

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

(18) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	783249	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	6 JULIO 1979	

Concedido 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:		(33) PAIS
(31) NUMERO	(32) FECHA	
P 28 34 944.2	9 de agosto de 1.978	Rep. Federal Alemana.
P 28 43 323.0	4 de octubre de 1.978	" " "
P 29 26 593.8	2 de julio de 1.979	" " "
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C02C 39/12, C09K 15/00, C09K 5/13	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DICICLOPENTILEN [2,2'-bis(4-alkil-6-t-butilfenoles)]		
(71) SOLICITANTE (S)		
CHEMISCHE WERKE LOWI GmbH		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Beuthener Strasse 2, D-8264 Waldkraiburg, Suiza.		
(72) INVENTOR (ES)		
Rolf Müller, Dipl.-Ing., Dr. Werner Hartmann., Zdenek Kuca, Chem		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.		

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de dicitlopentilen [2,2'-bis (4-alkil-6-t-butilfenoles)]

Ya se conocen varios procedimientos para la fabricación de los mas diversos productos de reacción a partir del fenol o de fenoles sustituidos y dicitlopentadieno.

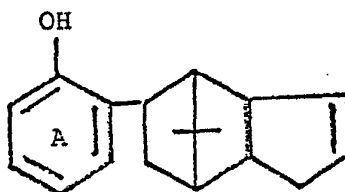
En la US-PS 23 85 787 se describe un procedimiento para la obtención de un dihidronorpoliciclopentadieniléter de fenol fenol disustituido que consiste en la reacción de dicitlopentadieno con fenol o un fenol sustituido a una temperatura comprendida entre 25 y 50°C en presencia de un medio de condensación ácido, preferentemente complejo de trifluoruro de boro-dietiléter. Los éteres así obtenidos se emplean como insecticidas, disolventes, reblandecedores o productos intermedios. No son adecuados como antioxidantes debido a su falta de grupos hidroxilo fenólicos libres.

Se conoce por la FR-PS 10 84 390 un procedimiento para la obtención de ciclopentenilfenoles y ciclopentilfenoles en los que bien el anillo fenólico está mono-, di- o trisustituido por ciclopenteno o ciclopentano o bien en los que el anillo ciclopenténico está monosustituido por fenol o el anillo de ciclopentano está disustituido por fenol, y este procedimiento consiste en que se hace reaccionar fenol o fenol sustituido con ciclopentadieno en presencia de un catalizador de Friedel-Craft, por ejemplo ácido fosfórico, y en caso dado en presencia de un disolvente, por ejemplo tolueno, a una temperatura comprendida entre -20°C y +100°C. En lugar de ciclopentadieno puede emplearse en este caso entre otros también dicitlopentadieno, el cual sin embargo se despolimeriza completamente bajo las condiciones de la reacción en ciclopentadieno. Por tanto no pueden formarse en este caso compuestos de dicitlopenténilo o compuestos de dicitlopentilo, sino únicamente compuestos de ciclopenteno y compuestos de ciclopentano. Los productos obtenidos de esta forma deben emplearse como fungicidas, insecticidas, herbicidas y

productos intermedios. Por la US-PS 30 36 138 es conocido el empleo de los productos de reacción entre dicitlopentadieno y fenol o fenoles sustituidos como antioxidantes para la estabilización de caucho. Los productos de reacción correspondientes se producen por condensación de un mol de dicitlopentadieno con al menos un mol de fenol, que en caso

 5 dado está sustituido por hidrógeno, halógeno, restos de hidrocarburos saturados o insaturados o restos alcoxi, donde al menos una de las posiciones 2, 4 ó 6 está ocupada unicamente por hidrógeno, bajo tales condiciones que no se llegue a ninguna despolimerización del dicitlopentadieno. En este caso se trabaja en presencia de un catalizador de Friedel-Craft, preferentemente trifluoruro de boro o complejos de trifluoruro de boro, y a una temperatura comprendida entre 30 y 150°C. Según los ejemplos la reacción puede verificarse con o sin disolvente, y en el primer caso se emplea exclusivamente como disolvente tolueno. Como productos

 10 se dice que se obtienen en este caso compuestos de fórmula



en los que el anillo bencénico A puede estar sustituido por restos de hidrocarburos saturados o insaturados, átomos de halógeno o grupos alcoxi y además muestra al menos un resto de dicitlopentenilo. Los productos de condensación así obtenidos son, según se dice, preponderantemente mas o menos productos polímeros. El procedimiento se verifica

 20

evidentemente de forma totalmente incontrolable, puesto que segun los ejemplos individuales, incluso cuando se emplean los mismos materiales de partida y bajo las mismas condiciones de reacción, se obtienen productos de condensación con puntos de fusión completamente diferentes. A este respecto se hace referencia unicamente a los ejemplos 1, 3 y 5. Por tanto la obtención de un producto de condensación determinado a partir de un determinado fenol y dicitopentadieno es imposible de acuerdo con el procedimiento allí descrito. Los productos de condensación obtenidos son activos como antioxidantes pero, sin embargo, su actividad es inferior a la de los productos de reacción correspondientes, que se obtienen segun un procedimiento especial en dos etapas, tal como se describe en la DE-PS 14 95 985. En particular se hará referencia aqui a las pruebas comparativas obtenidas en la DE-PS 14 95 985 sobre la actividad antioxidativa de tales productos.

