



CONCEDIDA

19 ES	21	NUMERO	464276	20 A 1
22	FECHA DE PRESENTACION			
	18 NOV. 1977			

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 26 52 809.6	20 de Noviembre de 1976	República Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 07 C	

64 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SULFURO DE BIS-(3,5-DI-TERC.BUTIL-4-HIDROXI-BENCILO) INCOLORO

71 SOLICITANTE (S)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk República Federal Alemana

72 INVENTOR (ES)

Ernst Roos

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO

**-5 JUL. 1978**  
Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la p.º 8: con descripción y con el Anexo de la Memoria adjunta. UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

En la publicación alemana DAS 1 233 879 se describe un procedimiento para la obtención de sulfuros de bis-(4-hidroxibencilo) sustituidos, que se obtienen por reacción de fenoles 2,6-sustituidos con formaldehído y sulfuro alcalino en presencia de un disolvente alcohólico. El producto de reacción, obtenido según este procedimiento, se tiñe intensamente de amarillo. Este teñido amarillo ya se presenta en la reacción de condensación especialmente cuando esta se realiza durante largo tiempo a temperatura de reflujo del alcohol, y se refuerza aún en la elaboración del producto obtenido, especialmente cuando este proceso se realiza en presencia de aire. Se supone que se forman similares a la quinometida.

Este teñido amarillo del sulfuro de bis-(4-hidroxibencilo) limita considerablemente las posibilidades de empleo de los productos. Por ejemplo, la publicación alemana DAS 1 233 879 describe el empleo de los compuestos como agente protector contra la oxidación para sustancias orgánicas que normalmente están expuestas a una descomposición oxidativa. Esta finalidad de empleo exige, sin embargo, productos que no estén coloreados ni que colorean los productos a proteger.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de sulfuro de bis-(3,5-di-terc.butil-4-hidroxibencilo) incoloro por reacción de 2 moles de 2,6-di-terc.butil-fenol con 2 a 4 moles de formaldehído y 1,05 hasta 1,5 moles de sulfuro sódico en disolventes alcohólicos, caracterizado por que las reacciones se efectúan a temperaturas de 10 hasta 50, preferentemente 20 hasta 40°C, el producto formado se precipita mediante adición de agua, la pulpa de cristal formada se acidifica con ácidos carboxílicos orgánicos hidrosolubles y/o ácidos minerales acuosos hasta como mínimo un pH de 5, preferentemente de 1 hasta 2, se separa por filtración, se lava con agua, donde en caso dado se emplea además

una solución acuosa de ditionita sódica, y se seca en forma conocida.

Como ácidos carboxílicos orgánicos hidrosolubles sean mencionados, como ejemplo, el ácido fórmico o el ácido acético. Como ácidos minerales acuosos se pueden considerar el ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico, como ejemplos. Al acidificar cambia el color de la suspensión inmediatamente de amarillo a incoloro y se mantiene también durante el ulterior proceso de elaboración, también en presencia de aire.

Como disolventes alcohólicos se emplean especialmente los alcoholes hidrosolubles, por ejemplo, los  $C_1$ - $C_4$ -alcoholes, tales como metanol, etanol, propanoles y butanoles.

Para eliminar todos los productos secundarios hidrosolubles se lava el sulfuro formado con agua y, en caso dado, finalmente con solución acuosa diluida de ditionita sódica y se seca bajo las condiciones usuales en la técnica, tal como, por ejemplo, en un armario secador de aire en circulación, un secador basculante, un secador de banda o dispositivos similares, sin que sea necesario excluir el aire. La adición de la ditionita sódica al agua de lavado estabiliza adicionalmente el producto obtenido durante el proceso de secado que, normalmente, se efectúa a temperatura más elevada. La ditionita sódica se puede emplear normalmente en forma de una solución acuosa al 0,5 hasta 10 %, entrando especialmente en consideración una cantidad de un 5 hasta 15 % en peso, referido a los sólidos en la pulpa de cristal.

Mediante la combinación de las etapas de procedimiento mencionadas se obtiene un producto sin colorear en alto rendimiento y pureza.

Los ejemplos a continuación sirven para explicar con más detalle el procedimiento de la presente invención. El ejemplo 1 sirve como comparación y refleja el actual estado de la técnica, habien

empleado las mismas proporciones molares, temperatura de reacción y tiempo de reacción como en el ejemplo 2, donde se especifica el procedimiento de la presente invención.

#### Ejemplo 1

5                    En una atmósfera de nitrógeno se disuelven 206 g (1 mol) de 2,6-di-terc.butil-fenol y 79 g (0,6 moles) de  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  en 900 g de metanol y a 20 hasta 40°C se mezcla con 150 g (1,5 moles) de formaldehído al 30 %. La mezcla de reacción se agita durante 4 horas a 40°C, con lo que se ha formado una pulpa de cristal amarillenta.

10                    Esta se separa por succión después de enfriar a 10°C, se lava bien con agua y se seca en un armario secador de aire en circulación a 60°C.

                    El rendimiento asciende a 212 g = 90,5 % de la teoría de un polvo cristalino fuertemente teñido de amarillo, p.f. 141-142°C que se disuelve en bencina y tolueno con color amarillo.

15                    El mismo resultado se logra si en lugar de  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  se emplea  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  correspondientemente dosificado.

#### Ejemplo 2

20                    En una atmósfera de nitrógeno se disuelven 206 g (1 mol) de 2,6-di-terc.butil-fenol y 79 g (0,6 moles) de  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  en 900 g de metanol y a 20-40°C se mezcla con 150 g (1,5 moles) de formaldehído al 30 %. La mezcla de reacción se agita durante 4 horas a 40°C formándose una pulpa cristalina.

