



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8303632**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Vloeibare mengsels van sterisch gehinderde fenolen en werkwijzen voor het toepassen van deze mengsels.**
- ⑤1 Int.Cl³: C09K 15/08, C10L 1/18.
- ⑦1 Aanvrager: Sandoz A.G. te Bazel, Zwitserland.
- ⑦4 Gem.: Ir. L.W. Kooy c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8303632.
- ②2 Ingediend 21 oktober 1983.
- ③2 Voorrang vanaf 25 oktober 1982.
- ③3 Land van voorrang: Bondsrepubliek Duitsland (DE).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: P 3239458 .
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 mei 1984.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Vloeibare mengsels van sterisch gehinderde fenolen en werkwijzen voor het toepassen van deze mengsels.

5 De onderhavige uitvinding heeft betrekking op mengsels van sterisch gehinderde fenolen, die bij kamertemperatuur en tot temperaturen beneden het vriespunt vloeibaar zijn en op werkwijzen voor het toepassen van dergelijke mengsels.

10 Het is bekend sterisch gehinderde fenolen, zoals bijvoorbeeld 2,6-di-tert.butylfenol, 2,6-di-tert.butyl-4-methylfenol of 2,4-dimethyl-6-tert.butylfenol, als antioxydantia in kunststoffen of andere organische materialen toe te passen. Gebruikt men deze antioxydantia in vloeibare substraten, zoals dit bijvoorbeeld bij toepassing in brandstoffen (benzinefrakties) het geval is, dan is het gunstig
15 indien deze antioxydantia in vloeibare vorm aanwezig zijn. Dit is nodig voor de nauwkeurige en snelle dosering bij het toevoegen. Er zijn ^{du}vele pogingen gedaan deze verbindingen in vloeibare vorm te verkrijgen. Zo werden deze verbindingen
20 met organische oplosmiddelen verdund, hetgeen echter ten gevolge van het verdunningseffect ongunstig is. Eveneens werd voorgesteld bepaalde hoeveelheden 2,6-di-tert.butylfenol, 2-tert.butylfenol en 2,4,6-tri-tert.butylfenol te mengen, teneinde op deze wijze een vloeibaar produkt te
25 verkrijgen. Deze mengsels hebben bij lage temperaturen echter de neiging tot uitkristalliseren.

Men heeft nu verrassenderwijze gevonden dat uitgekozen mengsels van 2-tert.butylfenolverbindingen met 2-methylfenolverbindingen kristallisatiepunten bezitten
30 die beneden 10° C en zelfs beneden het smeltpunt liggen en die vooral geschikt zijn voor het toepassen in vloeibare substraten.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op mengsels van sterisch gehinderde fenolen en is daardoor

35

8303632

gekenmerkt dat deze de bestanddelen met formule a en b (a) en (b), in een dusdanige verhouding bevatten, dat het kristallisatiepunt lager dan 10° C ligt en dat in de bestanddelen met formules a en b R_1 een waterstofatoom of een methyl- of tert.-butylgroep, R_2 , onafhankelijk van elkaar, een waterstofatoom en/of een tert.-butylgroep en R_3 een waterstofatoom, een methyl- of tert.-butylgroep voorstellen.

In deze verbindingen is R_1 bij voorkeur een waterstofatoom of de methylgroep. Het verdient aanbeveling dat R_2 een tert.-butylgroep voorstelt en het heeft de voorkeur dat R_3 een methyl- of tert.-butylgroep weergeeft.

Als bestanddeel met formule a komen vooral 2,6-di-tert.butylfenol (a_1), 2,4,6-tri-tert.butylfenol (a_2), 2,6-di-tert.butyl-4-methylfenol (a_3), 2-tert.butylfenol (a_4) en 2-tert.butyl-4-methylfenol (a_5) in aanmerking, of een mengsel van twee of meer van deze verbindingen, bij voorkeur de verbindingen (a_1) en (a_3) of een mengsel van deze verbindingen.

Als bestanddeel (b) is vooral 2,4-dimethyl-6-tert.butylfenol (b_1) en 2-methyl-4,6-di-tert.butylfenol (b_2) of een mengsel van deze verbindingen geschikt.

De betreffende mengsels met lage kristallisatiepunten zijn talrijk in dit gebied en kunnen zonder meer door een deskundige worden bereid. In de regel geven mengsels van de bestanddelen met formule a en b in een verhouding van a:b = 1:4 tot 4:1 kristallisatiepunten, die lager dan 10° C liggen.

