

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION
DIVISIONNAIRE
N° 82 08079**

②

⑤④ Procédé de préparation d'esters de monoacétals de pentaérythritol et nouveaux produits ainsi obtenus, utiles comme additifs pour des polymères.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. ³). C 07 D 319/06; C 08 K 5/15.

②② Date de dépôt..... 10 mai 1982.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : US, 11 mai 1981, n° 262.266.

④① Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 11 du 18-3-1983.

⑦① Déposant : Société dite : BORG-WARNER CHEMICALS, INC., société organisée selon les lois de l'Etat de Delaware. — US.

⑦② Invention de : Ingenuin Hechenbleikner et William Palmer Enlow.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Novapat, cabinet Chereau,
107, bd Pereire, 75017 Paris.

2° demande divisionnaire déposée le 19 août 1982, n° 82 14333.

1.

La présente invention se rapporte à certains esters de monoacétals de pentaérythritol. Plus particulièrement, elle se rapporte aux esters qui contiennent un groupe phénolique dans leur structure. Elle se rapporte également à un procédé par lequel ces esters peuvent être préparés.

Les esters de la présente invention sont utiles comme additifs de polymères. Ils sont spécialement utiles dans des compositions de polymère d'oléfine, par exemple des compositions de polypropylène, où ils servent à conférer une stabilité thermique à de telles compositions. Ils sont aussi utiles comme intermédiaires dans la préparation d'éthers phénoliques qui de leur côté sont utiles comme plastifiants dans des résines de polyester. Généralement, les compositions de polymère d'oléfine ont des propriétés physiques et chimiques qui peuvent se dégrader durant la fabrication, l'emmagasiner, le traitement et l'utilisation. Pour surmonter cette dégradation, ou au moins pour l'inhiber, on a mis au point des systèmes d'additifs qui servent à stabiliser ces polymères quant à la dégradation physique et chimique provoquée par l'exposition à des conditions d'environnement ordinaires. Cependant, tous ces systèmes d'additifs, alors qu'ils sont efficaces dans leur objet, présentent un ou plusieurs inconvénients.

Les polymères d'oléfine sont spécialement sensibles à la dégradation par oxydation. Les températures relativement élevées exigées pour les procédés courants de traitement tels que le laminage sur des rouleaux, le moulage par injection, l'extrusion et analogue, favorisent invariablement l'oxydation parce que ces opérations sont effectuées dans les conditions atmosphériques ordinaires, c'est-à-dire qu'il y a exposition à l'oxygène de l'atmosphère.

L'importance de l'oxydation des polymères réside dans l'effet nocif qu'elle a sur la rhéologie, la morphologie, la couleur, la clarté, le lustre et d'autres propriétés physiques. La résistance aux chocs peut être perdue; la surface peut devenir craquelée ou fendillée. Même un assombrissement de la couleur peut se traduire par un inconvénient esthétique suffisant pour que la composition de polymère d'oléfine ne soit plus utilisable dans son emploi prévu.

Le brevet américain n° 3.948.946 présente des acétals d'hydroxybenzaldéhydes. Les acétals sont les produits réactionnels de 2,2-diméthyl-1,3-propanediol, de pentaérythritol, d'éthylèneglycol, de 1,2-éthanediol, de toluène-3,4-dithiol, etc. Ainsi, le précurseur alcoolique est polyhydroxylé. Cependant, la réaction du pentaérythritol est réalisée jusqu'à l'achèvement, c'est-à-dire que tous les groupes hydroxy aliphatiques sont acétalisés. On dit que les acétals sont des stabilisants efficaces pour des matières organiques.

