

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	47 9875	20 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION	24 ABR. 1978	

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

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
912.171	5 de junio de 1.978	EE.UU. de A.

CADUCADA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C 39/12	

64 TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento para preparar nuevos fenoles polinucleares impedidos.

71 SOLICITANTE (S)
CINCINNATI MILACRON CHEMICALS INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
West Street, Reading, Ohio 45215, EE.UU. de A.

72 INVENTOR (ES)
Kenneth Richard Molt.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar fenoles polinucleares impedidos, de utilidad para estabilizar composiciones orgánicas.

5 Los fenoles alquilados, por ejemplo 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y otros derivados de fenol tal como 2,6-di-
(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)fenol, son bien conocidos en la técnica, especialmente con referencia a la estabilización de polímeros orgánicos, combustibles para motores, lubricantes y otros materiales orgánicos susceptibles normalmente a una
10 deterioración oxidativa, degradación técnica y disgregación inducida por luz ultravioleta. Numerosos materiales orgánicos comerciales (por ejemplo, polímeros orgánicos, aceites, ceras y grasas) experimentan una deterioración durante el procesado y empleo a temperatura elevada y, por tanto, es conveniente
15 proteger a dichos materiales contra dicha deterioración. Uno de los aspectos de dicha protección es la adición de un antioxidante al citado material para protegerlo contra la degradación oxidativa. Hasta el presente, se ha encontrado que los compuestos fenólicos son de un uso deficiente o limitado a la
20 hora de proporcionar un alto nivel de protección antioxidante, en virtud de factores tales como baja volatilidad, impartición de color, bajo orden de actividad, corta duración de actividad y alto coste. Por lo tanto, es altamente deseable resolver dichos defectos.

25 Sorprendente y ventajosamente, los fenoles polinucleares impedidos obtenidos por esta invención imparten a las poliolefinas una superior resistencia a la degradación (por ejemplo, degradación térmica y/u oxidativa), sin añadir significativamente color, si es que lo hace, a la poliolefina. No
30 solo los fenoles polinucleares impedidos de esta invención

imparten ventajosamente una superior resistencia a la degradación en las poliolefinas, sino que también proporcionan una mayor resistencia a la degradación en otros materiales orgánicos sensibles a la oxidación.

5 Constituye un objeto de esta invención proporcionar un procedimiento para preparar un nuevo fenol polinuclear impedido. Otro objeto de esta invención es proporcionar un compuesto antioxidante fenólico polinuclear libre de los defectos de los antioxidantes fenólicos de la técnica anterior. Otro
10 objeto más de esta invención es proporcionar un fenol polinuclear impedido que tiene superiores propiedades estabilizadoras. Otro objeto de esta invención es proporcionar composiciones orgánicas que contienen un fenol polinuclear impedido que imparte, a dichas composiciones, un mayor orden de resistencia a la oxi-
15 dación.

 De acuerdo con esta invención se proporciona un procedimiento para preparar nuevos fenoles polinucleares impedidos que tienen, como núcleo, un anillo aromático monocíclico de 6 átomos de carbono y unidos al mismo (1) en las posiciones
20 2, 4, 6 un grupo 3,5-dihidrocarbilo-4-hidroxibencilo y (2) en las posiciones abiertas restantes de 1 a 2 grupos hidrocarbilo-oxi o éster orgánico. Por otra parte, y de acuerdo con esta invención, se proporcionan composiciones orgánicas que comprenden un material orgánico susceptible normalmente a la deterioración
25 oxidativa y un fenol polinuclear impedido como antes se ha descrito.

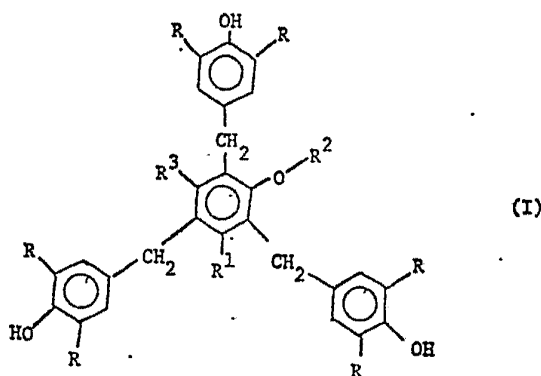
 Se ha descubierto ahora nuevos fenoles polinucleares impedidos que exhiben una superior actividad antioxidante y que están libres de las deficiencias significativas de los
30 antioxidantes fenólicos impedidos de la técnica anterior. Los

nuevos fenoles polinucleares impedidos descubiertos y que exhiben una mayor actividad antioxidante en materiales orgánicos susceptibles normalmente a la deterioración oxidativa, están caracterizados por tener un núcleo de un anillo aromático de 6 átomos de carbono al cual está unido (1) en las posiciones 2,4 y 6, un grupo 3,5-dihidrocarbilo-4-hidroxibencilo y (2) a través del oxígeno de 1 a 2 grupos orgánicos, siendo los restantes grupos unidos a un núcleo hidrógeno o un grupo hidrocarbilo, a condición de que cuando está presente solamente un grupo orgánico unido al núcleo a través de oxígeno, aquel grupo debe ser un radical ácido 3,5-dihidrocarbilo-4-hidroxifenilalcanóico.

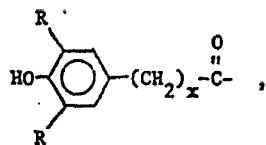
Los nuevos fenoles polinucleares impedidos de esta invención son particularmente útiles como antioxidantes en materiales orgánicos susceptibles normalmente a la deterioración oxidativa.

Según el nuevo procedimiento de esta invención, se obtienen los nuevos fenoles polinucleares impedidos, en alto rendimiento, de acuerdo con la fórmula general (I) mostrada a continuación, utilizándose ácido acético o ácido fórmico.

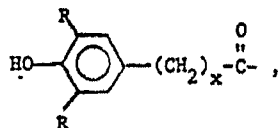
Los fenoles polinucleares impedidos obtenidos según esta invención son en particular compuestos de fórmula general:



en la que R es el mismo o diferente grupo hidrocarbilo C₁ a C₈,
 R¹ es hidrógeno o un grupo metilo, R² es un grupo hidrocarbilo
 C₁ a C₁₈, R⁴-C(=O)- ó



5 R³ es hidrógeno, metilo o R²-O-, R⁴ es hidrocarbilo C₁ a C₁₇
 y X es un entero de 1 a 4, con la condición de que cuando R³
 es hidrógeno o metilo, R² debe ser



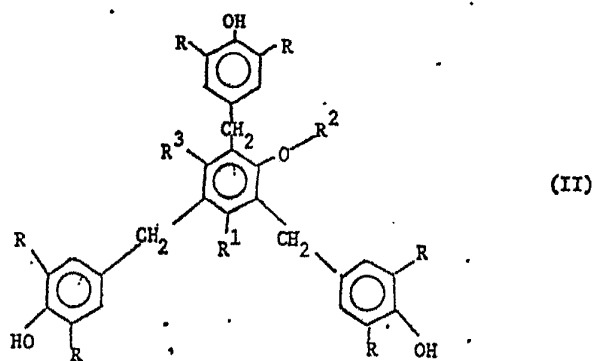
10 Adicionalmente, y de acuerdo con esta invención,
 se proporcionan composiciones orgánicas estabilizadas que com-
 prenden un material orgánico susceptible a la deterioración
 oxidativa y un compuesto fenólico polinuclear impedido de acuer-
 do con la fórmula general anterior. Según un aspecto más parti-
 cular de esta invención, se proporcionan fenoles polinucleares
 impedidos de acuerdo con la fórmula general anterior, en donde
 15 el término grupo hidrocarbilo significa un grupo hidrocarburo
 y, según aspecto todavía más particular, en donde dicho grupo
 hidrocarburo es un grupo hidrocarburo alifático. Las composicio-
 nes orgánicas proporcionadas según este aspecto más particular
 de la invención, son composiciones orgánicas que comprenden un
 20 material orgánico susceptible a la deterioración oxidativa y
 un fenol polinuclear impedido de acuerdo con la fórmula general
 anterior, en donde el término hidrocarburo significa hidrocar-
 buru y, más particularmente, hidrocarburo alifático.