La D²-PS 14 95 985 está dirigida a un procedimiento para la obtención de poliaductos a partir de compuestos fenólicos y dicitopentadieno, que consiste en alquilar un producto de reacción obtenido en forma en si conocida por reacción de 1,0 a 5 moles de un compuesto fenólico, que puede ser fenol, p-cresol, una mezcla de m- y p-cresol o p-etilfenol, a una temperatura comprendida entre 25 y 160°C con 1 mol de dicitopentadieno en presencia de 0,1 a 5 % en peso de trifluoruro de boro, referido al peso total de los componentes de la reacción, con al menos media mol, referido a 1 mol de dicitopentadieno, de isobutileno, penteno terciario o hexano terciario a una temperatura comprendida entre 20 y 100°C en presencia de 0,1 a 5 % en peso de un catalizador

de alquilación ácido, referido al peso total de los productos de la reacción. La primera etapa de la reacción anterior puede efectuarse en presencia de otros catalizadores de Friedel-Craft en lugar de trifluoruro de boro y complejos a base de trifluoruro de boro, en particular catalizadores de Friedel-Craft mas activos, tal como cloruro de aluminio, cloruro de zirconio, cloruro de hierro(II) o cloruro de hierro(III). No obstante se prefiere trabajar en la primera etapa de la reacción con un complejo de trifluoruro de boro-fenol. En la primera etapa se puede trabajar además con o sin disolvente orgánico, citándose en este caso como disolvente adecuado unicamente benceno o tolueno.

Para la alquilación de la segunda etapa de reacción del producto de reacción obtenido según la etapa 1, se puede emplear igualmente como catalizador trifluoruro de boro o un complejo a base de trifluoruro de boro, no obstante se prefiere eliminar el catalizador absolutamente necesario para la primera etapa de la reacción antes de realizar la segunda etapa de este procedimiento y sustituirle por un catalizador de alquilación típico, tal como por ejemplo ácido sulfúrico, dado que de otra forma se multiplican las reacciones laterales indeseadas. También la segunda etapa de la reacción puede verificarse a su vez en ausencia o en presencia de un disolvente orgánico. En este caso entran en consideración los mismos disolventes que en la etapa primera del procedimiento.

Los productos que se obtienen según el procedimiento descrito en la DE-PS 14 95 985 representan mezclas de reacción muy complejas de moléculas con una molecularidad bastante elevada, que no pueden describirse mediante una fórmula química exacta y a partir de las cuales

tampoco se puede aislar ningun compuesto puro. Por tanto estos productos no pueden indicarse mediante una fórmula química exacta, ni tampoco pueden indicarse segun la nomenclatura química normalizada. Tampoco se pueden obtener segun este procedimiento especial de forma controlada productos de reacción completamente determinados a partir de compuestos fenólicos y dicitopentadieno, de modo que a este respecto se presenta la misma situación que con relación a la US-PS 30 36 138 ya citada.

La complejidad y diferencias de naturaleza de los productos de reacción obtenidos segun las US-PS 30 36 138 y DE-PS 14 95 985, se manifiesta además por el hecho de que los últimos son fundamentalmente mas activos como antioxidantes para el caucho que los primeros. Se obtienen a partir de fenoles ya sustituidos en el nucleo por restos de hidrocarburos terciarios, mediante reacción en una etapa con dicitopentadieno segun el procedimiento de la US-PS 30 36 138 productos de reacción notablemente menos activos que cuando se trabaja segun el procedimiento en dos etapas descrito en la DE-PS 14 95 985 y en este caso se hace reaccionar un compuesto de fenól no sustituido de antemano con restos de hidrocarburo terciarios, con dicitopentadieno y el producto de reacción se alquila entonces en una segunda etapa para la introducción de los grupos de hidrocarburo en el nucleo del compuesto de fenol respectivo. Asi pues es fundamental para la formación de tales complejos de productos de reacción con una actividad antioxidante particularmente buena, evidentemente, el empleo de un procedimiento especialmente completamente definido.

Este procedimiento proporciona pues productos de reacción que

son antioxidantes muy activos para caucho, no obstante tiene el gran inconveniente de que representa una forma de trabajo en dos etapas muy costosa y no proporciona la obtención de productos de reacción completamente definidos a partir de fenoles determinados y dicitropentadieno.

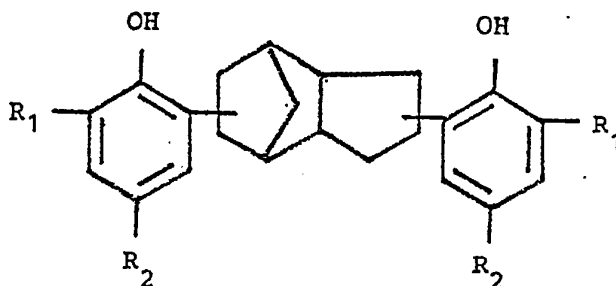
5 Hasta ahora no ha habido mas remedio que aceptar estos inconvenientes por imperativo de la necesidad, puesto que los poliadutcos obtenibles según la DE-PS 14 95 985 pertenecen a los antioxidantes actuales mejores para polímeros orgánicos.