In de praktijk kunnen de ruwe produkten, zoals die welke bijvoorbeeld bij het bereiden van de verbindingen (a_1), (a_3), (b_1) en (b_2) worden verkregen, direkt worden toegepast. Deze verbindingen worden tegenwoordig op industriële schaal bereid, waarbij, afhankelijk van het toe te passen uitgangsmateriaal, de verbindingen (a_2), (a_4) en (a_5) enz, als bijprodukten worden verkregen. Hierbij zijn ruwe produkten die mengsels, die bij het butyleren

8303632

van bijvoorbeeld fenol, p-cresol (p-methylfenol) en/of 2,4-xylenol (2,4-dimethylfenol) ontstaan zonder daaropvolgende gefraktioneerde destillatie. Natuurlijk kunnen de te bereiden technische produktmengsels door een overeen-

5 komstige keuze van de te butyleren uitgangsmaterialen sterk variëren, waarbij door de geschikte keuze van het uitgangsmateriaal rechtstreeks een vloeibaar mengsel volgens de uitvinding van de typen verbindingen met formule a en b kan worden verkregen.

10 Zo verkrijgt men bijvoorbeeld bij de industriële bereiding van 2,6-di-tert.butylfenol (a_1) door butylering van fenol een technisch mengsel (a_1T), bestaande uit de verbindingen (a_1), (a_2) en (a_4) in een gemiddelde gewichtsverhouding $(a_1) : (a_2) : (a_4) = 78 : 18 : 4$.

15 Bij de technische bereiding van (a_3) door butylering van 4-methylfenol verkrijgt men bijvoorbeeld een mengsel (a_3T) dat overwegend de verbindingen (a_3) en (a_5) in een gewichtsverhouding van $(a_3) : (a_5) = (90-94) : (10-6)$ bevat.

20 Overeenkomstig verkrijgt men bij de technische bereiding van de verbinding (b_1) bijvoorbeeld een mengsel (b_1T) dat 72 gew.% (b_1) en 28 gew.% aan getert.butyleerde produkt van 2-methylfenol en 2,5-dimethylfenol bevat. De samenstelling hangt van de kwaliteit van het als uitgangsmateriaal toegepaste dimethylfenol af. De technische pro-

25 dukten bevatten vaak nog een geringe, niet storende hoeveelheid niet-omgezette uitgangsmaterialen. De butyleringsomstandigheden zijn bekend.

Voorbeelden voor dergelijke technische mengsels zijn die welke

30

(a_1T) en (b_1T) in een gewichtsverhouding $(a_1T) : (b_1T) = (50-75) : (50-25)$ of

(a_1T), (a_3T) en (b_1T) in een gewichtsverhouding $(a_1T) : (a_3T) : (b_1T) = (ca) 50 : (5-15) : (45-35)$ bevatten.

35

8303632

Dergelijke mengsels volgens de uitvinding blijven betrouwbaar, controleerbaar vloeibaar zonder, rekening houdende met het gewicht, aan de antioxydatieve werking in te boeten. Ze kunnen eveneens goedkoop worden bereid.

Het gebruik van deze antioxydatief werkende verbindingen is voldoende bekend. De vloeibare verbindingen volgens de uitvinding zijn, zoals hiervoor reeds is vermeld, in het bijzonder geschikt voor de bijdosering aan vloeibare substraten. Dergelijke substraten zijn bijvoorbeeld vliegtuigbenzine (turbinebrandstof), waar het toevoegen van talrijke van dergelijke verbindingen, bijvoorbeeld volgens MIL-T-5624 J is toegestaan (U.S.A.F. of NATO-goedkeuring).

Bepaling van het kristallisatiepunt.

Men roert 50-100 g van het te onderzoeken mengsel in een glazen vat en koelt tegelijkertijd langzaam in een koelbad onder toepassing van een keukenzout-ijs- of droogijs-aceton-mengsel. Het mengsel wordt continu gent, bijvoorbeeld door toevoeging van een bij kamertemperatuur vast bestanddeel of door toevoegen van een geringe hoeveelheid van het koude, kristalliserende mengsel. Zodra de kristallisatie optreedt, wordt het koelen onderbroken. Tengevolge van de exotherme kristallisatiewarmte stijgt de temperatuur van het mengsel met 1-2° C. De temperatuur waarbij het totale mengsel vast wordt wordt als "kristallisatiepunt" aangeduid.