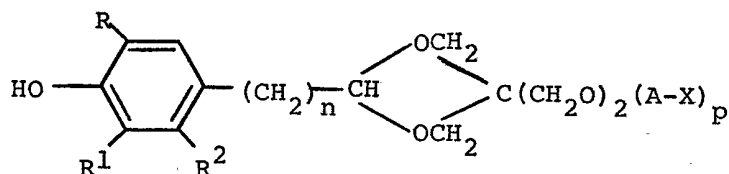
Le brevet américain n° 4.013.619 présente des acétals de certains hydroxyphénylacétaldéhydes et hydroxyphénylpropionaldéhydes, dans certains cas (voir colonnes 16 et 17), avec des restes de pentaérythritol. Les acétals sont des monoacétals ou des diacétals, mais les monoacétals ne contiennent pas de groupes hydroxy aliphatiques n'ayant pas réagi. On dit que les acétals sont efficaces comme stabilisants thermiques dans les compositions de résines synthétiques.

Le brevet américain n° 4.151.211 présente des acétals de 4-hydroxyphénylpropionaldéhydes et des composés hydroxy ou mercapto tels que le pentaérythritol, le dodécylmercaptan et divers autres produits réagissants d'acétalisation, ainsi que leur utilisation pour la stabilisation du polypropylène. Cependant, aucun des acétals ne

contient de groupes hydroxy aliphatiques n'ayant pas réagi. Le brevet français n° 2.301.558 présente certains diacétals de pentaérythritol et de 3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphénylpropionaldéhyde et de 3,5-di-t-butylbenzaldéhyde.

L'invention de la présente demande concerne un ester d'un monoacétal de pentaérythritol ayant la structure :

15



20

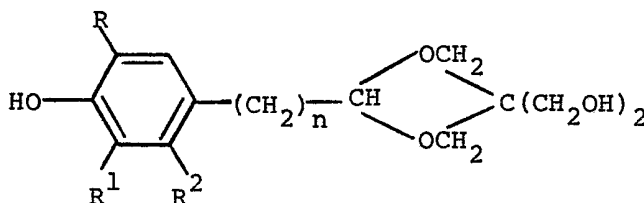
où R est un groupe alkyle, cycloalkyle ou aralkyle ayant 3-10 atomes de carbone, R¹ est un groupe alkyle ayant 1-6 atomes de carbone, R² est un groupe alkyle inférieur ou l'hydrogène, A est O ou P-O, X est un radical organique,

25

n vaut 0-3 et p vaut 1-2.

La présente invention comprend également le procédé de préparation de ces esters consistant à faire réagir un monoacétal de pentaérythritol ayant la structure :

30



35

où R est un groupe alkyle, cycloalkyle ou aralkyle ayant 3-10 atomes de carbone, R¹ est un groupe alkyle ayant 1-6 atomes de carbone et R² est un groupe alkyle inférieur ou l'hydrogène, avec un composé formant des esters ayant la structure Cl_m-A-X où m vaut 1 ou 2, A est O ou P-O, X est

"

C

un radical organique et n vaut 0-3. L'expression "alkyle inférieur" dénote un groupe alkyle ayant 1-4 atomes de carbone.

10 Des espèces à titre d'illustration de R comprennent les groupes méthyle, éthyle, isopropyle, t-butyle, t-amyle, 2,2'-diméthylbutyle, cyclopentyle, cyclohexyle, 2-méthylcyclohexyle, benzyle et phényléthyle; des espèces à titre d'illustration de R¹ comprennent des groupes méthyle, éthyle, isopropyle, t-butyle, t-amyle et 2,2'-diméthylbutyle; des espèces à titre d'illustration de R² comprennent les groupes méthyle, éthyle, n-propyle, isobutyle et l'hydrogène. De préférence, au moins un des R et R¹ est un groupe volumineux, par exemple le groupe t-butyle ou

20 cyclohexyle.