Según modalidades de los fenoles polinucleares

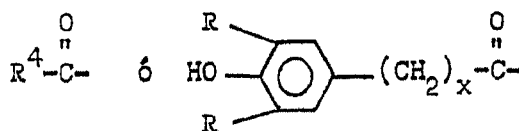
impedidos de acuerdo con esta invención, R en la fórmula general anterior puede ser el mismo o distinto grupo alifático, particularmente el mismo o distinto grupo hidrocarburo alifático, con 1 a 8 átomos de carbono. Dichos grupos alifáticos pueden ser saturados o insaturados y ramificados o sin ramificar. R en la fórmula general anterior para un fenol polinuclear impedido según esta invención, puede ser además el mismo o diferente grupo arilo, aralquilo, alcarilo o cicloalquilo de hasta 8 átomos de carbono. En relación con la fórmula general anterior, se contempla igualmente el que algunos de los grupos R puedan ser acíclicos mientras que otros grupos R puedan ser alicíclicos de naturaleza. De este modo, R puede ser metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, butilo secundario, butilo terciario, pentilo, isopentilo, neopentilo, 1-metilbutilo, 1-etilpropilo, hexilo, isohexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 1-etilbutilo, 3-etilbutilo, octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, 1-metilheptilo, 2-butenilo, 2-pentenilo, 2-propenilo y 2-hexenilo. Adicionalmente, R puede ser fenilo, bencilo, toloilo o ciclohexilo. Es preferible que R sea un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono y más preferiblemente un grupo alquilo con ramificación en el átomo de carbono alfa. De acuerdo con la fórmula general anterior para los fenoles polinucleares impedidos según esta invención, R¹ puede ser hidrógeno o un grupo metilo. Cuando R² es hidrocarbilo C₁ a C₁₈, éste puede ser un radical alifático saturado o insaturado, ramificado o sin ramificar, o bien puede ser un grupo arilo, aralquilo, alcarilo o cicloalquilo. Preferiblemente, R² puede ser un radical alifático insaturado o saturado, ramificado o sin ramificar, tal como, por ejemplo, metilo, etilo, butilo, isobutilo, hexilo, octilo, 2-etilhexilo, decilo, dodecilo, alilo y 2-butenilo. Sin embargo, se prevee que R² pueda ser fenilo, bencilo, 4-metilfenilo o ciclohexilo. R⁴ puede ser un grupo arilo, aralquilo,

alcarilo o cicloalquilo de hasta 17 átomos de carbono o preferiblemente un grupo alquilo saturado o insaturado, ramificado o no ramificado, con 1 a 17 átomos de carbono. De este modo, R⁴ puede ser un grupo fenilo, bencilo, toluilo, ciclohexilo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, butilo secundario, butilo terciario, pentilo, isopentilo, hexilo, isohexilo, octilo, 2-etilhexilo, isooctilo, decilo, dodecilo, heptadecilo, 2-butenilo, alilo ó 2-metilpropenilo. Cuando R, R² o R⁴ son un grupo alquilo insaturado, dicho grupo alquilo contendrá de 1 a 2 enlaces dobles carbono-carbono.

Según una modalidad preferida de esta invención (modalidad I) se proporcionan (1) fenoles polinucleares impedidos según la siguiente fórmula general y (2) composiciones orgánicas estabilizadas que comprenden un material orgánico susceptible a la deterioración oxidativa y un fenol polinuclear impedido según la siguiente fórmula general:

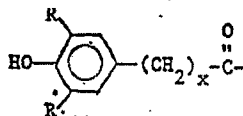


en la que R es el mismo o distinto radical hidrocarburo alifático con 1 a 8 átomos de carbono, R¹ es hidrógeno o un grupo metilo, R² es un radical hidrocarburo alifático con 1 a 18 átomos de carbono ó



R³ es hidrógeno, metilo o R²-O-, R⁴ es un radical hidrocarburo

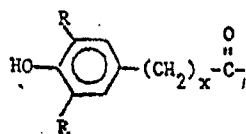
alifático con 1 a 17 átomos de carbono y x es un entero de 1 a 4, con la condición de que cuando R³ es hidrógeno o metilo, R² debe ser



5 Según otra modalidad preferida de esta invención
(modalidad II) se proporcionan fenoles polinucleares impedidos
de acuerdo con la fórmula (II) de la modalidad I y composiciones
orgánicas estabilizadas que comprenden un material orgánico
susceptible a la deterioración oxidativa y un fenol polinuclear
10 impedido según la fórmula (II) de la modalidad I en donde R
es el mismo o distinto radical alquilo ramificado, saturado,
con 3 a 8 átomos de carbono. Según otra modalidad aun más pre-
ferida de esta invención (modalidad III) se proporcionan fenoles
polinucleares impedidos según la fórmula (II) de la modalidad I
15 y composiciones orgánicas estabilizadas que comprenden un mate-
rial orgánico susceptible a la deterioración oxidativa y un
fenol polinuclear impedido según la fórmula (II) de la modali-
dad I en donde R es un radical alquilo que tiene ramificación
en el átomo de carbono alfa y que tiene de 3 a 8 átomos de car-
20 bono.

 Según otras modalidades preferidas de esta inven-
ción, se proporcionan fenoles polinucleares impedidos y compo-
siciones orgánicas que comprenden un material orgánico suscep-
tible a la deterioración oxidativa y un fenol polinuclear impe-
25 dido de acuerdo con la fórmula (II) de la modalidad I ante-
rior, en donde R² es un radical alquilo de 1 a 18 átomos de car-
bono (modalidad IV), en donde R³ es R²-O- y R² es un radical

alquilo de 1 a 18 átomos de carbono (modalidad V), en donde R³ es hidrógeno y R² es



5 (modalidad VI), en donde R³ es metilo (modalidad VII), en donde R⁴ es un radical alquilo de 1 a 17 átomos de carbono (modalidad VIII) y en donde el material orgánico susceptible a la deterioración oxidativa es una poliolefina normalmente sólida (modalidad IX) más particularmente polietileno (modalidad X) o polipropileno (modalidad XI).

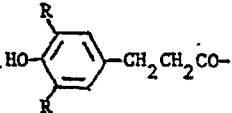
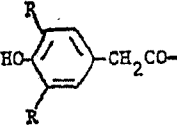
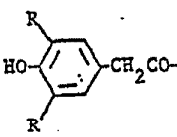
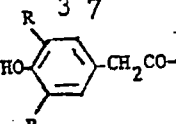
10 Los fenoles polinucleares impedidos obtenidos según esta invención y que corresponden a la fórmula general I incluyen, pero no de forma limitativa, los compuestos en donde:

<u>R</u>	<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>
t-butilo	H	CH ₃ CO-	CH ₃ COO-
15 3-metilo, 5-t-butilo	H	CH ₃ CO-	CH ₃ COO-
t-butilo	H	CH ₃ -	CH ₃ O-
t-butilo	H	C ₇ H ₁₅ CO-	C ₇ H ₁₅ COO-
t-butilo	H	C ₈ H ₁₇ -	C ₈ H ₁₇ O-

20 t-butilo	H		*		*
t-butilo	H		*	H	
t-butilo	H		*	H	

5

10

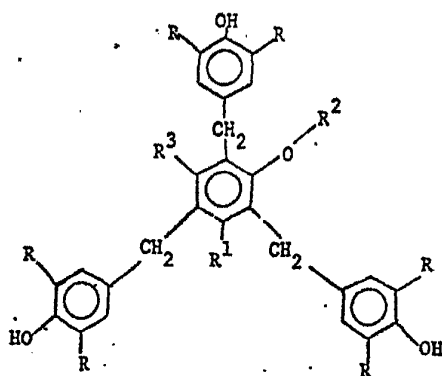
<u>R</u>	<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>
t-butilo	CH ₃		CH ₃
hexilo	H	CH ₃ CO-	CH ₃ COO-
isopropilo	H	C ₁₂ H ₂₅ -	C ₅ H ₁₁ COO-
isohexilo	H		C ₃ H ₇ COO-
t-butilo	H		C ₈ H ₁₇ O-
alilo	H	CH ₃ CO-	CH ₃ COO-
neopentilo	CH ₃	neopentilo	CH ₃ O-
isopropenilo	H	C ₃ H ₇ CO-	C ₃ H ₇ COO-
t-butilo	H		CH ₃
t-butilo	H	C ₁₇ H ₃₅ CO-	C ₁₇ H ₃₅ COO-

* R es terc-butilo; ** R es metilo.

En la técnica se conoce ya una variedad de materiales orgánicos como susceptibles a la deterioración oxidativa, especialmente bajo condiciones de elevadas temperaturas,

tales como las encontradas durante el procesado y/o empleo de tales materiales. Materiales orgánicos susceptibles a la deterioración oxidativa incluyen, pero no de forma limitativa, aceites hidrocarbonados, grasas hidrocarbonadas, ceras, grasas y aceites animales, grasas y aceites vegetales, cauchos naturales y sintéticos y polímeros sintéticos tales como poliolefinas, poliamidas, poliestireno, poliésteres, cloruro de polivinilo y poliuretanos.

De este modo, y en relación con las composiciones orgánicas que comprenden (1) un material orgánico susceptible a la deterioración oxidativa y (2) un fenol polinuclear impedido de acuerdo con la fórmula:



(III)

en donde R, R¹, R² y R³ se definen como anteriormente, la presente invención puede ponerse en práctica cuando el material orgánico susceptible a la deterioración oxidativa es un aceite o grasa hidrocarbonada (modalidad XII), una grasa o aceite animal (modalidad XIII), una grasa o aceite vegetal (modalidad XIV), un caucho sintético o natural (modalidad XV), una poliamida (modalidad XVI), poliestireno (modalidad XVII), un poliéster (modalidad XVIII), preferiblemente un copolímero de acrilonitrilo/butadieno/estireno (modalidad XIX), todavía más pre-

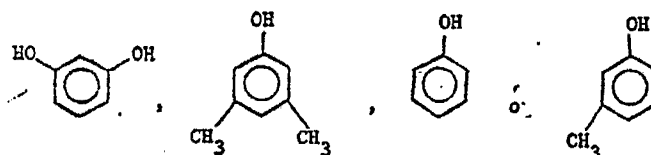
preferiblemente cloruro de polivinilo (modalidad XX) o aún más preferiblemente una poliolefina, más especialmente polietileno o polipropileno (modalidad XXI).