Voorbeeld I

Men mengde goed 500 g 2,6-di-tert.butylfenol met 500 g 2,4-dimethyl-6-tert.butylfenol. De beide uitgangsmaterialen hebben een zuiverheid van 98 %. Het mengsel had een kristallisatiepunt van -5° C tot -7° C.

8303632

Voorbeeld II

5 De bestanddelen (a_3) en (b_1) werden gemengd in een verhouding van (a_3) : (b_1) = 1:3. Beide bestanddelen hadden een zuiverheidsgraad van 98 %. Het mengsel had een kristallisatiepunt tussen -12° C en -14° C.

Voorbeeld III

10 Men mengde 750 g van het technische mengsel (a_1T) met 250 g van de verbinding (b_1) (zuiverheidsgraad: 98 %). Het kristallisatiepunt lag tussen -1° C en -2° C.

Voorbeeld IV

15 Men mengde 500 g van het technische mengsel (a_1T) met 500 g van het technische mengsel (b_1T). Dit mengsel had een kristallisatiepunt tussen -14° C en -16° C.

20 Voorbeeld V

Men mengde 500 g van het technische mengsel (a_1T), 75 g van het technische mengsel (a_3T) en 425 g van het technische mengsel (b_1T). Dit mengsel bleef ook bij -10° C vloeibaar en kan zeer goed aan vloeibare brandstoffen worden toegevoegd.

25

30

8303632

C O N C L U S I E S

1. Mengsels van sterisch gehinderde fenolen, met het kenmerk, dat deze de componenten (a) en (b) met respektievelijk formules a en b in een dusdanige verhouding bevatten, dat het kristallisatiepunt lager ligt dan 10° C en in de formules a en b R₁ een waterstofatoom, een methyl- of tert.butylgroep, R₂, onafhankelijk van elkaar, een waterstofatoom of een tert.butylgroep en R₃ een waterstofatoom of een methyl- of tert.butylgroep voorstellen.

2. Mengsels volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat deze als component (a) 2,6-di-tert.-butylfenol (a₁), 2,4,6-tri-tert.butylfenol (a₂), 2,6-di-tert.butyl-4-methylfenol (a₃), 2-tert.butylfenol (a₄) of 2-tert.butyl-4-methylfenol (a₅) of een mengsel van twee of een aantal van deze verbindingen bevatten, bij voorkeur de verbindingen (a₁) en (a₃) of een mengsel van deze verbindingen.

3. Verbindingen volgens een der conclusies 1 en 2, met het kenmerk, dat deze als bestanddeel (b) 2,4-dimethyl-6-tert.butylfenol (b₁) of 2-methyl-4,6-di-tert.-butylfenol (b₂) of een mengsel van deze verbindingen bevatten.

4. Mengsels volgens conclusies 1-3, met het kenmerk, dat deze bestanddelen (a) en (b) in een verhouding van (a) : (b) = 1:4 - 4:1 bevatten.

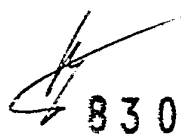
5. Mengsels volgens een der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat deze de bestanddelen (a) en (b) als mengsel van technische zuiverheid bevatten.

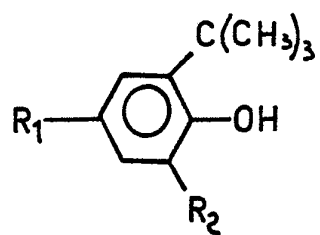
6. Werkwijze voor het toepassen van de mengsels volgens een der conclusies 1-5 als toevoegsel aan brandstoffen, in het bijzonder benzineprodukten voor vliegtuigen (turbinebrandstof).

8303632

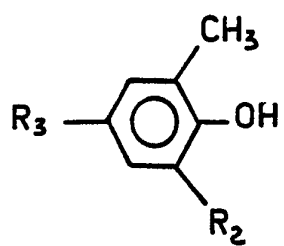
7. Brandstoffen, in het bijzonder vliegtuig-
benzine, die een mengsel volgens een der conclusies 1-5
bevatten.

5 8. Werkwijzen als beschreven in de beschrijving
en/of voorbeelden.

 8303632



a



b