



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 298 842**

51 Int. Cl.:
C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04800460 .0**

86 Fecha de presentación : **25.11.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1694757**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **30.08.2006**

54 Título: **Composición antioxidante de difenilamina octilada y procedimiento de preparación correspondiente.**

30 Prioridad: **25.11.2003 SK 4562003**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2008

73 Titular/es: **Duslo, A.S.**
Administratívna budova, ev.c. 1236
927 03 Sal'a, SK

72 Inventor/es: **Andruskova, Viera;**
Uhlár, Jan;
Lehocký, Peter y
Horák, Jaroslav

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición antioxidante de difenilamina octilada y procedimiento de preparación correspondiente.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una composición antioxidante a partir de difenilamina, así como a composiciones antioxidantes a partir de difenilamina. Dichas composiciones pueden utilizarse como estabilizadores eficaces para materiales poliméricos, lubricantes y aceites. Se utilizan como aditivos para la estabilización de productos orgánicos que sufren degradación oxidativa, térmica o inducida por la luz.

Antecedentes de la técnica

La mayoría de materiales poliméricos, aceites y lubricantes producidos industrialmente requieren la presencia de sustancias añadidas intencionadamente a efectos de garantizar la estabilidad requerida durante su procesamiento, almacenamiento y utilización en artículos acabados. Estas sustancias retrasan o inhiben los fenómenos de oxidación no deseados en un sustrato determinado, de tal modo que previenen el deterioro completo por influencia del oxígeno, del aumento de temperatura, de la radiación UV y de la tensión mecánica.

Los requisitos anteriores son cumplidos por sustancias con efecto antioxidante. De entre las más conocidas y las más utilizadas de las mismas, se encuentra el grupo de antidegradantes amínicos, por ejemplo N-fenil-1-naftilamina, N-(4-terc-octilfenil)-naftilamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina (CS AO 261 085 y CS AO 226 248). Las mismas pueden ser modificadas fácilmente y es posible obtener sustancias con las propiedades requeridas para un amplio espectro de diversos materiales, así como de condiciones de uso del procesamiento y explotación.

Las difenilaminas alquiladas son eficaces en aceites, lubricantes para máquinas de turbina, aviones, y en cualquier lugar en el que exista una elevada temperatura de trabajo, y en combinación con otros aditivos garantizan una elevada protección antioxidante y térmica (CS AO 226 248, US n° 3.414.618). Normalmente, son ligeramente colorantes, resistentes al amarilleo posterior en comparación con la difenilamina no sustituida, la cual, independientemente de sus propiedades antioxidantes, tiende a amarillear en mezclas de gomas.

El documento US 2003/142932 A1 da a conocer un material de llenado para cable de cobre o de fibra óptica que comprende un componente hidrocarburo y un sistema antioxidante que comprende (a) un antioxidante fenólico primario con contenido en azufre; (b) una mezcla de monoalquil butil/octil difenilamina y dialquil butil/octil difenilamina; y (c) un fosfito o fosfonito orgánico. Es evidente que este sistema antioxidante incluye además estabilizadores adicionales.

Se prepara una mezcla de monoalquil butil/octil difenilamina y dialquil butil/octil difenilamina (un componente del sistema antioxidante de D1) mediante alquilación de difenilamina con diisobutileno en una relación molar comprendida entre 1:1,1 y 1:2,5 en presencia de un catalizador de tierras activado por ácido, a una temperatura de reacción, por lo menos, de 160°C, dejándose progresar la reacción hasta que el contenido de dioctildifenilamina disminuye por debajo del 25% en peso y el contenido de difenilamina por debajo del 10% en peso; y se eliminan el catalizador y el diisobutileno no reaccionado (procedimiento descrito en la patente US n° 4.824.601, véase la referencia en D1, página 2, párrafo [0022]).

El objeto del documento EP-A-0 475 904 es una composición de partida para la preparación de fenotiazinas que contienen una mezcla de difenilaminas (una temperatura, por lo menos, de 160°C, un contenido en dioctildifenilamina por debajo del 30% en peso, preferentemente por debajo del 25% en peso, y un contenido en difenilamina por debajo del 10% en peso, preferentemente por debajo del 5% en peso). Un inconveniente de este procedimiento de preparación consiste en el hecho de que en dichas condiciones de reacción (temperatura 160°C o superior), además de la alquilación, se produce también la disociación de difenilamina alquilada con grupos C8 y la formación de un número elevado de productos de disociación en la mezcla de reacción. La mezcla con dicha composición tiene un impacto negativo en el proceso posterior de finalización: una demanda mayor y un número mayor de etapas necesarias para alcanzar la composición antioxidante con la cantidad mínima de productos de disociación no deseados. El otro inconveniente es el elevado contenido de difenilamina no reaccionada, que afecta negativamente a las propiedades de la composición antioxidante (mayor toxicidad, menor eficacia antioxidante).