5 Preferiblemente, las composiciones orgánicas según esta invención comprenden (1) un polímero orgánico susceptible a la deterioración oxidativa, más preferiblemente, una poliolefina susceptible a la deterioración oxidativa, y (2) un fenol polinuclear impedido según la fórmula (III). Como poliolefinas utilizables en la práctica de esta invención, pueden citarse
10 los homopolímeros y copolímeros de etileno, buteno-1, propileno, penteno-1, hexeno-1, 3-metil-buteno-1, 4-metil-penteno-1 y 4-metil-hexeno-1. Igualmente, pueden usarse según esta invención mezclas de tales poliolefinas. Entre otros polímeros que pueden utilizarse en la práctica de esta invención, se encuentran los homopolímeros y copolímeros de monómeros tales
15 como cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, cloruro de vinilideno, benzoato de vinilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, estireno, divinilbenceno, alfa-metilestireno, butadieno, isopreno, acrilonitrilo, acrilamida y metacrilamida. También pueden utilizarse los polímeros clorados tales como poliestireno clorado y polietileno clorado.

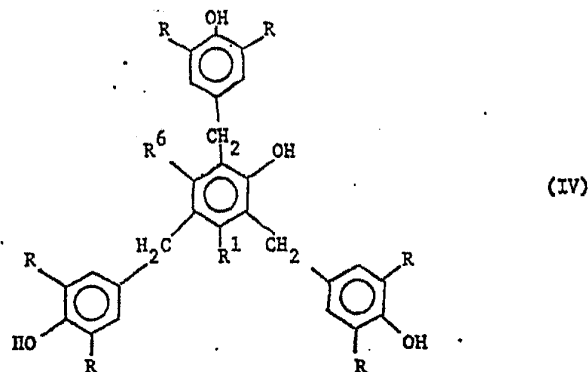
25 Cuando las composiciones orgánicas según esta invención comprenden (1) un polímero orgánico susceptible a la deterioración oxidativa y (2) un fenol polinuclear impedido según la fórmula (III), puede emplearse también aditivos convencionales, bien conocidos en la técnica, tales como cargas, pigmentos, colorantes, lubricantes, estabilizantes U.V. refuerzos, agentes antiestáticos, plastificantes, ignífugos y agentes
30 reticulantes.

Las composiciones orgánicas según esta invención pueden prepararse por métodos ya conocidos en la técnica. Tales métodos incluyen procesos de mezcla en seco y en húmedo empleando equipos convencionales, a temperatura ambiente o a temperaturas por encima o por debajo de la temperatura ambiente.

Los fenoles polinucleares impedidos pueden prepararse, según esta invención, haciendo reaccionar un alcohol 3,5-dialquil-4-hidroxibencílico, en donde los grupos alquilo pueden ser iguales o diferentes y tienen de 1 a 8 átomos de carbono, o bien un éter de 3,5-dialquil-4-hidroxibencilalquilo, en donde el grupo alquilo del éter tiene de 1 a 6 átomos de carbono y los grupos 3,5-dialquilo son grupos alquilo iguales o diferentes con 1 a 8 átomos de carbono, con un anillo bencénico activado tal como:



para formar el intermediario de fórmula general:



en donde R y R¹ se definen como anteriormente y R⁶ es hidrógeno o hidroxilo o metilo, haciendo reaccionar entonces adecuadamente el intermediario de fórmula (IV) con el reactivo adecuado (por ejemplo, ácido orgánico, anhídrido orgánico, haluro de

acilo o haluro de alquilo) para esterificar o eterificar el núcleo benceno central. Otros métodos de la técnica anterior para preparar el intermediario anteriormente descrito (fórmula IV) se describen en la Patente USA No. 3.053.803 (G.S. Jaffe et al), cuya descripción se incorpora aquí únicamente con fines de referencia.

Como alcoholes 3,5-dialquil-4-hidroxibencílicos adecuados pueden mencionarse alcohol 3,5-diterc-butil-4-hidroxibencílico, alcohol 3,5-dietil-4-hidroxibencílico, alcohol 3,5-dioctil-4-hidroxibencílico, alcohol 3,5-diisooctil-4-hidroxibencílico, alcohol 3-metil-5-terc-butil-4-hidroxibencílico, alcohol 3-terc-butil-5-isohexil-4-hidroxibencílico, alcohol 3,5-diisopropil-4-hidroxibencílico y alcohol 3-neopentil-5-etil-4-hidroxibencílico. Como éteres de 3,5-dialquil-4-hidroxibencilalquilo pueden mencionarse 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilmetiléter; 3,5-dioctil-4-hidroxibencilbutiléter; 3-metil-5-terc-butil-4-hidroxibenciléter; 3,5-diisohexil-4-hidroxibencilpropiléter; 3,5-diisopropil-4-hidroxibencilhexiléter y 3-neopentil-5-terc-butil-4-hidroxibenciléter.

Como ácidos orgánicos que pueden ser utilizados para preparar los nuevos fenoles polinucleares impedidos de la invención, pueden mencionarse ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido pentanóico, ácido hexanóico, ácido heptanóico, ácido octanóico, ácido nonanóico, ácido decanóico, ácido dodecanóico, ácido isobutírico, ácido 3-metilbutanóico, ácido 4-metilpentanóico, ácido 3-metilpentanóico, ácido 2-metilpentanóico, ácido 2-metilhexanóico, ácido 2-etilhexanóico, ácido 4-metilhexanóico, ácido 3,5-dimetil-4-hidroxifenilacético, ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropanóico, ácido 3,5-dioctil-4-hidroxifenilbutanóico y ácido 3,5-diisopropil-4-hidroxifenilpropano

nóico. En lugar de un ácido orgánico puede utilizarse un anhídrido orgánico tal como, por ejemplo, anhídrido acético, anhídrido butírico, anhídrido hexanóico o anhídrido heptanóico.

Alternativamente, puede utilizarse un haluro de acilo, preferi-

5 blemente un cloruro de acilo tal como, por ejemplo, cloruro de acetilo, cloruro de propionilo, cloruro de butirilo, cloruro de

pentanoico, cloruro de hexanoilo, cloruro de octanoilo, cloruro de 2-metilpropanoilo, cloruro de 4-metilpentanoilo, cloruro de

10 2-etilpentanoilo, cloruro de 3-metilhexanoilo, cloruro de 4-

metilhexanoilo, cloruro de decanoilo, cloruro de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropanoilo, cloruro de 3,5-dimetil-4-hidro-

xifenilacetilo, cloruro de 3-metil-5-terc-butil-4-hidroxifenil-

butirilo, cloruro de 3,5-diisopropil-4-hidroxifenilpropanoilo,

15 cloruro de 3,5-di-2-etilhexil-4-hidroxifenilacetilo y cloruro de 3-metil-5-propil-4-hidroxifenilbutirilo. Cuando se emplea un

haluro de alquilo es preferible usar un cloruro de alquilo tal como cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de butilo,

cloruro de pentilo, cloruro de hexilo, cloruro de octilo, cloruro de decilo, cloruro de dodecilo, cloruro de isopropilo, cloruro

20 de isobutilo, cloruro de terc-butilo, 2-cloro-hexano, 1-cloro-3-etilhexano, 2-cloropentano, 2-cloro-4-metilpentano, 2-cloro-3-

etilpentano, 3-cloro-3-etilpentano y 3-cloro-3-metiloctano.

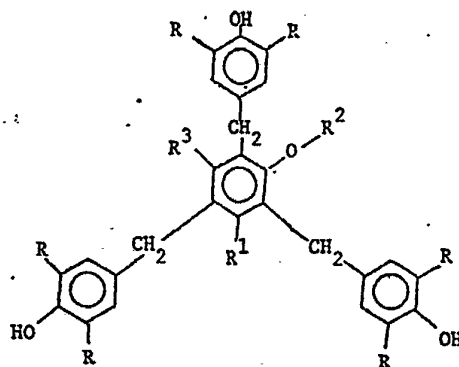
Por otra parte, debe reconocerse que al igual que los cloruros

25 pueden utilizarse los correspondientes bromuros y yoduros. La

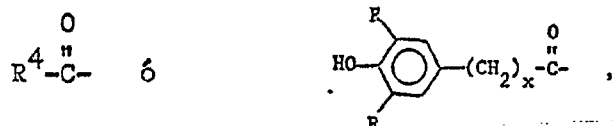
actividad equivalente de dichos bromuros y yoduros ya es bien conocida en la técnica.

