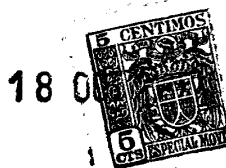


JE.

238256

238256



P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de

WESTERN ELECTRIC COMPANY INCORPORATED, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en NEW YORK (E.U.) 195 Broadway,

por:

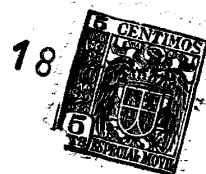
"Procedimiento para estabilizar materiales poliméricos esencialmente saturados".

=====

M e m o r i a d e s c r i p t i v a.

Este invento se refiere a la estabilización de materiales poliméricos para impedir que se deterioren por oxidación, incluyendo en ellos pequeñas cantidades de antioxidantes. Los materiales poliméricos que se estabi-

5 lizan conforme a este invento son esencialmente poli-



meros de hidrocarburos saturados que contienen átomos de hidrógeno terciario, y copolímeros que comprenden tales polímeros.

5 Los materiales poliméricos que entran en la clase de los eficazmente estabilizados tanto contra la oxidación provocada por absorción de luz ultravioleta, referida aquí como "oxidación ultravioleta", como contra la producida en ausencia de rayos ultraviolados, denominada en adelante "oxidación térmica", comprenden polietileno, polipropileno, polibuteno-1,3-metipenteno-1, y mezclas y copolímeros que contengan uno o varios de estos cuerpos. Los materiales estabilizados por los antioxidantes aquí descritos contienen todos átomos de hidrógeno terciario, y comprenden polímeros en los que esos átomos se presentan irregularmente, como en el polietileno, o de modo ordenado, como en el polipropileno. Numéricamente, el margen de frecuencia de tales átomos en materiales estabilizados conforme a este invento comprende aproximadamente desde 1 hidrógeno terciario por 100 átomos de carbono hasta 1 hidrógeno terciario por 2 átomos de carbono. Aunque estos materiales son generalmente los productos polimerizados de monómeros que contienen 4 o menos átomos de carbono, también se estabilizan por el procedimiento de esta patente polímeros de monómeros superiores con los átomos de hidrógeno terciario requeridos.

10

15

20

25

El polietileno, actualmente el más común de la clase de polímeros considerada, tiene una importancia comercial considerable como agente de moldeo y revestimiento, y como material aislante y dieléctrico. Una de las principales ventajas del polietileno es su gran resisten-

30

18 03



5      cia dieléctrica, unida a sus propiedades repelantes del  
agua y del vapor de agua. Por sus excelentes propieda-  
des mecánicas, entre ellas resistencia a la tracción y  
al roce, el polietileno se usa cada vez más como mate-  
rial envolvente para cables.

10      Sin embargo, por desgracia, los materiales po-  
liméricos de referencia se deterioran por efecto de la  
luz solar y del calor, que oxidan la estructura polimé-  
rica, de cadena larga y reducen por ello la resistencia  
15      a la tracción, el punto de fragilidad por baja tempera-  
tura y las propiedades dieléctricas. Como la oxidación  
térmica, en sentido estricto se acelera apreciablemente  
al aumentar la temperatura, se tropieza con dificultades  
al moldear, extruár o ejecutar otras operaciones que im-  
20      pliquen el empleo de temperaturas altas. En una insta-  
lación en descubierto, se pueden producir ambos tipos de  
oxidación.

25      El deterioro oxidativo del polietileno ha atraí-  
do mucho la atención de los investigadores dentro del ra-  
mo, y se ha desarrollado un amplio sector de agentes co-  
nocidos por "antioxidantes", que, incorporados al políme-  
ro en cantidades mínimas, lo protegen efectivamente con-  
tra efectos térmicos oxidantes. Estos antioxidantes sue-  
len ser compuestos aromáticos que contienen como substi-  
tuto un grupo hidroxilo o un grupo amino secundario, lo  
25      cual implica el impedimento estérico derivado de un subs-  
tituto voluminoso o de la naturaleza del núcleo. Son  
substitutás típicos con impedimento estérico grupos al-  
quílicos con más de 4 átomos de carbono, que pueden es-  
30      tar ramificados para aumentar el volumen. Un excelente



trabajo relativo a antioxidantes y a los requisitos de resonancia y de impedimento estérico en tales compuestos es el de Wheland en "Advanced Organic Chemistry", 2ª edición, capítulos IX y X. Una exposición más concreta sobre degradación del polietileno se contiene en "Modern  
5 Plastics", vol. 31, pags. 121-124, septiembre de 1953.