La invención tiene pues por cometido conseguir un nuevo procedimiento para la obtención de compuestos adecuados como antioxidantes que conduzca en una forma de trabajo en una sola etapa por reacción de un 4-alkil-6-t-butilfenol con dicitropentadieno con un elevado rendimiento a un producto bien definido practicamente unitario y por tanto no polimerizado con una actividad antioxidante domparativamente igual o mejor que la que es posible mediante el procedimiento costodo en dos etapas, en particular segun la DE-PS 14 95 985 anteriormente citada.

10

15

Este problema se resuleve, según la invención, mediante un procedimiento para la obtención de dicitropentilen- $\left[2,2'\text{-bis(4-alkil-6-t-butilfenoles)}\right]$ de fórmula I



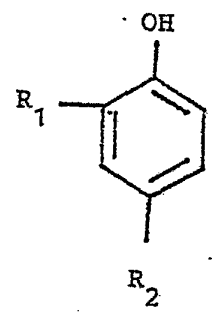
(I)

en la que R₁ significa t-butilo y

R₂ significa metilo ó etilo,

mediante reacción de 1,5 a 2,5 moles de un 4-alkuil-2-t-butil-fenol de fórmula II

5



(II)

en la que R₁ y R₂ tienen los significados anteriormente indicados, con 0,8 a 1,2 moles de dicitopentadieno a una temperatura comprendida entre 20 y 120°C en presencia de un disolvente orgánico así como en presencia de trifluoruro de boro o un complejo del mismo como catalizador, caracterizado porque se emplea como disolvente

10

a) un disolvente aromático, que no provoque bajo las condiciones de la reacción en presencia del catalizador una transalkilación notable con los grupos butilo terciarios del 4-alkuil-6-t-butilfenol,

b) un disolvente no aromático, que no reduzca, bajo las condiciones de la reacción, la actividad del catalizador de forma notable o que muestre propiedades nucleofilas notablemente eliminadas practicamente por completo, ó

15

c) mezclas de a) y b), y porque se efectúa la reacción bajo condiciones practicamente anhidras.

El procedimiento según la invención se efectúa preferentemente mediante el empleo de una proporción molar de 1,8 a 2,2 moles de 4-

20

alquil-2-t-butilfenol de fórmula II y 0,9 a 1,1 moles de dicitlopentadieno.

5 Naturalmente debe efectuarse el presente procedimiento bajo condiciones tales que no se produzca la despolimerización del dicitlopentadieno empleado como material de partida, puesto que este anillo tricíclico es una parte fundamental de los compuestos a obtener.

10 La temperatura de reacción puede estar comprendida, en general, entre 20 y 120°C, pero preferentemente está comprendida entre 30 y 95°C. Ventajosamente se comienza la reacción en la zona de las temperaturas mas bajas, por ejemplo entre 30 y 40°C y se deja que está ascienda en el transcurso de la reacción lentamente a la temperatura final respectivamente deseada, por ejemplo de 80 a 95°C.

15 Ejemplos de los catalizadores particularmente adecuados en el procedimiento según la invención son complejos de trifluoruro de boro y p-cresol, trifluoruro de boro y fenol o trifluoruro de boro y dietiléter o tambien directamente trifluoruro de boro gaseoso. El catalizador respectivo se emplea en cantidades catalíticas usuales, y por tanto se trabaja con cantidades catalíticas preferentemente de 0,1 a 8 % en peso, en particular de 0,5 a 5 % en peso.

20 Para el éxito del presente procedimiento es fundamental trabajar con un disolvente particular. El disolvente a emplear no debe reaccionar con los reactivos o con los catalizadores y no debe intervenir en el mecanismo de la reacción y provocar reacciones secundarias. El disolvente debe poderse emplear convenientemente además tambien, al mismo tiempo, para la eliminación del agua presente en los reactivos y de los -

25

restantes componentes de la mezcla de reacción, mediante destilación azeotrópica.

5 En caso de que se emplee un disolvente aromático debe tratarse, como ya se ha dicho, de un disolvente que no provoque con los grupos terciarios del 4-alkil-6-t-butilfenol de fórmula general II ninguna transalquilación.

10 A tales disolventes aromáticos pertenecen entre otros xiloles, trimetilbencenos, tetrametilbencenos, pentametilbencenos, clorobenceno, diclorobenceno, nitrobenceno o benzonitrilo, donde son preferentes 1,3-xilol, 1,4-xilol, 1,3,5-trimetilbenceno, clorobenceno, 1,2-diclorobenceno, 1,4-diclorobenceno y nitrobenceno.

15 El benceno y el tolueno son adecuados como disolventes aromáticos únicamente bajo la condición de que no conduzcan a un empeoramiento del producto y a una pérdida del rendimiento como consecuencia de una transalquilación. En la reacción según el presente procedimiento de por ejemplo 4-metil-6-t-butilfenol con dicitlopentadieno, pero en ausencia de benceno o tolueno, según la invención, como disolvente, se llega al producto deseado entre otros con formación de t-butilbenceno o p-t-butil tolueno, mediante la transalquilación de los grupos t-butilo del fenol de fórmula general II sobre el benceno o el tolueno empleados como 20 disolventes, con elevadas pérdidas en el rendimiento.