La presente invención tiene como ejemplo principal proporcionar un nuevo procedimiento para la preparación de los nuevos fenoles polinucleares impedidos de acuerdo con la fórmula general:

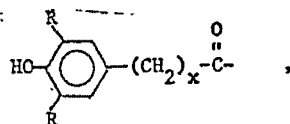
30



en donde R es el mismo o distinto grupo alquilo C₁ a C₈, R¹ es hidrógeno o un grupo metilo, R² es un grupo alquilo C₁ a C₈,

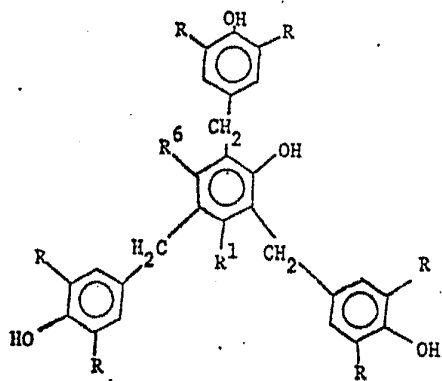


5 R³ es hidrógeno, metilo o R²-O-, R⁴ es alquilo C₁ a C₁₇ y x es 1 a 4, con la condición de que cuando R³ es hidrógeno o metilc, R² debe ser



10 caracterizado porque comprende las etapas de (1) hacer reaccionar un alcohol 3,5-dialquil-4-hidroxibencílico, en donde los grupos alquilo son iguales o diferentes y tienen de 1 a 8 átomos de carbono, o bien un éter de 3,5-dialquil-4-hidroxibencilalquilo, en donde el grupo alquilo del éter tiene de 1 a 6 átomos de carbono y los grupos 3,5-dialquilo son los mismos o distintos grupos alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, con un compuesto hidroxi aromático elegido del grupo consistente en fenol, m-dihidroxibenceno, 3-metilfenol y 3,5-dimetilfenol, en presencia de un ácido orgánico elegido entre ácido fórmico y ácido acético, para formar un producto intermediario de fórmula:

15



(VI)

en donde R es el mismo o distinto grupo alquilo C₁ a C₈, R¹ es hidrógeno o metilo y R⁶ es hidrógeno, hidroxilo o metilo, y

5 (2) hacer reaccionar el intermediario formado en la etapa (1) con un compuesto elegido entre haluros de alquilo C₁ a C₁₈, sales de alquilo C₁ a C₁₂ de oxiácidos de azufre, ácidos alquil(C₂ a C₁₇) monocarboxílicos, anhídridos de alquilo (C₄-C₂₆) acíclicos, halu

10 ros de monoalcanoilo (C₂ a C₁₇, ácidos 3,5-di(alquilo C₁ a C₈)-4-hidroxifenil-alcanóicos (C₂ a C₅) y haluros de 3,5-di(alquilo C₁ a C₈)-4-hidroxifenil-alcanoilo (C₂ a C₅). Se prefiere utilizar ácido fórmico en la etapa (1). La utilidad de los com

15 puestos según la fórmula 5 ya ha sido anteriormente descrita. En el nuevo procedimiento anteriormente descrito para la preparación de los compuestos según la fórmula V, la etapa (1) puede realizarse en presencia de un disolvente inerte, preferible

mente un disolvente inerte insoluble en agua (por ejemplo, cloruro de metileno, hexano y nafta VM&P). Para llevar a cabo la etapa (2) pueden emplearse métodos conocidos.

20 Adicionalmente, se ha descubierto que el proceso según la etapa (1) del nuevo procedimiento anteriormente descrito para la preparación de los fenoles polinucleares impedidos según la fórmula (V), que además de ser nuevo, resulta superior y más ventajoso que los procesos de la técnica anterior para la preparación de los intermediarios según la fórmula (VI). De

25 este modo, se ofrece aquí un nuevo procedimiento para la prepa-

5 ración de los compuestos de fórmula (VI) antes indicada, que comprende la etapa de hacer reaccionar alcohol 3,5-dialquil-4-hidroxibencílico, en donde los grupos alquilo son grupos alquilo iguales o diferentes con 1 a 8 átomos de carbono, o bien un éter de 3,5-dialquil-4-hidroxibencilalquilo, en donde el grupo alquilo del éter tiene de 1 a 6 átomos de carbono y los grupos 3,5-dialquilo son grupos alquilo iguales o diferentes con 1 a 8 átomos de carbono, con un compuesto elegido entre fenol, m-dihidroxibenceno, 3-metilfenol y 3,5-dimetilfenol, en presencia de un ácido orgánico elegido entre ácido fórmico y ácido acético. El producto de este nuevo procedimiento tiene actividad antioxidante en polímeros sintéticos.

15 De acuerdo con las enseñanzas de la técnica anterior se lleva a cabo, en presencia de catalizadores de ácidos fuertes tales como cloruro de hidrógeno, ácido sulfúrico o catalizadores de Friedel-Crafts (por ejemplo, cloruro férrico, cloruro de zinc, cloruro de aluminio y trifluoruro de boro), la reacción entre un alcohol 3,5-dialquil-4-hidroxibencílico o su derivado éter alquílico y (1) un compuesto de fórmula:



25 en donde X es un grupo alquilo, cicloalquilo, aralquilo o arilo, opcionalmente sustituidos, e Y, que pueden ser iguales o diferentes, representan hidrógeno o un grupo alquilo, por ejemplo, dimetilanol (Patente USA No. 3.522.318, 28 de julio de 1.970, S. Ashton et al), (2) un compuesto arílico mononuclear que tiene de 1 a 3 sustituyentes hidroxilo unidos a los átomos de carbono del anillo y que tiene al menos un átomo de hidrógeno reemplazable unido a los átomos de carbono del anillo, por ejemplo, mono, di y tri-hidroxibenceno (Patente USA No. 3.053.803, 11 septiembre 1962, G. S. Jeffee et al) o mesitileno

30

en presencia de ácido p-toluenosulfónico (Patente USA No. 3.925.488, 9 diciembre 1.975, K. H. Shin). Estas enseñanzas de la técnica anterior se distinguen del nuevo procedimiento premedido con ácido fórmico y ácido acético, aquí descrito, para la preparación de los compuestos según la fórmula (VI) por la utilización, como catalizador, de cloruro de hidrógeno, ácido sulfúrico, un catalizador de Friedel-Crafts (por ejemplo, cloruro férrico, cloruro de zinc, cloruro de aluminio y trifluoruro de boro) o ácido p-toluenosulfónico, en lugar del ácido fórmico o ácido acético del proceso de esta invención.

Los catalizadores de ácidos fuertes de los procesos de la técnica anterior para preparar los compuestos de fórmula (VI) promueven las reacciones de desalquilación durante el proceso. Estas reacciones de desalquilación (1) reducen el rendimiento en el producto deseado de benceno sustituido por tris-3,5-dialquil-4-hidroxibencilo, (2) aumentan la concentración de subproductos indeseados (por ejemplo, productos nucleares bencénicos sustituidos con mono y di-3,5-dialquil-4-hidroxibencilo), (3) aumentan las dificultades del procesado al complicarse y/o prolongarse las etapas de separación para el aislamiento del producto tris-sustituido deseado y (4) necesitan utilizar condiciones de reacción que disminuyen la velocidad de reacción para la formación del producto tris-sustituido deseado, aumentando con ello el tiempo de procesado y los costes para producir el producto tris-sustituido deseado.

De acuerdo con la invención anteriormente descrita, con relación a la preparación de los compuestos de fórmula VI, ya no es ventajoso utilizar los catalizadores de ácidos fuertes como se describe en la técnica anterior. De este modo, la invención antes descrita con respecto a la preparación de

los compuestos de fórmula VI (1) resuelve ventajosamente las desventajas anteriores de las reacciones de desalquilación inducidas con ácidos fuertes que se ofrecen en los procesos de la técnica anterior y (2) proporcionan rendimientos significativamente mejorados del compuesto de fórmula VI con respecto a los procesos de la técnica anterior.

Tal y como podrá entender cualquier persona experta en la materia, la reactividad de un núcleo fenólico (es decir, un anillo benceno que porta un solo grupo hidroxilo unido a un átomo de carbono del anillo) hacia la sustitución sobre la estructura del anillo, varía según el tipo y número de otros sustituyentes que estén presentes sobre el anillo en el momento de realizar las reacciones de sustitución en el anillo. De este modo, el fenol, dihidroxibenceno, 3-metilfenol y 3,5-dimetilfenol, usados de acuerdo con la invención antes descrita de la preparación de los compuestos de fórmula (VI), podrían exhibir diferentes reactividades con respecto a la reacción de sustitución 3,5-dialquil-4-hidroxibencilo. Dicha variación en reactividad puede reflejarse en una variación de rendimiento en producto de fórmula (VI).