Le radical organique X est un radical aromatique, c'est-à-dire qu'il contient un noyau benzénique. Il peut être un groupe aryle substitué, c'est-à-dire un groupe alkylphényle (où le groupe alkyle a 1-6 atomes de carbone), tel que le groupe 4-t-butylphényle, 2,4-di-t-butylphényle ou 2,6-diisopropylphényle; ou un groupe hydroxyphényle tel que le groupe 4-hydroxy-2-méthyl-3-t-butylphényle, 4-hydroxy-2,3-di-t-butylphényle, 4-hydroxy-3,5-di-t-butylphényle ou 4-hydroxy-2-t-butyl-5-n-octylphényle. Le radical aromatique peut être un radical qui est fixé directement au groupe A, c'est-à-dire par l'intermédiaire d'un atome de carbone benzénique, ou il peut être fixé par l'intermédiaire d'un atome de carbone aliphatique, par exemple le groupe benzyle, 2-phényléthyle, 2-(4-hydroxyphényl)éthyle et 2-(4-hydroxy-3,5-di-t-butylphényl)éthyle.

35

En général, X est le groupe phényle, un groupe alkylphényle ou un groupe (hydroxyphényl)alkyle, où le ou

les groupes alkyles dans chaque cas ont 1-6 atomes de carbone.

Le procédé de la présente invention implique la réaction de l'acétal de pentaérythritol indiqué ci-dessus
5 avec le chlorure d'acide dans des conditions telles qu'on provoque le dégagement d'acide chlorhydrique gazeux. La réaction est légèrement exothermique et il est par conséquent souhaitable d'employer un refroidissement extérieur pour contrôler la réaction. Des quantités stoechiométriques des produits réagissants doivent être employées pour
10 obtenir les résultats les meilleurs, c'est-à-dire que deux moles de chlorure d'acide carboxylique par mole de monoacétal de pentaérythritol, ou une mole du dichlorophosphite par mole de monoacétal de pentaérythritol sont employées.

15 Un accepteur d'acide chlorhydrique gazeux est employé, ordinairement une amine aliphatique tertiaire telle que la triéthylamine ou la tri-n-butylamine, c'est-à-dire une amine ayant 3-12 atomes de carbone et la réaction est le mieux réalisée dans un solvant. Des solvants typiques comprennent le toluène, le dioxane, le benzène et analogue. Tout solvant inerte est convenable. La température de la réaction est ordinairement comprise entre environ
20 10°C et environ 100°C.

Les produits réagissants, le solvant et l'accepteur d'acide chlorhydrique gazeux sont mélangés, agités
25 jusqu'à ce que la réaction soit achevée et le produit solide désiré est séparé. Si on désire un produit pur, la recristallisation dans un hydrocarbure aliphatique chaud (tel que l'hexane) servira généralement à cette fin.

30 Le procédé est illustré par les exemples suivants.

EXEMPLE 1

Un mélange de 13,0 g (0,034 mole) du monoacétal de pentaérythritol et de 3-(4-hydroxy-3,5-di-t-butylphényl) propionaldéhyde, de 17,6 g (0,066 mole) de chlorure de 4-
35 hydroxy-3,5-di-t-butylbenzoyle et de 115 ml de toluène est agité dans un bain de glace jusqu'à ce que la température soit environ de 3°C, et là-dessus on ajoute 11,5 ml

6.

(8,38 g - 0,083 mole) de triéthylamine. Il s'en suit une réaction exothermique et la température s'élève jusqu'à 30°C. L'agitation est poursuivie pendant 45 minutes, puis le mélange est chauffé jusqu'à 80°C et filtré. Le filtrat
5 est retiré pour fournir un résidu pesant 33,0 g; il est cristallisé dans de l'hexane chaud pour donner 11,75 g (42,5 % de la théorie) de cristaux blancs à p.f. de 123-127°C.

EXEMPLE 2

10 Un mélange de 9,59 g (0,025 mole) de monoacétal de pentaérythritol et de 3-(4'-hydroxy-3',5'-di-t-butylphényl)propionaldéhyde, de 10,4 ml (7,6 g - 0,107 mole) de triéthylamine et de 90 ml de dioxane est préparé et agité jusqu'à ce que la totalité des produits soit en solution;
15 une solution de 15 g (0,051 mole) de chlorure de 3-(4'-hydroxy-3',5'-di-t-butylphényl)propionyle est ajoutée lentement avec refroidissement extérieur, et l'agitation est poursuivie pendant 90 minutes à la température ambiante après que la totalité des produits a été ajoutée. La tem-
20 pérature de mélange est élevée jusqu'à 80°C et maintenue à cette valeur pendant 90 minutes, puis le mélange est filtré. Le filtrat est évaporé à sec et le résidu est cristallisé dans de l'hexane chaud pour fournir 16,15 g (71 % de la théorie) du diester désiré p.f. 95-100°C.