25 Como disolventes aromáticos se emplean, como ya se ha dicho también, aquellos disolventes que bajo las condiciones de la reacción reduzcan la actividad del catalizador de forma notable o que muestren propiedades nucleofílicas fundamentalmente eliminadas por completo en la

práctica, lo que supone, automáticamente, que se trata en este caso de disolventes que practicamente no liberan practicamente ningun proton bajo las condiciones de la reacción reinantes, puesto que, en caso contrario, se formarían en cantidad creciente, sustancias molestas con
5 disminución del rendimiento y empeoramiento de la producción.

A estos disolventes segun la invención no aromáticos pertenecen en general los alcanos, preferentemente n- alcanos, con 5 a 12 átomos de carbono por molécula, tal como n-Hexano, n-heptano ó bencina con un margen de ebullición de aproximadamente 80 a 170°C, halógenoalcanos, pre-
10 ferentemente con 1 a 3 átomos de carbono por molécula, tal como dicloro- metano, cloroformo, tetracloruro de carbono, dicloroetano, tricloroetano, tetracloroetano, dicloroetileno, tricloroetileno o tetracloroetileno, cicloalcanos, preferentemente con 5 a 12 átomos de carbono por molécula, tal como ciclopentano o ciclohexano, éteres de cadena abierta, tal como
15 dietiléter o dipropiléter, éteres cíclicos, tal como tetrahidrofurano, tetrahidroirano o dioxano, o tambien disolventes tales como acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, tetrametilurea o tetrahidrotiofen-1,1-dióxido, o tambien los diferentes etilenglicoléteres (Cellosolve), tal como glicolacetato de etilo o glicolacetato de metilo.

Una característica particular del procedimiento segun la in-
20 vención es el trabajar bajo condiciones practicamente anhidras. En caso de que la presente reacción no se verificase precisamente en ausencia de agua, se llegaría bajo reacciones secundarias a la formación de productos impuros y productos secundarios, con lo que se perjudicaría
25 de forma notable la elaboración del producto deseado o este no se for-

maría en modo alguno en la cantidad deseada. Tal como se ha dicho ya anteriormente, debe evitarse en la presente reacción cualquier formación o presencia de materiales suministradores de protones libres y estos podrían formarse por ejemplo por reacción del catalizador a emplear con cantidades muy pequeñas de agua. La cantidad de agua debe mantenerse en el procedimiento según la invención tan pequeña como sea prácticamente posible, puesto que la mas pequeña cantidad de agua en la mezcla de la reacción conduce ya a un empeoramiento del rendimiento notable y disminución de la unitariedad del producto y calidad del producto.

10 La presente reacción debe efectuarse por tanto en general con un contenido en agua inferior al 0,1 % en peso, preferentemente por debajo de 0,05 % en peso, y en particular inferior a 0,025 % en peso.

La reacción necesaria bajo condiciones prácticamente anhidras se puede lograr, por ejemplo, debido a que los componentes de la reacción individuales, en particular el respectivo 4-alkil-6-t-butilfenol de fórmula II, el dicitlopentadieno, el catalizador correspondiente y el disolvente correspondiente, se liberan de agua ya antes de la reacción correspondiente en la forma acostumbrada por el perito en la materia. Esto puede efectuarse por ejemplo por liberación de los componentes de la reacción individuales, para este fin, antes del comienzo de la reacción en forma usual de forma individual, o destilando azeotrópicamente la mezcla de la reacción antes del comienzo de la reacción en ausencia del catalizador, pero en presencia del disolvente. Para una destilación azeotrópica de este tipo se emplea ventajosamente el mismo disolvente con el que se efectuará la propia reacción. Tras eliminación

15
20
25

del agua interferente se verifica entonces la verdadera reacción mediante adición del catalizador correspondiente y en caso dado también del dicitropentadieno prácticamente anhidro.

5 Los dicitropentilen/2,2'-bis(4-alkil-6-t-butilfenoles)/ obtenibles según el procedimiento de la presente invención de la citada fórmula I son de una excelente actividad antioxidante, de modo que son particularmente adecuados como antioxidantes para estabilizar materiales orgánicos. Son pues en su actividad antioxidante semejantes o incluso superiores que los poliaductos obtenibles según la DE-PS 14 95 985 a partir de compuestos fenólicos y dicitropentadieno. Además tienen la ventaja frente a dichos productos de que se pueden obtener según un procedimiento de una sola etapa notablemente más sencillo y representan productos unitarios y más limpios que en el transcurso del tiempo no se colorean prácticamente. Los dicitropentilen/2,2'-bis(4-alkil-6-t-butilfenoles) 7 obtenibles según la invención no necesitan por tanto, para mejorar su color, operaciones de purificación especiales y costosas, tal como se propone para los productos de las US-PS 30 36 138 y 33 05 522 (= DE-PS 14 95 985) en la DE-OS 22 01 538.

10

15

20 Para la estabilización de polímeros orgánicos frente a una formación oxidativa, los productos presentes se emplean usualmente en cantidades comprendidas entre 0,05 a 8,0 partes en peso, preferentemente de 0,1 a 3,0 partes en peso, sobre 100 partes en peso de la sustancia a estabilizar. Los productos pueden combinarse, naturalmente, para este fin, también con otras sustancias de actividad antioxidante.