El documento EP-A-0 309 285 da a conocer un polipropileno estabilizado contra la degradación oxidativa durante el procesamiento mecánico mediante la presencia de una cantidad estabilizante de una composición antioxidante que comprende: a) por lo menos, una diarilamina seleccionada de entre el grupo que consiste en diarilamina sustituida con alquilo y diarilamina sustituida con aralquilo, y b) por lo menos, un fenol protegido estéricamente, es decir, una composición antioxidante "amina + fenol", donde una de las diarilaminas sustituidas con aralquilo es p,p'-dialquildifenilamina (específicamente p,p'-dioctildifenilamina).

El documento US-A-4.226.947 da a conocer un procedimiento para producir espumas flexibles de uretano con una densidad baja y capaces de prevenir la combustión espontánea durante la producción y almacenamiento de espumas flexibles de uretano combinando compuestos polihidroxiilo, poliisocianatos, agua, catalizadores, tensoactivos, agentes

espumantes y otros aditivos, la mejora que comprende la utilización de entre 5,0 y 12,0 partes en peso de agua basadas en 100 partes en peso de los compuestos de polihidroxilo, y no menos de 0,1 partes en peso de antioxidantes de amina aromáticos, siendo el antioxidante de amina aromático, por lo menos, uno seleccionado de entre el grupo que consiste (entre otros) en 4,4'-dioctildifenilamina. Ninguno de estos documentos da a conocer un procedimiento de preparación de una composición antioxidante basada en difenilamina.

El objeto del documento US-A-4.146.687 es una espuma de poliuretano retardante de llama que comprende como uno de sus componentes un antioxidante de amina seleccionado de entre el grupo constituido por (entre otros) 4,4'-dioctildifenilamina, preparándose básicamente dicha espuma de poliuretano mezclando los componentes individuales. El documento US-A-2.990.394 da a conocer composiciones poliméricas estabilizadas que contienen (entre otros) como uno de los antioxidantes difenilamina alquilada, posiblemente una mezcla de octildifenilamina para-mono-terciaria y octildifenilamina para,para'-diterciaria, es decir una mezcla de dos tipos de difenilamina octilada. En estos documentos no se hace referencia alguna al procedimiento de preparación de una composición antioxidante basada en la difenilamina.

Las difenilaminas alquiladas se preparan mayoritariamente mediante una reacción típica de Friedel-Crafts de alquilación de aminas aromáticas mediante olefinas. Las alquilaciones industriales utilizan el catalizador típico de Friedel-Crafts AlCl_3 . También son adecuados otros catalizadores, como por ejemplo H_2SO_4 , HF anhídrido, H_3PO_4 en portadores, diversos aluminosilicatos, zeolitas o arcillas pilareadas. Las ventajas del AlCl_3 son su elevada actividad catalítica y su insolubilidad en sustancias orgánicas, y las desventajas son su elevada sensibilidad a la presencia de agua, sus propiedades corrosivas, su costosa eliminación de la mezcla de reacción, así como el hecho de que aparecen una gran cantidad de aguas residuales, la presencia de cloro en los productos y presencia de subproductos indeseables, incluyendo aquellos alquilados en el nitrógeno.

El AlCl_3 pertenece a los catalizadores de alquilación eficaces para difenilamina que, además de acelerar la alquilación en las posiciones 4, 4' de la difenilamina, también cataliza las reacciones de disociación siempre que el reactivo sea diisobutileno. Aparecen derivados terc-butilo, y en las reacciones subsiguientes cantidades considerables de trioctildifenilamina, provocando una disminución en la cantidad de 4,4'-dioctildifenilamina deseada. Estos puntos débiles se solucionan parcialmente utilizando catalizadores basados en bentonita (US nº 6.315.925). En el documento SU 443 026 se describe la utilización de algunos aluminosilicatos sin activación previa. Los inconvenientes de este procedimiento son la baja actividad del catalizador y su calidad variable, incluso si procede de una misma fuente. Los aluminosilicatos naturales también se activan mediante un ácido a efectos de aumentar su eficacia catalítica (US nº 2.943.112, US nº 4.163.757, US nº 4.824.601). Los inconvenientes de utilizar catalizadores basados en bentonita según las patentes US anteriores son una baja concentración de 4,4'-dioctildifenilamina y un contenido elevado de difenilamina no reaccionada (de hasta el 5%).