Investigadores especializados han desarrollado también un medio eficaz para prevenir la oxidación ultravioleta. Para evitar la adsorción de rayos ultravioleta, se incorpora al polietileno una dispersión muy fina  
10 de partículas de carbono, en cantidades del orden de 0,5 a 5% en peso, calculado sobre el polímero. Esta dispersión de carbono sirve de pantalla, y reduce simplemente la adsorción de luz ultravioleta.

Pero aunque los antioxidantes del comercio, incorporados a polímeros tales como el polietileno, los protegen de los efectos de la oxidación térmica, y aunque el uso de una dispersión de partículas de negro de humo bloquea en efecto la absorción apreciable de luz ultravioleta por el polímero, evitando así la degradación por  
15 este agente, la estabilización del polímero frente a ambas influencias no se ha logrado combinando los dos factores. Si bien se sabía que ciertos tipos de negro de humo ejercen una moderada acción antioxidante sobre el polietileno, al preservar hasta cierto punto el polímero de degradación térmica, además de funcionar como una  
20 pantalla contra la luz, las combinaciones de negro de humo y antioxidantes comerciales en el polietileno han producido una reducción importante del lapso de protección contra la degradación térmica por oxidación. En muchos  
25 casos, antioxidantes normalmente eficaces han resultado  
30



completamente inútiles en presencia de negro de humo. Para explicar este fenómeno se han supuesto que el grupo amino u otro grupo antioxidante puede actuar en reciprocidad con el negro de humo y queda incapacitado para reaccionar con los radicales oxigenados del polímero.

Estudios experimentales encaminados a la sustitución del carbono por otros materiales ligeros de protección no han proporcionado hasta ahora un sustituto comercial eficaz. En el terreno comercial, se intenta vencer este obstáculo cargando el polímero con cantidades cada vez mayores de antioxidante cuando se emplea negro de humo. Sin embargo, acaso por la extensa superficie activa que presenta el carbono dispersado, el aumento de antioxidante dentro de los límites de su compatibilidad con el polímero no ha prolongado apreciablemente el lapso de protección contra la degradación térmica oxidativa.

De conformidad con este invento, se ha descubierto una clase de antioxidantes que no pierden su eficacia cuando se combinan con negro de humo dispersado en polímeros de hidrocarburos saturados, como el polietileno. En contraste con los antioxidantes comerciales de aminas secundarias, que suelen inutilizarse en combinación con negro de humo, muchos de los antioxidantes aquí descritos se hacen más activos en presencia de esa substancia.

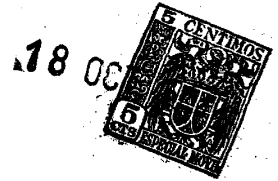
Los antioxidantes empleados en el procedimiento de esta patente, son todos tioéteres de compuestos fenólicos que contienen como substitutms, además de uno o más grupos hidroxilo, al menos un grupo alquilo normal o ramificado, que probablemente provoca el impedimento estérico. La fórmula general de los compuestos antio-



xidantes empleados en este procedimiento en combinación con negro de humo, en un material polimérico como el polietileno, se representa en la Fórmula 1 de la hoja de fórmulas anexa a esta memoria. En esta fórmula  $x$  es un número entero, de 1 a 3; R, un grupo alquilo normal que contiene de 6 a 20 átomos de carbono, o un grupo alquilo ramificado con 3 a 6 átomos de carbonos; y R', hidrógeno o un grupo alquilo normal con 6 o menos átomos de carbono. En la fórmula general que antecede, el número total de átomos de carbono contenidos en una fracción entera de la molécula no debe exceder de unos 30, pues un número mayor de estos átomos podría dar origen a una molécula poco manejable por pesada, e impedir la dispersión fácil del material en el polímero, y un aumento del peso molecular atenúa la actividad antioxidante en proporción al peso. En el sustituto R, un grupo alquilo normal con 6 ó más átomos de carbono es bastante flexible para que el carbono más distante del anillo pueda desviarse, con relación a un grupo hidroxilo, a una posición próxima a la ocupada por uno de los carbonos ramificados en un sustituto butilo terciario, que constituye un grupo antiestérico eficaz.