25 Ejemplos para sustancias orgánicas, en las que se pueden em-

plear los productos presentes con éxito, son cauchos naturales y sus vulcanizados, en caso dado en mezcla con otros polímeros, latex naturales y las denominadas soluciones de goma a base de caucho natural, cauchos de síntesis tal como caucho de estireno/butadieno, caucho de butadieno, caucho de isopreno, caucho de acrilonitrilo/butadieno, caucho de cloropreno, cauchos a base de terpolímeros etileno/propileno/dieno, caucho de isobutileno/isopreno así como sus vulcanizados, latex y soluciones, resinas de poliamida, resinas de hidrocarburos, resinas naturales oxidables, aceites vegetales, aceites minerales, poliolefinas, poliacetato y copolímeros del mismo, poliésteres saturados e insaturados así como poliestiroles.

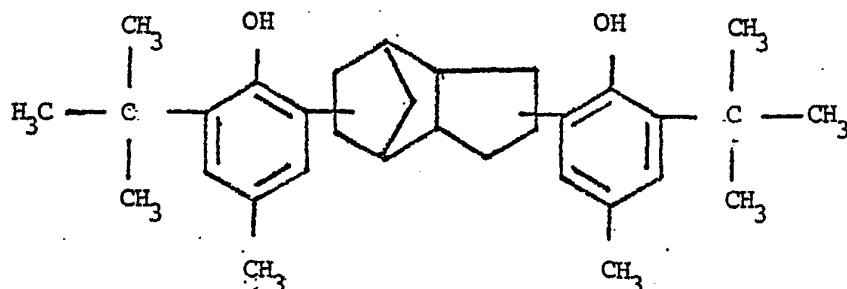
Los compuestos obtenibles según la invención pueden emplearse por tanto como antioxidantes para la estabilización de todos los materiales orgánicos, que ya eran estabilizados también con los antioxidantes conocidos hasta ahora.

La invención se explica con más detalle por medio de los ejemplos siguientes.

EJEMPLO 1

En un matraz provisto de refrigerante de reflujo, agitador y separador de agua se introducen 730 g de 4-metil-6-t-butilfenol y 200 g de n-Hexano, calentándose el conjunto a la temperatura del reflujo para la eliminación del agua durante el tiempo necesario para que el contenido del matraz presente valores de agua inferiores a 0,05 % en peso. A continuación se introducen, bajo agitación enérgica, 25 g de un complejo de trifluoruro de boro-fenol y se agrega a continuación al

conjunto 440 g de dicitlopentadieno practicamente anhidro, de modo que la temperatura de la mezcla de la reacci3n no ascienda por encima de 95°C. Al final se lava la mezcla de la reacci3n por adici3n de 200 g de una disoluci3n saturada de carbonato s3dico en agua, separandose la capa acuosa. La capa no acuosa asi obtenida se destila para la separaci3n del n-Hexano en primer lugar bajo presi3n normal, con lo que se recuperan 195 g de n-hexano. A continuaci3n se somete el material residual a una presi3n de 10 Torr hasta una temperatura de burbuja de 160°C. De esta forma se obtienen 1106 g (rendimiento 94 %) de una masa amarillo-p3lida, que solidifica por refrigeraci3n. Esta masa funde entre 118 y 120°C. Un an3lisis correspondiente por IR y RMN muestra que se trata en este caso de un compuesto con la f3rmula estructural siguiente:



Como residuo permanecen en la destilaci3n anterior 6 g de un material que segun un an3lisis correspondiente muestra se p-cresol (4-metilfenol) procedente de productos secundarios.

EJEMPLO 2

En un matraz provisto con un refrigerador de reflujo, un agitador y un separador de agua se introducen 344 g de 4-metil-6-t-butilfenol y 91 g de bencina libre de arom3ticos (margen de ebullici3n 140 a 160°C) calentandose el conjunto a la temperatura del reflujo

para la eliminación del agua durante el tiempo necesario para que el contenido del matraz tenga un valor de agua inferior a 0,05 % en peso. A continuación se introducen, bajo agitación vigorosa, 11,3 g de complejo de trifluoruro de boro-fenol y se adiciona al conjunto a continuación, 132 g de dicitopentadieno practicamente anhidro de tal forma que la temperatura de la mezcla de la reacción no ascienda por encima de 85°C. Al final se lava la mezcla de la reacción por adición de 90 g de una disolución acuosa de carbonato sódico saturada, separandose la capa acuosa. La capa no acuosa remanente se destila en primer lugar bajo presión normal para eliminar la bencina, con lo que se recuperan 88 g de bencina. A continuación se somete el material restante, bajo una presión de 2 Torr, a una destilación hasta una temperatura de burbuja de 200°C. De esta forma se obtienen 450 g (rendimiento 94 %) de una masa amarillo-pálida, que solidifica por refrigeración. Esta masa funde entre 120 y 122°C. Un análisis correspondiente por IR y RMN muestra que se trata de un compuesto con la misma fórmula estructural que en el ejemplo 1.