La alquilación de aminas aromáticas se lleva a cabo alquilando agentes prevalentemente constituidos por olefinas, particularmente isobuteno, diisobutileno, noneno, estireno, alfa-metilestireno (US nº 2.943.112, US nº 3.714.258, SK PP 743-98 publicada); el alqueno también puede ser 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octano, 1-noneno, o sus mezclas. La alquilación de aminas aromáticas, por ejemplo, por noneno se describe en el documento SK PP 743-98, en el que se utiliza un exceso molar de entre cuatro y diez veces, referido a la difenilamina, para la preparación del producto resultante, y la alquilación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 150 y 220°C. Los inconvenientes de que adolece este procedimiento son la temperatura relativamente elevada y el elevado exceso de noneno que debe ser eliminado posteriormente de la mezcla de reacción para su regeneración, es decir, junto con la elevada temperatura de reacción, el aumento de los costes de producción.

La patente US nº 5.672.752 da a conocer la utilización de un catalizador basado en bentonita que resulta preferida en el procedimiento de monoalquilación a dialquilación en condiciones específicas, tales como la temperatura y la relación molar de difenilamina con respecto a diisobutileno (DFA : DIB). Una desventaja de este procedimiento es el hecho de que no proporciona un producto con la cantidad requerida de 4,4'-dioctildifenilamina. La alquilación de DFA mediante diisobutileno utilizando aluminosilicato activado se describe en el documento US nº 5.520.848. La síntesis de 4,4'-dioctildifenilamina a partir de DFA y DIB, siendo su contenido menor del 25% en la mezcla de reacción, utilizando arcilla activada, tal como el catalizador Fulcat 22B, se describe en el documento US nº 4.824.601. Sin embargo, el producto de reacción todavía contiene un 10% de DFA no reaccionada.

Además, un inconveniente de todos los procedimientos anteriores, tal como se ha mencionado, es la concentración relativamente baja de 4,4'-dioctildifenilamina (menos del 30%).

El objetivo de la presente invención es dar a conocer un procedimiento de preparación de una composición antioxidante a partir de difenilamina, así como una composición antioxidante obtenida mediante dicho procedimiento, superando los inconvenientes mencionados.

Exposición de la invención

El problema mencionado anteriormente se resuelve mediante el procedimiento de preparación de una composición antioxidante a partir de difenilamina según la presente invención, por alquilación catalítica de difenilamina mediante alqueno en presencia de un catalizador de alquilación, cuya naturaleza consiste en que la alquilación catalítica de la difenilamina se lleva a cabo mediante diisobutileno con un exceso de diisobutileno con respecto a la difenilamina,

5 en presencia de arcilla ácida como catalizador en una cantidad comprendida entre el 5 y el 30% en peso, referida a difenilamina, a una temperatura comprendida entre 140 y 160°C. Se elimina el agua contenida en el catalizador, a continuación se deja que la difenilamina complete la reacción con el diisobutileno y, una vez completada la reacción, la mezcla de reacción se separa del catalizador y el diisobutileno no reaccionado se elimina del producto de reacción que contiene difenilaminas octiladas.

La reacción catalítica de alquilación de difenilamina mediante diisobutileno se lleva a cabo a presión atmosférica o a una sobrepresión de hasta 0,6 MPa, con una concentración del catalizador comprendida entre el 5 y el 30% en peso.

10 Son catalizadores adecuados las arcillas ácidas activadas basadas en un silicato laminado, por ejemplo montmorillonita, activadas mediante ácidos minerales, tales como ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, en los que el contenido de humedad es preferentemente menor del 10%, por ejemplo los tipos disponibles comercialmente con las designaciones Fulcat 22B, arcillas ácidas K5, K10, Jeltar 100, Jeltar 300 o Nobelin FF y Nobelin GF.

15 Una ventaja del procedimiento de preparación de composiciones antioxidantes de difenilaminas octiladas según la presente invención consiste en la necesidad de un exceso molar menor del agente alquilante o de su mezcla, en comparación con el procedimiento de producción de mezclas a partir de alquenos superiores (SK PP 743-98), a pesar del hecho de que el diisobutileno presenta una cadena ramificada y puede sufrir disociación, siendo esto permitido por unas condiciones de reacción más suaves. Las condiciones de reacción más suaves y la necesidad de eliminar una
20 cantidad menor de diisobutileno no reaccionado permiten la obtención de composiciones antioxidantes preferentes desde el punto de vista de la pureza y del contenido de componentes en las posiciones 4 y 4,4' de la difenilamina, y están abaratando la tecnología.

Una ventaja adicional es que el catalizador puede ser reutilizado tras su separación del medio de reacción, o sin su separación, en el siguiente lote, con adición o sin adición de catalizador nuevo. Los catalizadores utilizados en este
25 procedimiento de producción pueden separarse de la mezcla de reacción por filtración, centrifugación o decantación, y se pueden volver a utilizar en la reacción catalítica de alquilación de difenilamina mediante diisobutileno. El catalizador utilizado se reutiliza en los lotes segundo a noveno, y la cantidad añadida de catalizador nuevo está comprendida entre el 0,01% en peso y el 70% en peso, referida a la carga de catalizador en el primer lote de alquilación.