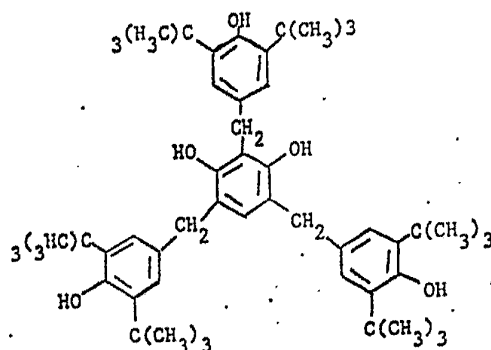
En el proceso de esta invención para la preparación de los compuestos de fórmula (VI), cuyo proceso comprende la etapa de hacer reaccionar alcohol 3,5-dialquil-4-hidroxibencílico o éter 3,5-dialquil-4-hidroxibencilalquílico con un compuesto elegido entre fenol, m-dihidroxibenceno, 3-metilfenol y 3,5-dimetilfenol, en presencia de un ácido orgánico elegido entre ácido fórmico y ácido acético, puede emplearse un disolvente inocuo, preferiblemente un disolvente insoluble en agua. Por otra parte, el proceso se puede efectuar a temperaturas entre 0 y 200°C, preferiblemente 70 - 130°C.

Adicionalmente, el proceso se puede efectuar a presión reducida, presión atmosférica o presión superatmosférica. Puede emplearse aire o preferiblemente una atmósfera inerte (por ejemplo nitrógeno, dióxido de carbono, helio o argón). La cantidad usada de ácido fórmico o ácido acético puede variar entre 50 y 750 g por mol del alcohol 3,5-dialquil-4-hidroxibencílico o éter 3,5-dialquil-4-hidroxibencilalquílico, pero puede utilizarse más o menos cantidad de ácido fórmico o ácido acético según sean las condiciones del proceso.

En los siguientes ejemplos no limitativos todas las proporciones y porcentajes se ofrecen en peso y las temperaturas se indican en grados centígrados, salvo que se indique lo contrario.

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra un método de la técnica anterior para la preparación del intermediario de fórmula (VI). Este ejemplo se incluye solamente con fines comparativos.



A una solución de 0,05 moles de resorcinol y 0,165 moles de alcohol 3,5-diterc-butil-4-hidroxibencílico en 200 g de cloruro de metileno, a 0°C, se añaden 50 g de ácido sulfúrico al 80 %, gota a gota, durante 30 minutos. La mezcla se agita a 0-5°C durante 3 horas y se lava cuatro veces con 150 g de agua. El cloruro de metileno se separa por separación

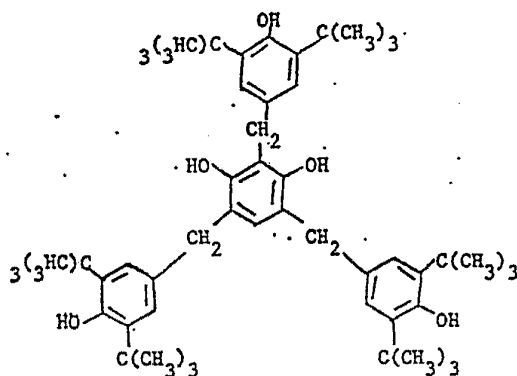
en vacío y el producto en bruto se recristaliza en 100 g de heptano y 15 g de xileno.

Rendimiento - 29,5 g (77,3 % de la teoría)

P.F. - 155-165°C.

5 IR - consistente con la estructura anterior.

EJEMPLO 2



10 Se mezclan 0,05 moles de resorcinol con 0,16 moles de alcohol 3,5-diterc-butil-4-hidroxibencílico, 100 g de ácido fórmico y 100 g de nafta VM&F. La mezcla se refluxe bajo una atmósfera de nitrógeno durante 5 horas. Después de decantar, se separa la capa ácida inferior (91 g) y la capa de nafta se libera de humedad y ácido fórmico residuales por reflujo en una trampa de agua. Tras enfriar a 20°C, el producto se separa en

15 forma de cristales blancos.

Rendimiento = 36,3 g (95,0 % del teórico)

P.F. = 151-154°C.

IR = OH sin impedir banda amplia en 3510 cm^{-1}

OH impedido - banda aguda en 3642 cm^{-1}

20 RMN = OH sin impedir - absorción protónica en 4,77 PPM.

RMN = OH impedido - absorciones protónicas en 4,99 y 5,05 ppm.

Peso molecular = 760 (765 calculado) por cromatografía de

permeación de gel.

EJEMPLO 3

Se repite el ejemplo 2 utilizando el ácido fórmico recuperado (91 g) del ejemplo 2 más 9 g de nuevo ácido fórmico como reposición.

Rendimiento = 36,9 g (96,5 % de la teoría)

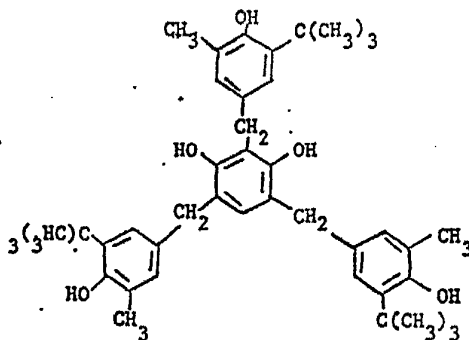
P.F. = 150-154°C.

Apariencia = polvo blanco

IR = como en el ejemplo 1.

Este ejemplo demuestra que el ácido fórmico puede ser reciclado por adición de una cantidad adecuada de ácido de reposición.

EJEMPLO 4



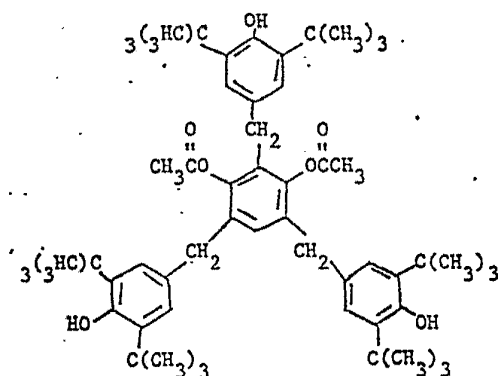
Se emplea el procedimiento del ejemplo 2 excepto que se utilizan 0,16 moles de alcohol 3-metil-5-terc-butil-4-hidroxibencílico. El producto se obtiene como un sólido cristalino blanco que funde a 124-128°C.

Peso molecular = 645 (639 calc.) por cromatografía de permeación de gel.

RMN = OH sin impedir - absorción protónica en 4,74 ppm.

RMN = OH impedido - absorciones protónicas en 4,97 ppm y 5,03 ppm.

EJEMPLO 5



El compuesto del ejemplo 2 (0,03 moles) preparado según el ejemplo 2, se refluje con 0,16 moles de anhídrido acético durante 5 horas. El anhídrido acético y ácido acético sin reaccionar se separan por separación a 190°C bajo una presión de 2 mm de mercurio. El producto en bruto se recristaliza en 100 g de nafta VM&P.

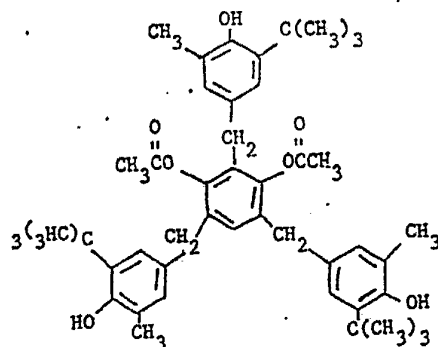
Rendimiento = 24,1 g (94,5 % de la teoría)

P.F. = 173-176°C.

Apariencia = polvo blanco.

IR = Se observa ahora la banda OH sim impedir del ejemplo 2, demostrándose así la reacción de éstos OH. Está presente una banda fuerte de OH impedido en 3650 cm⁻¹.

EJEMPLO 6



Se usa el método del ejemplo 5 para acetilar el compuesto del ejemplo 4 preparado según el procedimiento del ejemplo 4.

Rendimiento = 93 % de la teoría.

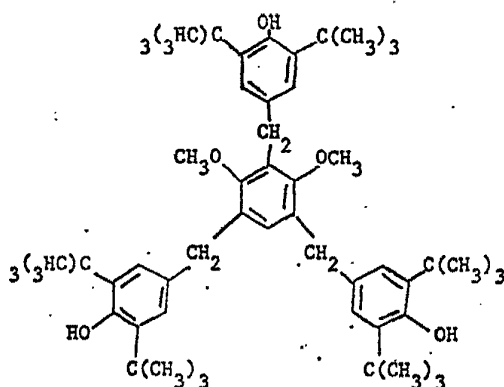
5

PF = 136-140°C.

Apariencia = polvo blanco.

IR = consistente con la estructura anterior.

EJEMPLO 7



10

A una mezcla de 0,04 moles de compuesto del ejemplo 3, preparado de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 3, en 130 g de acetona, 15 g de agua y 9,6 g de hidróxido sódico al 50 %, se añaden 0,12 moles de sulfato de dimetilo. La mezcla se refluje durante 3 horas, se diluye luego con 80 g de nafta VM&P y se lava con 100 g de agua y suficiente ácido acético para rebajar el pH a 7. La capa de nafta se seca por reflujo en una trampa de agua y se enfría luego a 20°C para cristalizar el producto.