EJEMPLOS 3 a 14

Se repitió el procedimiento descrito en el ejemplo 1 trabajándose con un contenido en agua inferior a 0,05 % en peso y con una temperatura que no sobrepasó los 80°C así como bajo empleo de otros disolventes en cantidades de 200 g respectivamente cada vez, con lo que se obtuvieron los resultados indicados en la Tabla I siguiente:

Tabla I

Ejemplo No	Disolvente (cantidad 200 g)	Rendimiento en producto		Cantidad de disolvente recuperada (g)	Producto secundario a partir de p-cresol (g)	Propiedades del producto	
		(g)	(% en p.)			Fusión (°C)	Aspecto
3	n-heptano	1110	94,8	193	60	119 a 120	No pegajoso
4	bencina(margen de ebullición 80 a 110°C, contenido en aromáticos inferior a 0,1)	1105	94,4	194	65	119 a 121	"
5	bencina(margen de ebullición 100 a 140°C, contenido en aromáticos inferior a 0,1)	1108	94,7	195	62	118 a 120	"
6	bencina(margen de ebullición 140 a 170°C, contenido en aromáticos inferior a 0,1)	1106	94,5	194	64	120 a 122	"
7	ciclohexano	1105	94,4	193	63	118 a 120	"
8	mezcla de ciclohexano, n-hexano y n-heptano(proporción en peso 1:1:1)	1106	94,5	193	61	117 a 119	"
9	tetracloruro de carbono	1107	94,5	196	63	117 a 120	No pegajoso
10	1,3,5-trimetil benceno	1103	94,2	194	65	116 a 118	"
11	1,4-xileno	1103	94,2	192	70	116 a 119	"
12	clorobenceno	1105	94,4	195	68	118 a 121	"
13	dietiléter	1102	94,1	190	67	116 a 120	"
14	acetonitrilo	1095	93,6	192	72	116 a 118	"

EJEMPLO 15

Se repitió el procedimiento descrito en el ejemplo 1, trabajándose con un contenido en agua inferior al 0,05 % en peso y a una temperatura que no sobrepasó los 80°C, no obstante con empleo de trifluoruro de boro gaseoso como catalizador, con lo que se obtuvieron 1135 g (rendimiento 97,0 %) del producto deseado, que poseía un punto de fusión de 116 a 119°C y no era pegajoso.

EJEMPLOS 16 a 17

Se repitió el procedimiento descrito en el ejemplo 1 trabajándose con un contenido en agua inferior al 0,05 % en peso, no obstante con aplicación de una temperatura de reacción diferente, con lo que se obtuvieron los resultados indicados en la tabla II siguiente:

Tabla II

Ejemplo Nº	Temperatura de reacción (°C)	Rendimiento en producto		Propiedades del producto	
		(g)	(% en peso)	Fusión (°C)	Aspecto
16	30 a 40	1099	93,9	116 a 119	No pegajoso
17	Comienzo de la reac- ción 40 Final de la reacción 80	1102	94,1	117 a 119	No pegajoso

EJEMPLOS 18 a 20

Se repitió el procedimiento descrito en el ejemplo 1 trabajándose con un contenido en agua de 0,08 % en peso, de 0,05 % en peso así como inferior a 0,01 % en peso a una temperatura que no sobrepasó los 80°C, con lo que se obtuvieron los resultados indicados en la tabla III

siguiente:

Tabla III

Ejemplo Nº	Contenido en agua(% en p.)	Rendimiento en producto		Productos secun- darios inutili- zables.		Propiedades del producto.	
		(g)	(% en p.)	(g)	(% en p.)	Fusión (°C)	Aspecto
18	0,08	1101	94,0	63	5,5	115 a 118	No pega- joso.
19	0,04	1095	93,5	71	6,1	116 a 119	"
20	<0,01	1106	94,5	64	5,5	118 a 120	"

EJEMPLO 21

5 Se introdujeron en un matraz provisto con un refrigerante de reflujo, un agitador y un embudo de goteo, 730 g de 4-metil-6-t-butil-
fenol y 200 g de n-hexano. Ambos productos se desecaron previamente hasta
un contenido en agua de hasta 0,07 %. Se calentó a 40°C, se agregaron de
una vez 25 g de un complejo de trifluoruro de boro-fenol y se gotearon
10 entonces 440 g de dicitlopentadieno practicamente anhidro en el trans-
curso de una hora. La temperatura de la reacción se controló de tal forma
que ésta no sobrepasó los 80°C durante la adición. Tras elaboración de la
mezcla de reacción segun el ejemplo 1 se obtuvieron 1100 g de una masa
amarillo-pálida con un punto de fusión de 117 a 119°C.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

15 Se repitió el procedimiento descrito en el ejemplo 1 en todos
sus detalles, empleándose en este caso, en lugar de n-hexano, 200 g de
tolueno como disolvente. En una separación por destilación correspondien-
te del tolueno bajo presión normal se obtuvieron, frente a la cantidad

empleada de 200 g, en total solamente 94 g de tolueno. Tras destilación de la masa residual anterior (10 Torr/160°C) se obtuvieron 901 g de residuo. Esto dió finalmente un rendimiento del 77 %. El punto de fusión del material no era determinable, y poseía un margen de reblandecimiento amplio comprendido entre 92 y 105°C. Un análisis por cromatografía de gas del destilado indicó que, junto a 31 g de p-cresol y 64 g de sustancias no definibles, existían aun 172 g de una sustancia que, en base a un análisis por cromatografía de gas, se trataba fundamentalmente de p-t-butiltolueno. Se llegó, trabajándose bajo empleo de tolueno como disolvente así como bajo notable disminución del rendimiento y formación de una serie de productos indeseados, a una transalquilación.