25

EXEMPLE 3

Dans un mélange agité de 9,5 g (0,025 mole) du monoacétal de pentaérythritol et de 3-(4'-hydroxy-3',5'-di-t-butylphényl)propionaldéhyde, de 10 ml (7,3 g - 0,103 mole) de triéthylamine et de 100 ml de toluène, on ajoute,
30 avec agitation, 7,68 g (0,025 mole) de phosphite de dichloro-2,4-di-t-butylphényle. Il s'ensuit une réaction exothermique et la température de la réaction est maintenue au-dessous de 40°C au moyen d'un bain de glace. Quand la réaction s'est calmée, le mélange de produit est filtré et
35 le filtrat est évaporé pour fournir 15,0 g d'un résidu gommeux jaune. La recristallisation dans l'heptane chaud fournit 12,5 g (81 % de la théorie) d'un solide jaune clair, à p.f. de 138-140°C.

EXEMPLE 4

Le mode opératoire de l'exemple 2 est répété
sauf que le produit réagissant formé de monoacétal pro-
vient du 3-(2',3'-diméthyl-4-hydroxy-5-t-butylphényl)pro-
5 pionaldéhyde.

EXEMPLE 5

Le mode opératoire de l'exemple 3 est répété sauf
que le produit réagissant formé de phosphite est le phos-
phite de dichloro-2,6-di-t-butylphényle.

10 Les esters d'acétal de la présente invention
sont, comme indiqués précédemment, utiles dans des composi-
tions de polymère d'oléfine. Ils sont généralement présents
dans de telles compositions en combinaison avec un thiodi-
propionate de dialkyle où le groupe alkyle est un groupe
15 ayant 10-20 atomes de carbone; le dithiopropionate de dis-
téaryle est préféré. L'ester d'acétal est utilisé à des con-
centrations allant d'environ 0,01 % à environ 1,0 %; le
thiodipropionate de dialkyle est utilisé dans des concen-
trations allant d'environ 0,05 % à environ 0,75 %.

20 L'efficacité des esters d'acétal de l'invention
en tant que stabilisants de polymère est indiquée par les
résultats résumés dans le tableau ci-dessous. Les résultats
proviennent de tests de stabilité thermique réalisés à
150°C. Chaque échantillon est chauffé à cette température
25 et inspecté à des intervalles périodiques jusqu'à ce qu'il
soit défailant (tel que mis en évidence par fragilisation,
fendillement et/ou craquelure). Les échantillons se compo-
sent chacun de polypropylène contenant 0,10 pph (parties
pour 100 parties de résine), de stéarate de calcium et
30 d'autres additifs qui sont indiqués. Les évaluations de
couleur (Hunter L-b) sont attribuées à chaque échantillon
avant (évaluation initiale) et après (évaluation finale)
600 heures à 150°C.

L'évaluation de la stabilité est mesurée sous
35 forme du nombre d'heures exigé pour la rupture, et est don-
né par la moyenne de ces échantillons.