Ejemplos de compuestos que entran en el ámbito de la fórmula general precedente son:

- 25 4,4'-tiobis-(6-tercibutil-3-etilfenol)
- 4,4'-tiobis-(6-tercibutil-3-propilfenol)
- 4,4'-tiobis-(6-tercibutil-3-n-propilfenol)
- 4,4'-tiobis-(6-tercibutil-3-secundipropilfenol)
- 4,4'-tiobis-(6-tercibutil-3-butilfenol)
- 30 4,4'-tiobis-(6-tercibutil-3-n-butilfenol)



- 4,4'-tiobis-(6-tercibutil-3-isobutilfenol)
- 4,4'-tiobis-(6-tercibutil-3-secundibutilfenol)
- 4,4'-tiobis-(6-tercibutil-3-tercibutilfenol)
- 4,4'-tiobis-(6-amil-3-metilfenol)
- 5 4,4'-tiobis-(6-n-amil-3-metilfenol)
- 4,4'-tiobis-(6-isoamil-3-metilfenol)
- 4,4'-tiobis-(6-secundiamil-3-metilfenol)
- 4,4'-tiobis-(6-terciamil-3-metilfenol)
- 4,4'-tiobis-(6-amil-3-etilfenol)
- 10 4,4'-tiobis-(6-amil-3-propilfenol)
- Sulfuro de di-(5-decil-resorcinol)
- Sulfuro de di-(5-octadecil-resorcinol)
- Sulfuro de di-(5-pentadecil-catecol)
- Sulfuro de di-(5-decil-catecol)
- 15 Se observará que todos los antioxidantes empleados en el procedimiento de esta patente, son del tipo fenólico, a diferencia de los comerciales de aminas secundarias. La mayoría de los antioxidantes fenólicos, en contraste con los de aminas secundarias, no alteran el color del polietileno, y hasta ahora se había creído que los compuestos de tipo fenólico eran mucho menos eficaces en el polietileno que los antioxidantes típicos de aminas secundarias. Por esta razón se han utilizado agentes fenólicos solo cuando era obligado obtener un producto final claro, y este requisito justificaba una reducción del periodo de protección. En consecuencia, el pequeño número de antioxidantes comerciales de tipo fenólico no ha encontrado mas que una aplicación limitada, y tampoco se han tenido en cuenta cuando eraasimismo necesario preservar el producto de la absorción ultravioleta.
- 20
- 25
- 30

18 OCT



leta por el empleo de negro de humo.

Un antioxidante disponible en el comercio y comprendido en la fórmula general precedente es el 4,4'-tiobis-(6-tercibutil-m-cresol), cuya estructura se representa en la Fórmula 2 de la hoja de fórmulas.

Las figuras del plano adjunto se ofrecen con objeto de señalar las ventajas resultantes de la práctica del invento, y representan:

La figura 1, un diagrama de tres curvas, que indica las características protectoras de un antioxidante contenido dentro de la fórmula general antes citada, tanto en polietileno claro como combinado con negro de humo en el mismo polímero, en comparación con una muestra de polímero puro.

La figura 2, un diagrama de tres curvas, que indica las características protectoras de un segundo antioxidante comprendido en la fórmula general antes citada, tanto en un polímero claro como en un polímero que contenga negro de humo además del antioxidante.

Dos curvas de la figura 1 derivan de datos experimentales, e indican la absorción de oxígeno de una muestra de polietileno que contenía 0,1% en peso de 4,4'-tiobis-(6-tercibutil-m-cresol) en polietileno claro (curva -1-) y en combinación de 3% de negro de humo dispersado en polietileno (curva 2). Los datos proceden de una serie de ensayos efectuados conforme a una prueba tipo de aceleración. De acuerdo con la técnica de esta prueba, que se expone con detalle más adelante, se trituran muestras del polímero contenido en el antioxidante con o sin negro de humo, se moldean en forma de discos, y se ex-



ponen a una corriente de oxígeno, en condiciones repro-  
ducibles, a 140°C. Empleando un método que se describirá  
a continuación, se mide la cantidad de oxígeno absorbido  
por la muestra; este oxígeno constituye una indicación  
5 directa del grado de oxidación del polímero, y por ello,  
de la estabilización de la muestra. Para los fines aquí  
expuestos, se considera que la cantidad crítica de oxí-  
geno que puede absorber el polietileno u otro polímero  
de hidrocarburo saturado, sin alterar seriamente sus pro-  
10 piedades mecánicas, viene a ser de 0,5%, que, en las prue-  
bas de aceleración simbolizadas por las curvas de los  
diagramas, equivale a una absorción aproximada de oxíge-  
no de 10 cm<sup>3</sup>. por gramo.