30 Una ventaja del procedimiento según la presente invención es también el hecho de que la reacción se lleva a cabo sin adición de disolventes orgánicos. La composición química deseada de la mezcla resultante se obtiene tras la alquilación mediante el procesamiento-destilación de componentes de punto de ebullición bajo a presión atmosférica o a una presión disminuida, la rectificación, la extracción y/o cristalización utilizando un disolvente o un agente de extracción. Son adecuados como disolventes metanol, etanol, isopropanol, ciclohexanodiol, ciclohexano y/o diisobutileno.
35

Los productos del procedimiento de producción descritos son composiciones antioxidantes con un grado elevado de conversión de la difenilamina de partida, que se pueden separar fácilmente del catalizador utilizado gracias al sistema catalítico utilizado y a las condiciones de reacción, y además con un contenido muy bajo de difenilaminas
40 trialquiladas. Además, las propiedades blanqueantes de las arcillas ácidas utilizadas como catalizadores aseguran una coloración significativamente más clara de las composiciones en comparación con las composiciones preparadas utilizando $AlCl_3$. Los catalizadores comerciales que son catalizadores sólidos eficaces son arcillas Fuller - Fulcat 22B, Fulmont 237, arcillas basadas en montmorillonita KSF, K10, catalizador Süd Chemie K5 y arcillas activadas por ácido basadas en bentonita, aunque también la arcilla ácida natural Zikijevská opoka.

45 Su ventaja, en comparación con el $AlCl_3$, consiste en la posibilidad de separación simple a partir de la mezcla de reacción mediante filtración, y en la utilización de sus propiedades blanqueantes, obteniéndose un producto considerablemente más claro que el obtenido con $AlCl_3$.

La producción de las composiciones puede llevarse a cabo mediante un procedimiento discontinuo, continuo o
50 posiblemente semicontinuo.

Las composiciones antioxidantes a partir de difenilamina preparadas mediante el procedimiento de preparación mencionado anteriormente contienen entre un 65 y un 98% en peso de dioctildifenilamina, como máximo un 29%
55 en peso de monoctildifenilamina, como máximo un 5% en peso de octilbutildifenilamina, como máximo un 1,5% en peso de trioctildifenilamina y como máximo un 1% en peso de difenilamina, mientras que el resto consiste en productos de disociación de diisobutileno con difenilamina; o entre un 83 y un 89% en peso de dioctildifenilamina, entre un 7 y un 13% en peso de monoctildifenilamina, entre un 0,8 y un 4% en peso de octilbutildifenilamina, entre un 0,1 y un 1,5% en peso de trioctildifenilamina y entre un 0,1 y un 1% en peso de difenilamina, así como entre un 92 y un 94,5% en peso de dioctildifenilamina, entre un 2,5 y un 4,5% en peso de monoctildifenilamina, entre un 1,4
60 y un 2% en peso de octilbutildifenilamina, entre un 0,3 y un 1% en peso de trioctildifenilamina y como máximo un 0,5% en peso de difenilamina, y posiblemente entre un 96 y un 98% en peso de dioctildifenilamina, entre un 0,6 y un 2,1% en peso de monoctildifenilamina, entre un 0,8 y un 1,1% en peso de octilbutildifenilamina, entre un 0,1 y un 0,5% en peso de trioctildifenilamina y como máximo un 0,3% en peso de difenilamina.

65 Resulta preferido que la composición de difenilaminas octiladas contenga, por lo menos, un 83% en peso de dioctildifenilamina, hasta un 10% en peso de monoctildifenilamina, hasta un 4% en peso de octilbutildifenilamina, hasta un 1,5% en peso de trioctildifenilamina y hasta un 1% en peso de difenilamina.

Asimismo, resulta preferido que la composición contenga, por lo menos, un 92% en peso de dioctildifenilamina, hasta un 5% en peso de monooctildifenilamina, hasta un 2% en peso de octilbutildifenilamina, hasta un 1% en peso de trioctildifenilamina y hasta un 0,5% en peso de difenilamina.

- 5 Son aún más preferidas las composiciones antioxidantes que contienen, por lo menos, un 95% en peso de dioctildifenilamina, hasta un 2% en peso de monooctildifenilamina, hasta un 1% en peso de octilbutildifenilamina, hasta un 0,5% en peso de trioctildifenilamina y como máximo un 0,3% en peso de difenilamina.