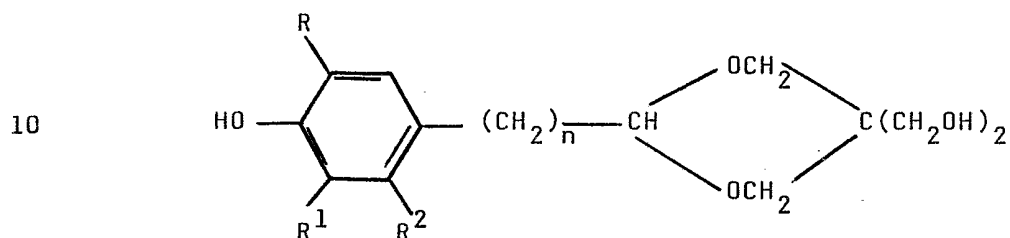
	Ester d'acétal (pph)	DSTDP (pph)	Couleur		Stabilité
			Evaluation initiale	Evaluation finale	
5	Produit de l'exemple 1				----
	0,03	0,25	75,8	74,0	1264
	0,05	0,20	----	----	1368
	0,05	0,30	----	----	1632
	0,075	0,25	75,6	73,9	1800
	0,075	0,30	----	----	
10	Produit de l'exemple 2				
	0,03	0,25	75,6	74,0	1304
	0,05	0,20	----	----	1464
	0,05	0,30	----	----	1664
	0,75	0,25	74,8	72,1	1632
	0,75	0,35	----	----	1824
15	Produit de l'exemple 3				
	0,05	0,25	74,3	----	
	0,10	0,25	74,5	67,9	
20	Produit de l'exemple 4				1416
	0,05	0,25			
25	Produit de l'exemple 5				
	0,05	0,25	76,1	----	
	0,10	0,25	74,3	70,8	
	Aucun pro- duit				168
	----	0,25			

25 Toutes les parties et tous les pourcentages précédents s'expriment, sauf indication contraire, en poids.

30 La présente invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation qui viennent d'être décrits, elle est au contraire susceptible de modifications et de variantes qui apparaîtront à l'homme de l'art.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la préparation d'esters de monoacétal de pentaérythritol, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir un monoacétal de pentaérythritol
5 ayant la formule :



15 où R est un groupe alkyle, cycloalkyle ou aralkyle ayant 3-10 atomes de carbone, R¹ est un groupe alkyle ayant 1-6 atomes de carbone, et R² est un groupe alkyle inférieur ou l'hydrogène, avec un composé formant des esters ayant la structure Cl-A-X où A est O, X est un radical organique et
20 " C

n vaut 0-3.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R et R¹ représentent chacun un groupe t-butyle
25 et R² est l'hydrogène.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R est le groupe t-butyle et R¹ et R² représentent chacun le groupe méthyle.

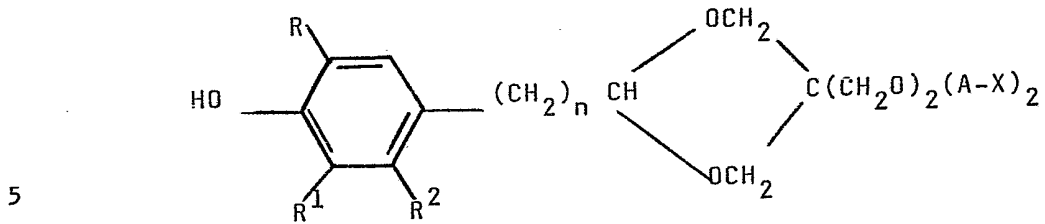
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé
30 en ce que X est un groupe aromatique.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que X est un groupe phényle.

6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que X est un groupe alkylphényle.

7. A titre de produit industriel nouveau, ester
35 d'un monoacétal de pentaérythritol ayant la structure :

10.



où R est un groupe alkyle, cycloalkyle ou aralkyle ayant
 3-10 atomes de carbone, R¹ est un groupe alkyle ayant 1-6
 10 atomes de carbone, R² est un groupe alkyle inférieur ou
 l'hydrogène, A est O, X est un radical organique et n vaut
 " C
 0-3.

15 8. Ester selon la revendication 7, caractérisé
 en ce que X est un groupe aromatique.

9. Ester selon la revendication 8, caractérisé
 en ce que X est un groupe phénolique.

10. Ester selon la revendication 8, caractérisé
 en ce que X est un groupe alkylphényle.

20