Volviendo a la figura 1, las curvas trazadas  
15 lo están sobre coordenadas, indicando las ordenadas el  
oxígeno absorbido en centímetros cúbicos, y las abscisas,  
el tiempo en horas. Se ve que en cada una de las curvas  
I y II, la primera derivada de los datos de absorción  
relativos a la muestra clara, y la segunda de los refe-  
20 rentes a la muestra que contiene negro de humo además  
del antioxidante, hay una porción de pendiente moderada  
3-4 en la curva I, y 3-5 en la curva II, después de las  
cuales se hace relativamente empinada la rampa. Las por-  
ciones escarpadas de las curvas I y II son respectiva -  
25 mente 4-6 y 5-7. Durante esa parte de las operaciones  
simbolizadas por los trechos 3-4 y 3-5 en las curvas I y  
II, la muestra se oxida muy despacio, lo cual indica que  
el antioxidante protege al polímero. Después de los pun-  
tos de transición 4 y 5, en las curvas I y II, las mues-  
30 tras absorben oxígeno rápidamente, lo que indica oxida-

78 OCT.



ción autocatalítica y consiguiente degradación del polímero. La curva N sirve para indicar el ritmo de oxidación de una muestra de polietileno sin antioxidante, ni negro de humo.

5 Al estudiar datos como los expuestos en la figura 1, un término común de referencia es el "periodo de inducción". Se entiende por tal, el periodo que va desde la ordenada siguiendo el eje de abscisas, hasta el punto donde se intercepta la porción extrapolada de la curva, más allá de los cambios de pendiente que se producen en los puntos 4 y 5. Extrapolando la porción 6-4 de la curva I hasta su encuentro con la abscisa en 8, se obtiene un periodo de inducción 3-8 de unas 530 horas. La extrapolación del trecho 7-5 de la curva II hasta su cruce en -9- con la abscisa indica que el periodo de inducción para la muestra que contiene negro de humo es del orden de 580 horas. Además del aumento del periodo de inducción conseguido para el polietileno con negro de humo en combinación con el antioxidante, se ve que el ritmo de oxidación que sigue al periodo de inducción es substancialmente menor para la muestra que contiene negro de humo que para la muestra clara. Suponiendo un límite crítico de 10 cm<sup>3</sup> de oxígeno absorbido, se ve que la muestra con negro de humo, representada por la curva II, se halla en condiciones satisfactorias durante unas 750 horas, mientras que la muestra clara representada por la curva I no se mantiene en estado satisfactorio más que durante unas 580 horas.

30 Con relación a la figura 2, vemos registradas en ella sobre coordenadas, el oxígeno absorbido en cen-

78 OCT.



5 tímetros cúbicos (ordenadas) y el tiempo en horas (abs-  
cisas), para una muestra de polietileno que contenía 0,1%  
de sulfuro de di-(5-pentadecil-resorcinol), en la curva  
III, y para otra que contenía además 3% de negro de humo,  
en la curva IV. Para fines de comparación, se ha inclui-  
do una curva N que indica el ritmo de oxidación de polie-  
tileno sin antioxidante ni negro de humo. La estructura  
del sulfuro de di-(5-pentadecil-resorcinol) es la repre-  
sentada por la Fórmula 3 de la hoja de fórmulas.

10 De las curvas se desprende que mientras la mues-  
tra clara permanece útil durante unas 162 horas, la que  
contiene negro de humo además del antioxidante mantiene  
una vida útil del orden de 190 horas. La curva N indica  
que el polietileno no protegido resiste solo alrededor  
15 de nueve horas de exposición a una atmósfera de oxígeno  
a 140°C, antes de absorber 10 cm<sup>3</sup> de oxígeno por gramo  
de polímero.

20 Los antioxidantes empleados en unión de negro  
de humo, conforme a este invento, se preparan convenien-  
temente por condensación de la molécula no conjugada con  
dicloruro de azufre. A continuación se ofrecen dos ejem-  
plos que exponen tales métodos de preparar los antioxi-  
dantes empleados con relación a los datos registrados en  
las figuras 1 y 2.

25 Preparación de 4,4'-tiobis-(6-tercibutil-m-cresol)

30 Un matraz redondo de tres bocas se proveyó de  
agitador mecánico tipo Herschberg, embudo de adición y  
condensador refrigerado por agua. Se cargó el matraz  
con 94,4 g. (0,58 mol) de 6-tercibutil-m-cresol y 400  
ml. de tetracloruro de carbono. Se puso en marcha el

18 Oct



agitador, y, después de haberse disuelto todo el 6-tercibutil-m-cresol, se añadió a gotas, en 48 minutos, una solución fría (aproximadamente a 0°C) de 29,4 g. (0.29 mol) de dicloruro de azufre en 100 ml. de tetracloruro de carbono. El contenido del matraz y el embudo de adición estaban a temperatura ambiente (24°C) antes de iniciar la reacción. Aproximadamente media hora después de haber añadido la solución de dicloruro de azufre, se advirtió una ligera subida de temperatura, que alcanzó una máxima de 31°C durante el resto de la adición. Terminada la adición de disulfuro de azufre, se siguió agitando por espacio de otra hora. Se filtró el contenido del matraz, y los cristales separados se recrystalizaron en benceno. El producto final era un material cristalino blanco, con 3,7 g. de peso y punto de fusión a 160°C. Los datos referentes al punto de fusión y las analogías subsiguientes indicaron que este material era 4,4'-tiobis-(6-tercibutil-m-cresol).