15

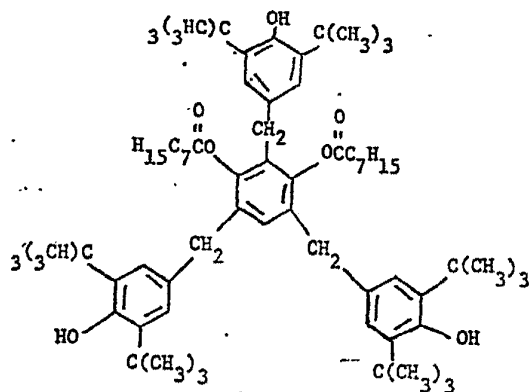
Rendimiento = 25,5 g (80,2 % de la teoría)

20

P.F. = 175-178°C.

Ambos espectros RMN e IR demuestran la ausencia de OH sin impedir, lo cual es indicativo de una reacción completa.

EJEMPLO 8



A 0,03 moles del compuesto, producido de acuerdo con el ejemplo 2, se añade 100 g de trietilamina y 0,08 moles de cloruro de octanoilo. La mezcla se agita durante 10 horas a 25-30°C, se diluye con 100 g de octano y se filtra para separar el hidrocloreuro de amina. Se separan el octano y exceso de trietilamina por separación en vacío a 140°C/15 mm de mercurio.

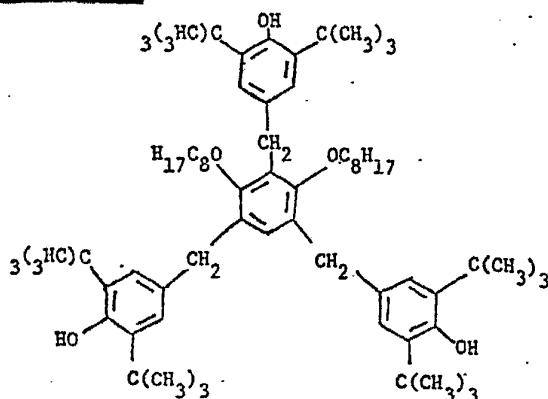
El producto bruto se recristaliza en una mezcla de metanol o isopropanol.

Rendimiento = 21 g

P.F.=112-115°C

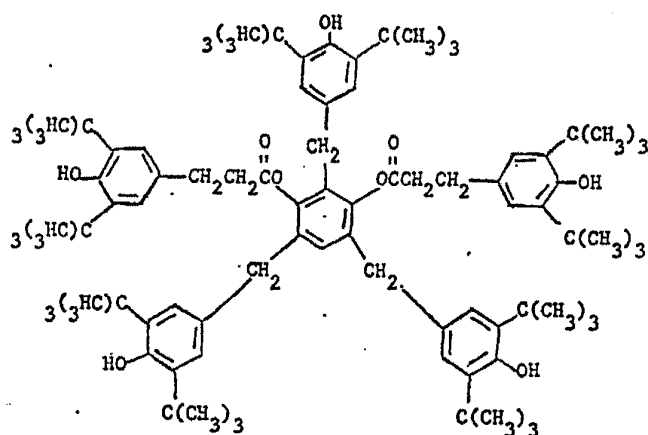
IR = consistente con la estructura anterior.

EJEMPLO 9



5 A 0,04 moles del compuesto producido según el ejemplo 2, se añaden 0,16 moles de cloruro de n-octilo, 0,10 moles de carbonato sódico, 2 g de yoduro potásico y 100 g de dimetilformamida. La mezcla se refluje durante 10 horas, se separa a 140°C/15 mm de mercurio para separar DMF y exceso de cloruro de octilo. El producto en bruto se disuelve en octano, se lava con agua y el octano se separa a 140°C/15 mm de mercurio. La
10 recristalización en una mezcla de metanol y etanol proporciona el producto en forma de cristales amarillos que funden a 79-83°C.

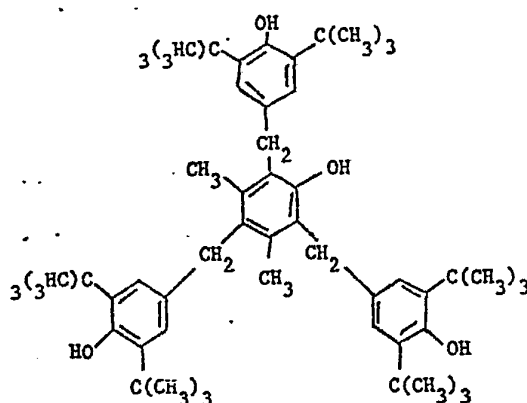
EJEMPLO 10



15 A 0,03 moles del compuesto producido según el ejemplo 2 se añaden 0,07 moles de cloruro de 3-(3,5-di-*t*-butil-4-hidroxifenil)propionilo y 100 g de trietilamina. La mezcla se agita a 20-30°C durante 24 horas. Se añaden 100 g de heptano y el hidrocloreto de amina se separa por filtración. Después de separación a 140°C/15 mm de mercurio, el producto en bruto se recristaliza de una mezcla de metanol
20 e isopropanol para dar cristales amarillos que funden a

89-94°C. Los espectros IR y RMN están de acuerdo con la estructura anterior.

EJEMPLO 11



5 A 0,05 moles de 3,5-dimetilfenol se añaden 0,16 moles de éter 3,5-di-t-butil-4-hidroxibencilmetilico, 100 g de ácido fórmico y 100 g de nafta VM&P. La mezcla se refluye durante 4 horas bajo una atmósfera de nitrógeno. Después de decantar, se separa la capa de ácido inferior (89 g) y se libera la capa de nafta de humedad y ácido fórmico residuales por reflujo en una trampa de agua. Tras enfriar a 20°C, el producto se separa en forma de cristales blancos.

10 Rendimiento = 37,0 g (95,2 % de la teoría)

P.F. = 203-205°C.

15 Ambos espectros RMN e IR están de acuerdo con la estructura anterior.

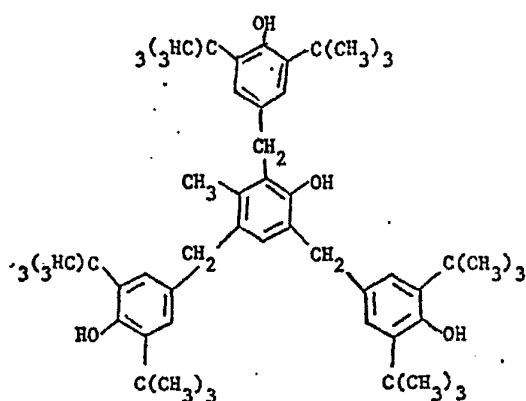
EJEMPLO 12

Se repite el ejemplo 11 excepto que se utiliza ácido acético en lugar de ácido fórmico.

20 Rendimiento = 34,1 g (87,8 % de la teoría)

P.f. = 203-205°C.

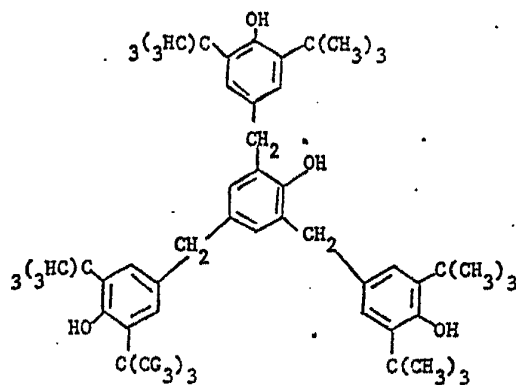
EJEMPLO 13



Se usa el procedimiento del ejemplo 11 excepto que se emplea metacresol en lugar de 3,5-dimetilfenol.

- 5 Rendimiento = 21,0 g (55,1 % de la teoría)
 P.f.=155-160°C
 IR= está de acuerdo con la estructura anterior.
 Apariencia = cristales blancos.

EJEMPLO 14



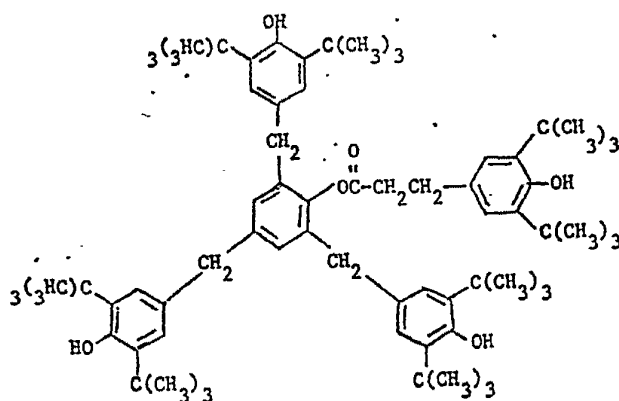
Se usa el procedimiento del ejemplo 11 excepto que se emplea fenol en lugar de 3,5-dimetilfenol.

- 10 Rendimiento = 20,4 g (54,5 % de la teoría)
 P.F. = 122-125°C.

Apariencia = cristales blancos.

IR = está de acuerdo con la estructura anterior.

EJEMPLO 15



5 A 0,02 moles del compuesto del ejemplo 14 se añade
0,025 moles de cloruro de 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-
propionilo y 80 g de trietilamina. La mezcla se agita a tem-
peratura ambiente durante 24 horas. Se añaden 100 g de hep-
tano y el hidrocioruro de amina se separa por filtración.
10 Después de separar el heptano y la trietilamina, el producto
en bruto se recrystaliza en metanol y etanol.