- 10 Las composiciones antioxidantes mencionadas tienen un contenido extremadamente reducido de trioctildifenilamina y un contenido muy bajo de difenilamina (la trioctildifenilamina y la difenilamina reducen la eficacia antioxidante de las composiciones antioxidantes y, además, la difenilamina confiere propiedades no deseadas, por ejemplo toxicidad, a los productos). De este modo, el aumento de la pureza de la composición se manifiesta por una mejor acción protectora en mezclas de gomas.

- 15 También el hecho de que las composiciones mencionadas existen en estado sólido puede considerarse una ventaja, siendo este hecho preferido, particularmente desde el punto de vista de la capacidad de almacenamiento y transporte.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente el objeto de la invención sin limitarlo.

20 Ejemplos de formas de realización de la invención

Ejemplo 1

- 25 Se cargaron 100 g de difenilamina (DFA) perfundida en un reactor de vidrio, equipado con un agitador, un refrigerador con elemento azeotrópico, un embudo de separación y un termómetro. A continuación, se añadieron 30 g de un catalizador basado en bentonita Nobelin FF (30% en peso, referido a DFA). Después de mezclar el catalizador, la mezcla se calentó hasta una temperatura de 160°C y durante 5 horas se añadieron uniformemente 397 g de diisobutileno. Durante la primera hora desde el inicio de la adición de diisobutileno, se separó azeotrópicamente por destilación el agua originada a partir del catalizador.

- 30 Después de utilizar todo el diisobutileno, la mezcla de reacción se dejó reaccionar durante 14 horas más. Tras completarse la reacción, se dejó sedimentar el catalizador y se calentó la mezcla. Después de separar por destilación el diisobutileno, se obtuvo una composición que contenía un 70,2% en peso de dioctildifenilamina, un 25,8% en peso de monooctildifenilamina, un 2,8% en peso de octilbutildifenilamina, un 0,5% en peso de trioctildifenilamina y un 0,4% en peso de difenilamina. El resto del 100% en peso consistía en productos de disociación del diisobutileno (DIB).

Ejemplo 2

Comparativo

- 40 En el aparato del ejemplo 1 se añadieron 0,2 moles de $AlCl_3$ a 1 mol de difenilamina fundida. La mezcla se calentó a 115°C. Todo el diisobutileno se suministró a esta temperatura y, tras eliminar el catalizador y destilar el diisobutileno no reaccionado, después de 6 horas se obtuvo una mezcla de reacción que contenía un 66,2% en peso de dioctildifenilamina, un 25,4% en peso de monooctildifenilamina, un 0,2% en peso de octilbutildifenilamina, un 1,79% en peso de trioctildifenilamina y un 3,3% en peso de difenilamina. El resto consistía también en productos de disociación de DIB.

Ejemplo 3

Comparativo

- 50 En el aparato del ejemplo 1 con la cantidad de difenilamina fundida tal como en el ejemplo 2, se añadieron 0,25 moles de $AlCl_3$. La mezcla se calentó a 115°C. Todo el diisobutileno se suministró a esta temperatura. Tras eliminar el catalizador y destilar el diisobutileno no reaccionado, y tras la compleción de la reacción, se obtuvo una mezcla de reacción que contenía un 67,3% en peso de dioctildifenilamina, un 23,1% en peso de monooctildifenilamina, un 0,3% en peso de octilbutildifenilamina, un 2,2% en peso de trioctildifenilamina y un 2,7% en peso de difenilamina.

Ejemplo 4

- 60 En el aparato del ejemplo 1, con la cantidad de stock crudo tal como en el ejemplo 1, se cargó la difenilamina fundida, y al catalizador utilizado en el ejemplo 1 se añadió un 20% en peso de catalizador nuevo Nobelin FF, referido a la cantidad de catalizador del primer lote. La mezcla se calentó a una temperatura de 140°C y en el transcurso de 5 horas se añadió diisobutileno. Tras 21 horas, se interrumpió la reacción y la mezcla se procesó tal como en el ejemplo 1. La composición obtenida contenía un 65,8% en peso de dioctildifenilamina, un 29,1% en peso de monooctildifenilamina, un 2,0% en peso de octilbutildifenilamina, un 0,3% en peso de trioctildifenilamina y un 0,4% en peso de difenilamina.

ES 2 298 842 T3

El catalizador se utilizó en otros experimentos, 9 veces en total después de cargar nuevos materiales de partida y añadiendo cada vez un 30% en peso de catalizador nuevo, reemplazándose el Nobelin FF por Nobelin GF tras la cuarta adición de un 30% de catalizador nuevo al catalizador utilizado. Tras 21 horas de reacción, la composición resultante contenía un 70,86% en peso de dioctildifenilamina, un 21,5% en peso de monoctildifenilamina, un 2,2% en peso de octilbutildifenilamina, un 0,5% en peso de trioctildifenilamina y un 0,2% en peso de difenilamina.