EJEMPLO COMPARATIVO 2

Se repitió el procedimiento descrito en el ejemplo 1 en todos sus detalles, con la diferencia de que no se separó, antes de la reacción como tal, el agua existente por destilación azeotrópica. Tras elaboración correspondiente de la mezcla de reacción se obtuvieron 673 g (rendimiento 57,5 %) de un residuo, que se solidificó hasta dar una masa ligeramente pegajosa. El punto de fusión de esta masa no era determinable, y su margen de fusión estaba comprendido entre 72 y 85°C.

En base de análisis de espectroscopía IR y de RMN, el material obtenido se trataba de un producto de reacción de composición indefinible.

EJEMPLOS COMPARATIVOS 3 y 4

Se repitió el procedimiento descrito en el ejemplo 1 trabajándose con un contenido en agua inferior a 0,05 % en peso y a una tempe-

ratura que no sobrepasó los 80°C, empleándose como disolvente, no obstante, benceno o una mezcla 1:1 (peso:peso) de n-hexano y tolueno. Los resultados obtenidos están dados en la tabla IV siguiente:

Tabla IV

Ejemplo comparativo Nº	3	4
5 Disolvente (200 g)	benceno	mezcla de n-hexano y tolueno (100 partes en peso:100 partes en peso)
Rendimiento en producto (g)	922	933
(% en peso)	78,8	79,7
Cantidad de disolvente recuperada (g)	112	97:48
Productos secundarios procedentes de:		
p-cresol(g)	163	196
disolvente(g)	168	86
Propiedades del producto		
Margen de fusión(°C)	88 a 103	93 a 105
Aspecto	Pegajoso	Pegajoso

EJEMPLO COMPARATIVO 5

Se repitió el procedimiento descrito en el ejemplo 1, trabajando a una temperatura que no sobrepasó los 80°C, no obstante con un contenido en agua del 0,3 % en peso, con lo que se obtuvieron 600 g (rendimiento 51,3 % en peso) de producto, que presentaba un margen de fusión de 60 a 75°C y que era muy pegajoso. Como residuo se obtuvieron

570 g (48,7 % en peso) de productos secundarios inaprovechables.

ENSAYOS COMPARATIVOS

Se ensayó la actividad antioxidante de los dicitlopentilen/2,2'-bis(4-alkil-6-t-butilfenoles)7 obtenibles segun la invención frente a antioxidantes segun el estado de la técnica y antioxidantes no obtenibles según el presente procedimiento, mediante la conocida valoración de la absorción de oxígeno por los polímeros. En este caso se trabaja con, respectivamente, 1 parte en peso del antioxidante correspondiente en 100 partes en peso de un polímero correspondiente y se mantienen las pruebas así obtenidas a continuación a temperatura constante (100°C) de una atmósfera pura de oxígeno, determinándose el tiempo necesario para que la prueba respectiva retenga un 1 % en peso de oxígeno. Como polímero se emplea un caucho de estireno/butadieno no estabilizado compuesto por 75 partes en peso de butadieno y 25 partes en peso de estireno. Los resultados obtenidos se dan en la tabla V siguiente:

Tabla V

Ejemplo Nº	Antioxidante	Tiempo en horas transcurrido hasta la recepción de un 1 % en peso de oxígeno
1	ejemplo 1	197
2	ejemplo 2	199
3	ejemplo 3	197
4	ejemplo 4	198
5	ejemplo 5	197
6	ejemplo 6	199
7	ejemplo 7	197

Tabla V (continuación)

Ejemplo NR	Antioxidante	Tiempo en horas transcurrido hasta la recepción de un 1 % en peso de oxígeno
8	ejemplo 8	197
9	ejemplo 9	197
10	ejemplo 10	196
11	ejemplo 11	196
12	ejemplo 12	198
13	ejemplo 13	197
14	ejemplo 14	194
15	ejemplo 15	195
16	ejemplo 16	195
17	ejemplo 17	197
18	ejemplo 18	193
19	ejemplo 19	193
20	ejemplo 20	197
21	ejemplo 21	197
22	ejemplo comparativo 1	171
23	ejemplo comparativo 3	168
24	ejemplo comparativo 4	175
25	ninguno	21
26	producto del ejemplo 1 de la DE-PS 14 95 985	181
27	WING STAY L (Googyear)	185
28	PLASTINOX 2246 (American Cyanamid Company) 2,2'-metilen-bis(4-metil-6- t-butilfenol)	148

Tabla V (continuación)

Ejemplo Nº	Antioxidante	Tiempo en horas transcurrido hasta la recepción de un 1 % en peso de oxígeno
29	2,2'-isobutilen-bis(4,6-dimetilfenol)	135

5 También se determinó la actividad antioxidante de los dicitlopentilen[2,2'-bis(4-alkil-6-t-butilfenoles)] obtenibles según la invención, en comparación con los antioxidantes conocidos en base a un ensayo de envejecimiento de espuma plana-latex. Para la obtención de las espumas planas-latex necesarias en este caso se parte de la receta siguiente.