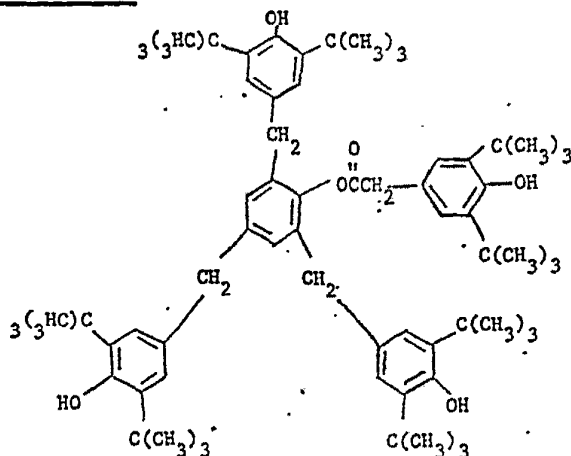
Apariencia = Polvo blanco

P.F. = 81-85°C

IR = confirma que reaccionó el OH sin impedir del núcleo central

15

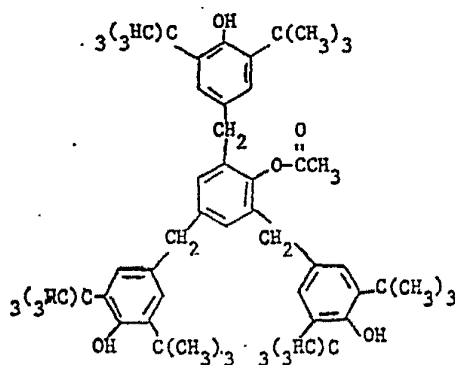
EJEMPLO 16



Este compuesto se prepara por el método del ejemplo 1 de la patente USA No. 3.522.318, cuya descripción se incorpora aquí únicamente con fines de referencia. P.f. 223-225°C. Solamente se incluye con fines comparativos.

5

EJEMPLO 19



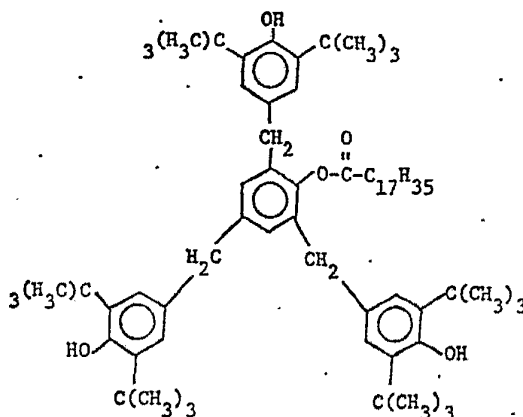
10

Este compuesto se prepara por el método descrito en la patente USA No. 3.265.661 (columna 5, línea 63 a columna 6 línea 5), cuya descripción se incorpora aquí únicamente con fines de referencia. P.f. 142-144°C. Solamente se incluye con fines comparativos.

EJEMPLO 20

15

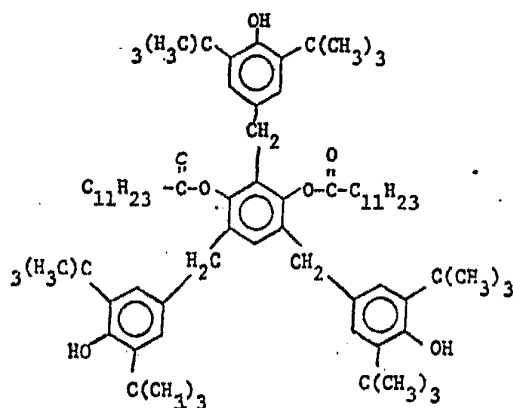
Siguiendo el procedimiento del ejemplo 15, se hacen reaccionar 0,02 moles del compuesto del ejemplo 14 con 0,025 moles de cloruro de estearoilo, para producir un compuesto de fórmula:



EJEMPLO 21

Usando el procedimiento del ejemplo 8, se hacen reaccionar 0,03 moles del compuesto del ejemplo 2 con 0,08 moles de cloruro de lauroilo, para producir un compuesto de fórmula:

5



Cuando se ensaya el propileno a 0,05 % junto con 0,15 % de tiodipropionato de diestearilo, los compuestos fallan a las 912 horas en el ejemplo 19 y 944 horas en el ejemplo 20. Los fenoles polinucleares impedidos de esta invención fueron ensayados como estabilizadores para polipropileno (Profax 6501) en ensayos de envejecimiento acelerado a 150°C en un horno de circulación de aire sobre placas pulidas y prensadas de 0,7620 mm, convencionalmente preparadas, empleando 0,05 % de compuesto indicado y 0,15 % de tiodipropionato de diestearilo. La degradación fue confirmada por un severo oscurecimiento y fragilización.

10

15

	<u>Compuesto del ejemplo</u>	<u>Horas hasta la degradación</u>
	ninguno	50
	5	1528
	6	964
5	7	1528
	8	1396
	9	1416
	10	1642
	15	1540
10	16	1548
	17	1516

El polietileno linear, conteniendo 0,05 % de compuestos indicados, .. las siguientes pérdidas en resistencia a la tracción después del tiempo indicado a 120°C.

	<u>Compuesto del ejemplo</u>	<u>Tiempo semanas</u>	<u>% pérdida de resistencia a la tracción</u>
	ninguno	2	100
	5	12	9
	6	12	24
20	7	12	8
	8	12	12
	9	12	10
	10	12	8
	15	12	9
25	16	12	9
	17	12	9

30 Cloruro de polivinilo (Geon 103, Goodyear) conteniendo 0,5 % de bis-isooctiltioglicolato de dimetilestano, 0,5 % de ácido esteárico y 0,1 % de los compuestos indicados, fue procesado sobre un molino de dos rodillos, para prensarse

la lámina resultante en placas de 0,7620 mm y calentar entonces las placas a 180°C en un horno de circulación de aire. A continuación se ofrece el cambio de color después de 4 horas.

	<u>Compuesto del ejemplo</u>	<u>Color</u>
5	5	amarillo
	7	amarillo
	10	amarillo pálido
	16	amarillo
	17	amarillo
10	ninguno	negro

Un barniz de resina alquídica conteniendo 0,5 % del compuesto del ejemplo 5 es de un color más claro que un panel de control que no contiene aditivo, tras una exposición de un mes a luz ultravioleta.

15 El azelato de diisooctilo, lubricante de alta temperatura, se estabiliza contra la decoloración y cambios de viscosidad por la adición de 2 % del compuesto del ejemplo 7, mediante ensayos térmicos de 2 semanas a 150°C.

20 La cera de parafina se estabiliza mediante 0,01 % de compuesto del ejemplo 7.

El aceite mineral blanco tiene menos decoloración a 150°C cuando se estabiliza con 0,1 % del compuesto del ejemplo 5.

25 Se ensayan varios fenoles polinucleares impedidos de esta invención en una formulación de latex de caucho natural a 0,25 %, en relación con su eficacia a la hora de evitar la decoloración y pérdida de flexibilidad. Se envejece durante 100 horas, a 100°C, una película húmeda de 0,254 mm sobre algodón sin aprestar. Los resultados son:

	<u>Compuesto del ejemplo</u>	<u>Color</u>	<u>Flexibilidad</u>
	ninguno	marrón	pobre
	5	amarillo	excelente
	7	amarillo	excelente
5	10	amarillo	excelente
	16	amarillo	excelente
	17	amarillo	excelente

10 La eficacia de los siguientes fenoles polinucleares impedidos (a 0,5 %) para inhibir el pelado de un adhesivo de fusión en caliente de poliamida (General Mills Versamid 741) se determina calentando muestras a 200°C durante 8 horas.