Tras el noveno uso repetido del catalizador y la adición de catalizador nuevo, la composición obtenida contenía un 66,0% en peso de dioctildifenilamina, un 28,0% en peso de monoctildifenilamina, un 2,0% en peso de octilbutildifenilamina, un 0,33% en peso de trioctildifenilamina y un 0,2% en peso de difenilamina.

Ejemplo 5

En el aparato del ejemplo 1 con la cantidad de difenilamina fundida tal como en el ejemplo 1, se añadieron 15 g del catalizador Fulcat 22 (15% en peso, referido a DFA). Tras mezclar el catalizador, la mezcla se calentó a una temperatura de 160°C y en el transcurso de 10 horas se añadieron uniformemente 397 g de diisobutileno. Durante la primera hora desde el inicio de la adición de diisobutileno, se separó azeotrópicamente por destilación el agua originada a partir del catalizador. Después de 18 horas, la reacción se interrumpió y la mezcla se procesó tal como en el ejemplo 1.

La mezcla de reacción obtenida contenía un 68,5% en peso de dioctildifenilamina, un 24,9% en peso de monoctildifenilamina, un 4,9% en peso de octilbutildifenilamina, un 1,4% en peso de trioctildifenilamina y un 0,3% en peso de difenilamina.

Ejemplo 6

En el aparato del ejemplo 1, se cargó difenilamina fundida en una cantidad tal como en el ejemplo 1 y se añadieron 20 g del catalizador Jeltar 300 (20% en peso, referido a DFA). Tras mezclar el catalizador, la mezcla se calentó a una temperatura de 140°C y en el transcurso de 5 horas se añadió uniformemente el diisobutileno. Durante la primera hora desde el inicio de la adición de diisobutileno, se separó azeotrópicamente por destilación el agua originada a partir del catalizador, y después de 28 horas, la reacción se interrumpió y la mezcla se procesó tal como en el ejemplo 1.

La mezcla de reacción obtenida contenía un 67,9% en peso de dioctildifenilamina, un 28,7% en peso de monoctildifenilamina, un 1,3% en peso de octilbutildifenilamina, un 0,2% en peso de trioctildifenilamina y un 0,4% en peso de difenilamina.

Ejemplo 7

En el aparato del ejemplo 1 con la cantidad de difenilamina y diisobutileno tal como en el ejemplo 1, se cargó difenilamina fundida y se añadieron 20 g del catalizador K5 Süd Chemie (20% en peso, referido a DFA). Tras mezclar el catalizador, la mezcla se calentó a una temperatura de 140°C y durante 5 horas se añadió uniformemente el diisobutileno. Durante la primera hora desde el inicio de la adición de diisobutileno, se separó azeotrópicamente por destilación el agua originada a partir del catalizador, y después de 21 horas, la reacción se interrumpió y la mezcla se procesó tal como en el ejemplo 1.

La composición obtenida contenía un 69,8% en peso de dioctildifenilamina, un 25,0% en peso de monoctildifenilamina, un 1,0% en peso de octilbutildifenilamina, un 0,3% en peso de trioctildifenilamina y un 0,2% en peso de difenilamina.

Ejemplo 8

A partir de la mezcla de reacción del ejemplo 1, se eliminó el catalizador por decantación y el diisobutileno no reaccionado se separó por destilación a partir de la fase líquida a una temperatura comprendida entre 103 y 107°C y a una presión de 101 kPa (alternativamente a una temperatura de 68°C y una presión de 20 kPa).

Posteriormente, la mezcla obtenida se ajustó a la composición química deseada mediante la rectificación de fracciones ligeras en una columna empaquetada a una temperatura comprendida entre 148 y 153°C y a una presión comprendida entre 8 y 10 Pa. Se obtuvo la composición requerida, formada por el residuo de la destilación, que contenía un 84,3% en peso de dioctildifenilamina, un 9,9% en peso de monoctildifenilamina, un 1,6% en peso de octilbutildifenilamina, un 0,5% en peso de trioctildifenilamina y un 0,01% en peso de difenilamina.

Ejemplo 9

La composición antioxidante preparada según el ejemplo 1 se ajustó a la composición química requerida por cristalización a partir de la mezcla de reacción según los ejemplos 1 a 8 en metanol, etanol, isopropanol, ciclohexanol, ciclohexano y/o diisobutileno, de tal modo que se añadieron 100 ml de disolvente a la misma con agitación a una temperatura de 50°C, y tras refrigerar a 10°C la mezcla cristalizó. El producto cristalino se filtró y se secó.

