en peso.

Ejemplo 4

25

En un cristalizador provisto de un agitador se cargan 1.000 kg de un producto que contiene, en % en peso:

30

4-metil-2,6-di-terc.butilfenol	95
2,6-di-terc.butilfenol	2
2,4,6-tri-terc.butilfenol	2
2,6-di-terc.butil-4-metil-ciclohexanona	1

y 1.000 litros de una solución de metanol que contiene 5%

en peso de agua; la mezcla se calienta luego, con agitación, a la temperatura de 60°C para disolver el 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol y las impurezas. Después de ello, la solución, todavía en agitación, se enfría lentamente a la temperatura de +2°C. Los cristales precipitados de 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol se separan por centrifugación y se lavan con 250 litros de metanol enfriado a la temperatura de 0°C y que contiene 5% en peso de agua. Después de secar, se obtienen 940 kg de 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol que funde a la temperatura de 70°C y que tiene la composición siguiente, en % en peso:

4-metil-2,6-di-terc.butilfenol	99,92
2,6-di-terc.butilfenol	0,06
2,4,6-tri-terc.butilfenol	0,02.

Las pérdidas del producto en la cristalización son iguales a 6,0% en peso.

#### Ejemplo 5

En las condiciones descritas en el Ejemplo 1 anterior, se cargan los productos que tienen la misma composición que en el Ejemplo 1 y 400 g de metanol que contiene 10% en peso de agua.

La mezcla se calienta a la temperatura de 60°C para disolver el producto y las impurezas, y luego se enfría lentamente a +5°C. Los cristales precipitados de 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol se separan por filtración y se lavan con 40 ml de metanol enfriado a la temperatura de 0°C y que contiene 10% en peso de agua. Después de secar, se obtienen 83,0 g de 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol que tiene un punto de fusión de 70°C y cuya composición en % en peso es la siguiente:

4-metil-2,6-di-terc.butilfenol	99,96
2,6-di-terc.butilfenol	0,03
2,4,6-tri-terc.butilfenol	0,01.

5 Las pérdidas del producto en la cristalización son iguales a 11,7% en peso.

10 A fines de comparación con el método de acuerdo con la presente invención, a continuación se da un ejemplo que ilustra la purificación del 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol por un método convencional, a saber, utilizando isopropanol acuoso.

En un matraz de fondo redondo provisto de un condensador de reflujo, agitador y termómetro, se cargan 100 g de un producto que tiene la composición siguiente, en % en peso:

15	4-metil-2,6-di-terc.butilfenol	94
	2,6-di-terc.butilfenol	3
	2,4,6-tri-terc.butilfenol	2
	2,6-di-terc.butil-4-metil-ciclohexanona	1

20 y 100 g de solución acuosa de isopropanol. El matraz se introduce en un baño de agua y la mezcla se calienta a la temperatura de 60°C con agitación para disolver la totalidad de los componentes de la mezcla. Después de ello, la solución se enfría lentamente a la temperatura de +5°C. Los cristales precipitados de 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol se separan por filtración y se lavan con 40 ml de una solución acuosa al 60% de isopropanol enfriada a la temperatura de 0°C. Después de secar, se obtienen 90 g de 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol que funde a 67,3-68,5°C y que tiene la composición siguiente, en % en peso:

30	4-metil-2,6-di-terc.butilfenol	97
----	--------------------------------	----

2,6-di-terc.butilfenol . . . 1,9

2,4,6-tri-terc.butilfenol . . . 1,1.

5

Como se ve en el Ejemplo, la cristalización del 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol a partir de una solución acuosa al 60% de isopropanol da como resultado un producto que tiene sólo un grado de pureza insuficiente y un punto de fusión por debajo del deseado.

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 1ª.- Un método para la purificación de 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol preparado por ortoalcoholilación de fenol con aminometilación subsiguiente e hidrogenolisis de la N,N-dimetil-3,5-diterc.butil-4-hidroxibencilamina por cristalización en metanol, caracterizado por el hecho de que la cristalización se conduce a una temperatura comprendida dentro del intervalo de 0 a +5°C en metanol que contiene 3 a 10% en peso de agua en una relación en peso de 4-metil-2,6-di-terc.butilfenol a dicha solución acuosa de metanol de 1:1 a 1:4.

15 2ª.- "UN METODO PARA LA PURIFICACION DE 4-METIL-2,6-DI-TERC.BUTIL-FENOL".

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

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

25

Madrid, 06.DIC.1977

P.A.

Alberto de Izaburu  
Por Poder

~~1.12.77~~

R.R.R.