	<u>Compuesto del ejemplo</u>	<u>Pelado</u>
	ninguno	pesado
	5	muy ligero
15	7	muy ligero
	10	ninguno
	17	muy ligero

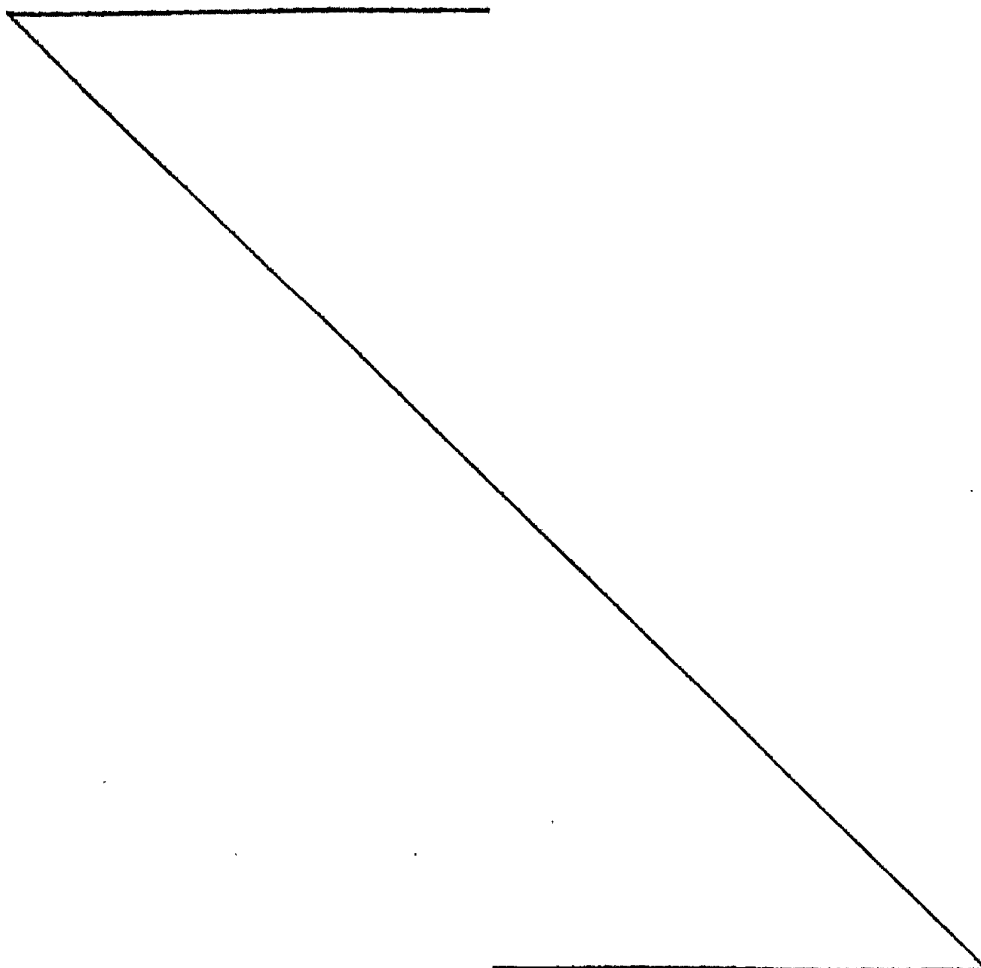
20 Se disuelve poliestireno de alto impacto, conteniendo 0,5 % de los compuestos indicados, en cloroformo, se cuele sobre placas de cristal, se seca y se moldea en tiras de 0,7620 mm, las cuales se envejecen entonces en un horno durante 2 meses a 70°C. A continuación se muestra la pérdida en resistencia a la tracción.

	<u>Compuesto del ejemplo</u>	<u>Pérdida de resistencia(%)</u>
25	ninguno	90
	5	30
	7	28
	10	22
	17	29

El terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, conteniendo 0,25 % del compuesto del ejemplo 7, muestra menos decoloración a 120°C que una muestra que no contiene aditivo.

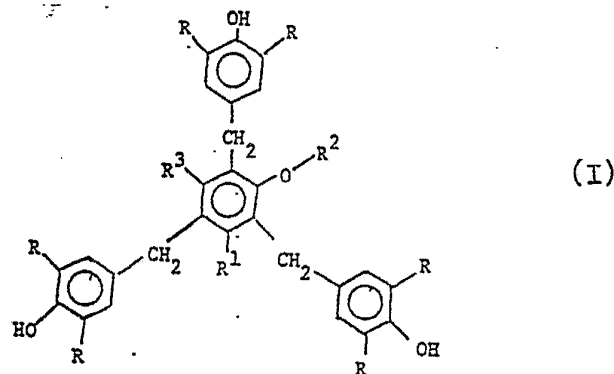
5 Un poliuretano conteniendo 0,5 % del compuesto del ejemplo 7, muestra menos amarilleamiento cuando se expone a la luz ultravioleta que una muestra sin aditivo.

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

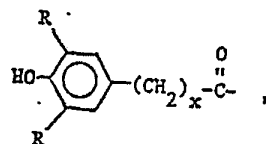


REIVINDICACIONES

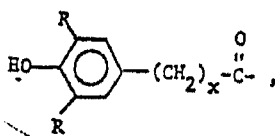
1.- Procedimiento para preparar nuevos fenoles polinucleares impedidos, del tipo que tienen un núcleo aromático de 6 átomos de carbono al cual está unido (1) en las posiciones 2, 4 y 6, un grupo 3,5-dihidrocarbilo-4-hidroxibencilo y (2) a través del oxígeno de 1 a 2 grupos orgánicos, siendo los restantes grupos unido al núcleo hidrógeno o un grupo hidrocarbilo, a condición de que cuando está presente solamente un grupo orgánico unido al núcleo a través de oxígeno, aquél grupo debe ser un radical ácido 3,5-dihidrocarbilo-4-hidroxifenilalcanoico; cuyos fenoles polinucleares impedidos corresponden concretamente a la fórmula general:



15 en la que R es el mismo o diferente grupo alquilo C₁ a C₈. R¹ es hidrógeno o un grupo metilo, R² es un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈, R⁴ - $\overset{\text{O}}{\parallel}$ C - ó

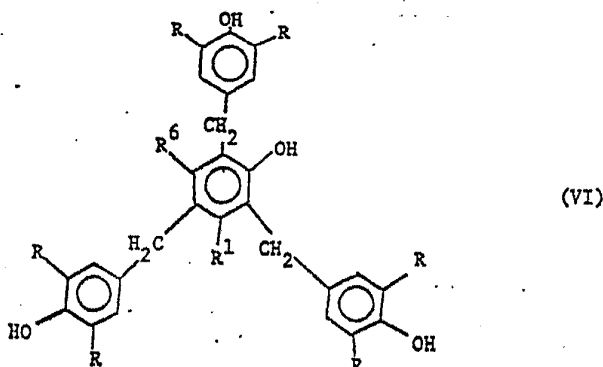


20 R³ es hidrógeno, metilo ó R²-O-, R⁴ es alquilo C₁ a C₁₇ y x es un entero de 1 a 4, con la condición de que cuando R³ es hidrógeno o metilo, R² debe ser



5 caracterizado porque comprende las etapas de (a) hacer reaccionar un alcohol 3,5-dialquil-4-hidroxibencílico, en donde los grupos alquilo son iguales o diferentes y tienen de 1 a 8 átomos de carbono, o bien un éter de 3,5-dialquil-4-hidroxibencilalquilo, en donde el grupo alquilo del éter tiene de 1 a 6 átomos de carbono y los grupos 3,5-dialquilo son los mismos o distintos grupos alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, con un compuesto hidroxi aromático elegido del grupo consistente en fenol, m-dihidroxibenceno, 3-metilfenol y 3,5-dimetilfenol, en presencia de un ácido orgánico elegido entre ácido fórmico y ácido acético, para formar un producto intermediario de fórmula:

10



15 en donde R y R¹ se definen como anteriormente y R⁶ es hidrógeno, hidroxilo o metilo, y (b) hacer reaccionar el intermediario formado en la etapa (a) con un compuesto elegido entre haluros de alquilo C₁ a C₁₂, sales de alquilo C₁ a C₁₂ de oxiácidos de azufre, ácidos alquil(C₂ a C₁₃) monocarboxílicos, anhídridos de acil(C₄ a C₂₆)alquilo, haluros de monoalcanoilo (C₂ a C₁₃), ácidos 3,5-di(alquilo C₁ a C₈)-4-hidroxifenilalcanoicos (C₂ a C₅) y haluros de 3,5-di(alquilo C₁ a C₈)-4-

20

hidroxifenil-alcanoilo (C_2 a C_5).

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de ácido fórmico o ácido acético en la etapa (a) es de 50 a 750 gramos por mol de alcohol 3,5-dialquil-4-hidroxibencílico o éter 3,5-dialquil-4-hidroxibencilalquílico.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el alcohol 3,5-dialquil-4-hidroxibencílico ó éter 3,5-dialquil-4-hidroxibencilalquílico es, respectivamente, alcohol 3,5-diterc-butil-4-hidroxibencílico ó éter 3,5-diterc-butil-4-hidroxibencilalquílico.

15 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el alcohol 3,5-dialquil-4-hidroxibencílico o éter 3,5-dialquil-4-hidroxibencilalquílico es, respectivamente, alcohol 3-metil-5-terc-butil-4-hidroxibencílico o éter 3-metil-5-terc-butil-4-hidroxibencilalquílico.

20 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto hidroxí aromático es fenol, m-dihidroxibenceno ó 3-metilfenol.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa (b) se usa un ácido alquilmonocarboxílico, anhídrido alquílico, haluro de monoalcanoilo, ácido 3,5-dialquil-4-hidroxifenilalcanoico o haluro de 3,5-dialquil-4-hidroxifenilalcanoilo.

25 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R^3 es R^2-O- .

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea fenol.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-

racterizado porque se emplea 3-metilfenol.

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea 3,5-dimetilfenol.

5 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea m-dihidroxibenceno.

12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa (a) se usa ácido fórmico.

13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa (a) se usa ácido acético.

14 14.- Procedimiento para preparar nuevos fenoles polinucleares impedidos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 40 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid, 24 ABR. 1978

CINCINNATI MILACRON CHEMICALS INC.

L.M. GOMEZ ACEDO Y POMER

p. p. Firmado: Alejandro Calle López