ES 2 298 842 T3

La composición química de las composiciones cristalizadas a partir de diversos disolventes se indica en la tabla I.

TABLA I

Composición química de las composiciones antioxidantes tras la cristalización

Disolvente	Metanol	Etanol	Isopropanol	Ciclohexanol	Ciclohexano	Diisobutileno
Composición [% en peso]						
diocetildifenilamina	96,7	84,8	78,9	83,0	72,9	92,1
monooctildifenilamina	1,8	12,2	18,4	12,4	23,1	4,9
octilbutildifenilamina	0,8	0,8	0,9	2,1	0,7	1,6
octilbutildifenilamina	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
difenilamina	0,01	0,1	0,2	0,1	0,2	0,05

Ejemplo 10

Se añadieron 100 ml de metanol a 60 g del producto de reacción del ejemplo 4. La suspensión obtenida se calentó a una temperatura de 60°C y se filtró a 10°C. Tras lavar la torta de filtración con metanol, se obtuvo un residuo de destilación con la siguiente composición: 93,8% en peso de diocetildifenilamina, 3,8% en peso de monooctildifenilamina, 1,8% en peso de octilbutildifenilamina, 0,3% en peso de triocetildifenilamina y 0,0% en peso de difenilamina.

Ejemplo 11

Se cargaron 200 g de la mezcla de reacción del ejemplo 6 en el aparato de destilación, se calentó la mezcla y, a una temperatura de 240°C y a presión atmosférica, se destiló un dímico de diisobutileno, y a una temperatura de 175°C y una presión de 20 kPa se destiló difenilamina con una parte de monooctildifenilamina, de tal modo que el residuo de destilación se obtuvo con la siguiente composición: 92,6% en peso de diocetildifenilamina, 2,5% en peso de monooctildifenilamina, 1,8% en peso de octilbutildifenilamina, 0,3% en peso de triocetildifenilamina y 0,0% en peso de difenilamina.

Tras refrigerar a una temperatura de 150°C y disminuir la presión a 10 kPa, se destilaron otros 10 g de mezcla de octilbutildifenilamina y monooctildifenilamina. Tras añadir una mezcla equimolar de etanol, isopropanol, ciclohexanol, ciclohexano, diisobutileno y metanol en una cantidad de 10 g, la mezcla se calentó a 60°C, se refrigeró a 20°C y se filtró. La torta de filtración obtenida tenía la siguiente composición: 97,5% en peso de diocetildifenilamina, 0,9% en peso de monooctildifenilamina, 0,9% en peso de octilbutildifenilamina, 0,2% en peso de triocetildifenilamina, 0,01% en peso de difenilamina.

Ejemplo 12

Las composiciones antioxidantes de difenilaminas octiladas de los ejemplos 2, 8 y 11 se utilizaron en una concentración de 2 partes en peso/100 partes de goma a efectos de estabilizar la goma natural. Estas composiciones antioxidantes bajo la designación DODFA 1, DODFA 2, DODFA 3, y los otros antioxidantes Dusanox 86 y TMQ (Flectol) se añadieron a una base NR llenada con negro de carbón (SMR5, Vulkán 3, ZnO, estearina).

El transcurso del envejecimiento termooxidativo de vulcanizados preparados y estabilizados de este modo se controló en base al cambio en las propiedades físico-mecánicas básicas de piezas de muestra vulcanizadas a una temperatura de 145°C utilizando el procedimiento según ISO 3417 durante entre 5 y 12 días en corriente de aire y a una temperatura de 70°C. Los resultados se indican en la tabla II.

ES 2 298 842 T3

TABLA II

Propiedades físico-mecánicas de los vulcanizados antes y después del envejecimiento termooxidativo (70°C)

	Sin antioxid.	1	2	3	4	5	Tiempo [días]
Módulo de alargamiento	2,6	2,4	2,4	2,4	2,3	2,4	0
100% [MPa]	2,8	3,5	3,7	4,0	3,9	3,7	5
	2,6	3,5	3,5	3,4	3,6	3,3	7
	3,0	3,6	3,6	3,7	3,8	3,5	12
Módulo de alargamiento	7,0	6,5	6,2	6,4	6,2	6,3	0
200% [MPa]	6,8	9,5	10,1	10,8	10,7	10,3	5
		9,4	9,6	9,2	9,7	9,0	7
		9,6	9,7	9,4	10,4	9,5	12
Módulo de alargamiento	13,3	12,4	10,2	12,2	11,9	18,1	0
300% [MPa]	11,7	16,8	17,8	18,7	18,9	18,2	5
		16,2	16,4	15,3	16,8	15,6	7
							12
Resistencia a la tracción	29,7	28,5	28,0	28,3	29,4	28,3	0
[MPa]	13,9	23,4	25,4	23,2	25,9	24,9	5
	6,0	19,2	19,0	19,6	20,1	18,7	7
	3,41	11,8	12,3	13,3	16,5	12,0	12
Alargamiento a la rotura	530	534	532	530	551	532	0
[MPa]	365	394	405	357	393	390	5
	179	348	349	358	358	351	7
	110	234	237	253	284	240	12