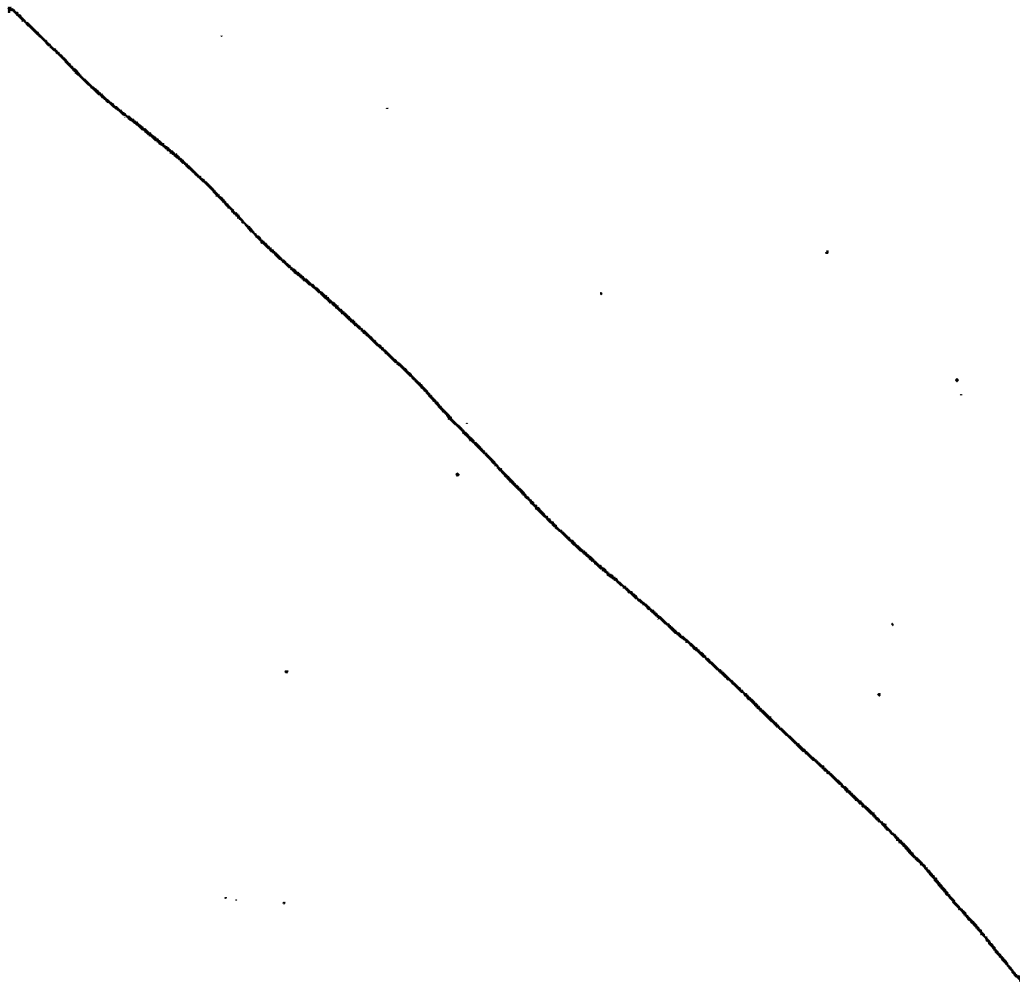
25                    Esta se mezcla con 600 cc de agua, se acidifica con ácido clorhídrico semi-concentrado (200 g) a un pH de 1, con lo que la pulpa se vuelve incolora. Después de enfriar a 10°C se separa la pulpa por succión, se lava bien con agua, al final con una solución de 20 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  en 400 g de agua y se seca en un armario secador con

aire en circulación a 60°C.

El rendimiento asciende a 222 g = 94,5 % de la teoría de un polvo cristalino incoloro, p.f. 144-145°C que disuelve en bencina y tolueno en forma incolora.

5 El mismo resultado se obtiene si en lugar de  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  se emplea  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  correspondientemente dosificado.

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriores son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



Reivindicaciones

1.- Procedimiento para la obtención de sulfuro bis-(3,5-di-terc.butil-4-hidroxibencilo) incoloro, por reacción de 2 moles de 2,6-di-terc.butil-fenol con 2 a 4 moles de formaldehido y 1,05 hasta 1,5 moles de sulfuro sódico en disolventes alcohólicos, caracterizado porque la reacción se efectúa a temperaturas de 10 a 50°C, el producto formado se precipita mediante adición de agua, la pulpa de cristal formada se acidifica con ácidos carboxílicos orgánicos hidrosolubles y/o ácidos minerales acuosos hasta alcanzar como mínimo un pH de 5, se separa por filtración, se lava con agua y se seca en forma conocida.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa a temperaturas de 20 hasta 40°C.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se acidifica con ácidos minerales acuosos hasta un pH de 1 a 2.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el producto formado se lava con solución acuosa de ditionita sódica.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se emplea una solución de ditionita sódica acuosa al 0,5 hasta 10 %.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como disolvente alcohólico se emplea un alcohol

hidrosoluble.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque como alcohol hidrosoluble se emplea un C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcohol.

5 8.- Procedimiento para la obtención de sulfuro bis-(3,5-di-terc.butil-4-hidroxibencilo) incoloro, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

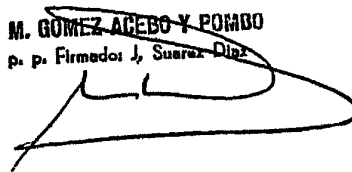
Esta Memoria consta de 6 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

18 NOV. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO  
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz



10

109