Tabla VI

Material	Partes en peso
Bunatex K 71 ¹⁾	100
10 Pasta de vulcanización Suprotex ²⁾	7
Slipol KG ²⁾	3
Dispersion-antioxidante (al 50 %)	2
Silicofluoruro de sodio	6

1) Buna-Werke Hüls

15 2) Weserland KG

20 Las espumas planas-latex obtenidas a partir de la receta anterior se almacenaron a 120°C en un armario de ventilación, determinándose el tiempo necesario para que las espumas fuesen claramente quebradizas por primera vez. Los resultados obtenidos están dados en la tabla VII siguiente:

Tabla VII

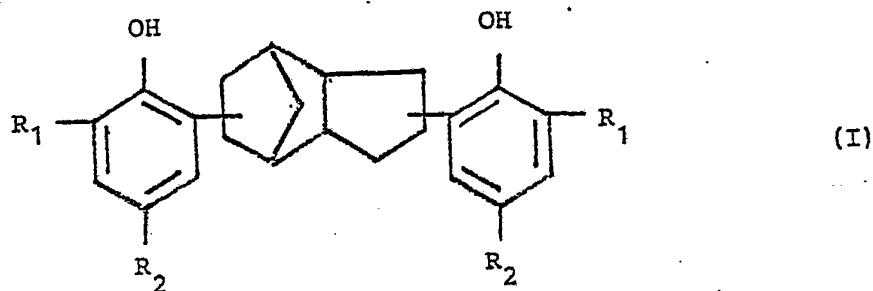
Ensayo Nr.	Antioxidante	Tiempo transcurrido en días hasta que eran claramente quebradizas
1a	ejemplo 1	26
2a	ejemplo 2	27
25a	ninguno	6
26a	producto del ejemplo 1 de la DE-PS 14 95 985	24
27a	WING STAY L (Goodyear)	25
28a	PLASTINOX 2246(American Cyanamid Company) 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-t-butilfenol)	20
29a	2,2'-isobutiliden-bis(4.6-dimetilfenol)	21

Los valores comparativos anteriores muestran que los compuestos obtenibles según el procedimiento de la invención son de un valor comparable o incluso superior que los antioxidantes conocidos en su actividad estabilizadora de compuestos orgánicos.

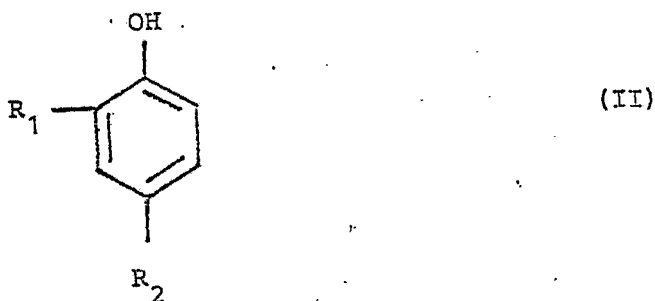
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de dicitlopentilen $[2,2'$ -bis(4-alkil-6-t-butilfenoles)] de fórmula general:



5 en la que R_1 significa butilo y R_2 significa metilo o etilo, caracterizado porque de 1,5 a 2,5 moles de un 4-alkil-6-t-butil-fenol de fórmula II



10 en la que R_1 y R_2 tienen los significados anteriormente indicados, se hacen reaccionar con 0,8 a 1,2 moles de dicitlopentadieno a una temperatura comprendida entre 20 y 120°C en presencia de un disolvente orgánico así como en presencia de trifluoruro de boro o de uno de sus complejos como catalizador, empleándose como disolvente

15 a) un disolvente aromático que no provoque bajo las condiciones de la reacción en presencia del catalizador ninguna transalkilación apreciable con los grupos butilo terciarios del 4-alkil-6-t-butilfenol,

b) un disolvente no aromático, que bajo las condiciones de la reacción reduzca notablemente la actividad del catalizador o que presente propiedades nucleofílicas notablemente eliminadas prácticamente por completo, ó c) mezclas de a) y b), y porque la reacción se efectúa bajo con-

20 diciones prácticamente anhidras.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolvente aromático se emplea 1,3-xileno, 1,4-xileno, 1,3,5-trimetilbenceno, clorobenceno, diclorobenceno, nitrobenceno o sus mezclas.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolvente aromático se emplea un alcano, un alcano halogenado, un cicloalcano, un éter de cadena abierta, un éter cíclico o sus mezclas.

10 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque como disolvente aromático se emplea un n-alcano o un cicloalcano con 5 a 12 átomos de carbono en la molécula.

15 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 3 ó 4, caracterizado porque como disolvente no aromático se emplea n-hexano, n-heptano, bencina con un margen de ebullición comprendido entre 80 y 170°C aproximadamente, tetracloruro de carbono, ciclohexano, dietiléter o acetonitrilo.

20 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores 1 a 5, caracterizado porque la reacción se efectúa bajo condiciones practicamente anhidras con valores de agua de hasta 0,1% en peso, preferentemente de hasta 0,05% en peso y en particular de hasta 0,025% en peso.

7.- Procedimiento para la obtención de dicitolopentilen[2,2'-bis(4-alkil-6-t-butilfenoles)], tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 27 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 de Mayo de 1979

CHEMISCHE WERKE LOWI GMBH

J. M. GONZÁLEZ Y POMER
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