Antioxidantes utilizados

1. DODFA 1: composición según el ejemplo 2
2. DODFA 2: composición según el ejemplo 8
3. DODFA 3: composición según el ejemplo 11
4. TMQ: polimerizado 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina
5. Dusanox 86: 4-(1,1-dimetilbenzil)-difenilamina y 4,4'-(1,1-dimetilbenzil)-difenilamina

ES 2 298 842 T3

TABLA III

Resistencia de los vulcanizados contra la tensión dinámica antes y después del envejecimiento termooxidativo (3 días a 100°C)

Muestra	Número de ciclos [kc]	
	0 días	3 días/100 °C
Sin antioxidante	12,3	5,1
DODFA 1	17,5	14,27
DODFA 2	16,9	13,17
DODFA 3	17,17	13,53
TMQ	17,87	11,78
Dusantox 86	16,97	13,10

Leyenda

kc - kilociclos

A partir de los resultados indicados, resulta obvio el efecto antioxidante de la composición de difenilaminas octiladas, que aumenta para un tiempo de exposición más prolongado.

Aplicabilidad industrial

Las composiciones antioxidantes preparadas mediante el procedimiento según la presente invención pueden ser utilizadas en la industria química, de gomas y de aceites con el fin de estabilizar materiales poliméricos, lubricantes, aceites y gasolinas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de preparación de una composición antioxidante a partir de difenilamina por alquilación catalítica de difenilamina mediante un exceso de diisobutileno en presencia de un catalizador de alquilación, **caracterizado** porque la alquilación catalítica de difenilamina se lleva a cabo con un exceso de tres veces, como máximo, de diisobutileno con respecto a difenilamina en presencia de arcilla ácida como catalizador en una cantidad comprendida entre el 5 y el 30% en peso, referido a difenilamina, a una temperatura comprendida entre 140 y 160°C, eliminándose el agua contenida en el catalizador y, posteriormente, dejando que la difenilamina complete la reacción con el diisobutileno, y después de que la reacción se haya completado, la mezcla de reacción se separa del catalizador, se elimina de la misma el diisobutileno no reaccionado y se obtiene el producto de reacción.
- 10 2. Procedimiento de preparación según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la alquilación catalítica de la difenilamina se lleva a cabo a presión atmosférica.
- 15 3. Procedimiento de preparación según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la alquilación catalítica de la difenilamina se lleva a cabo a una sobrepresión de hasta 0,6 MPa.
- 20 4. Procedimiento de preparación según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la alquilación catalítica de la difenilamina se lleva a cabo en el transcurso de un periodo comprendido entre 18 y 28 horas.
- 25 5. Procedimiento de preparación según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la alquilación catalítica de la difenilamina se lleva a cabo en presencia de un catalizador seleccionado de entre el grupo constituido por Nobelin FF, Nobelin GF, Jeltar 100, Jeltar 300, catalizador K5, K10 Süd Chemie, Fulcat 22B.
- 30 6. Procedimiento de preparación según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el diisobutileno no reaccionado y los componentes que presentan un punto de ebullición bajo eventualmente presentes se eliminan por destilación azeotrópica.
- 35 7. Procedimiento de preparación según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el catalizador se reutiliza después de su separación del medio de reacción, o sin su separación, en un lote posterior con o sin adición de catalizador nuevo, utilizándose el catalizador en los lotes segundo a noveno y estando comprendida la cantidad añadida de catalizador nuevo entre 0,01 y 70% en peso, referida a la carga de catalizador en el primer lote de alquilación.
- 40 8. Procedimiento de preparación según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el producto de reacción se procesa posteriormente por rectificación en una columna empaquetada a una temperatura comprendida entre 148 y 153°C y a una presión comprendida entre 8 y 10 Pa.
- 45 9. Procedimiento de preparación según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el producto de reacción se deja cristalizar a partir de un disolvente seleccionado de entre el grupo constituido por etanol, isopropanol, ciclohexanol, ciclohexano, diisobutileno y metanol, o a partir de una mezcla de estos disolventes.
- 50 10. Procedimiento de preparación según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el producto de reacción se extrae mediante uno o más disolventes seleccionados de entre el grupo constituido por etanol, isopropanol, ciclohexanol, ciclohexano, diisobutileno y metanol.
- 55
- 60
- 65