El efecto de un antioxidante conforme al invento, asociado a negro de humo disperso, se ha visto en un ejemplo de material polimérico esencialmente saturado que contenía átomos de hidrógeno terciario ordenados. Así como una muestra de polipropileno sin protección mantenida a una temperatura de 140°C resistió la exposición a una atmósfera de oxígeno solidurante alrededor de tres horas antes de absorber 10 cm<sup>3</sup>. por gramo de oxígeno, una muestra del mismo polímero que contenía 0,2% en peso de 4,4'-tiobis-(6-tercibutil-m-cresol) y 3% en peso de negro de humo, en iguales condiciones, no absorbió esta cantidad crítica de oxígeno hasta pasadas unas 17 horas.



Preparación de sulfuro de di-(5-pentadecil-resorcinol),

Un matraz redondo de tres bocas se proveyó de un agitador de nicromo tipo Herschberg, un embudo de adición y un condensador con refrigeración de agua. En el matraz se pusieron 6,5 g. (1/8 mol) de pentadecil-resorcinol y 500 ml. de éter anhidro. Se puso en marcha el agitador, y, una vez disuelto todo el pentadecil-resorcinol, al cabo de dos a tres minutos, se agregó a gotas en un lapso de 40 minutos una solución de 6,5 g. (1/16 mol) en 15 ml. de éter anhidro. El contenido del matraz y el embudo de adición estaban a temperatura ambiente (24°C) antes de iniciar la reacción. Después de haber añadido alrededor de un tercio de la solución de dicloruro de azufre, se observó un ligero aumento de temperatura, que llegó hasta un máximo de 31°C. Terminada la adición del dicloruro de azufre, se continuó agitando durante una hora. El contenido del matraz se pasó a un frasco de destilación, y se eliminó la mayor parte del disolvente a presión reducida. Después de varias recristalizaciones en etanol absoluto, se obtuvo un compuesto cristalino de color canela claro, en cantidad de 7,9 gramos, y que fundió a 157°C. El punto de fusión concor-  
dió con análisis ulteriores, que indicaron que el producto final era sulfuro de di-6-pentadecil-resorcinol),

A continuación se expone un bosquejo de la técnica del ensayo, que es la seguida en los experimentos origen de los datos registrados en las figuras 1 y 2.

Método de ensayo acelerado.

El antioxidante del polietileno y el negro de humo, cuando se emplean, se mezclan por amasamiento en

78 00



un molino de dos cilindros de 6 x 12 pulgadas, con velocidades aproximadas de 25 y 35 rpm., a una temperatura del orden de 120°C. El polietileno empleado en estos experimentos es comercial, de elevado peso molecular y obtenido a gran presión, suministrado por la Bakelite Company con el nombre de DYNK; Este polímero de base se vende mucho para aplicaciones tales como revestimiento de cables y aislamiento de conductores de alambre. En los casos en que el punto de fusión del antioxidante estudiado rebasaba 255°F., (99°C.) se preparó primero una carga patrón de antioxidante en polietileno, con mayor cantidad de antioxidante que la descrita en la muestra; luego se diluyó el antioxidante contenido en la carga patrón al nivel requerido, que era generalmente del orden de 0,1%.

Tratándose de antioxidantes con punto de fusión por debajo de 255°F, las mezclas se elaboraron directamente a la concentración deseada, poniendo cuidado en evitar pérdidas de antioxidante por evaporación. Las mezclas que contenían negro de humo se prepararon a partir de una mezcla patrón de 25% de negro de humo en DYNK, y este procedimiento se siguió con objeto de asegurar una buena dispersión del negro de humo en el polietileno. En todos los ejemplos se siguió el mismo método de molturación. Esta técnica general proporcionaba notoriamente la dispersión mejor posible del antioxidante y del negro de humo en el polietileno.

Preparada la mezcla necesaria, se moldearon láminas de prueba de unos 50 mils de espesor. De las láminas se recortaron luego discos de 14 mm.; cuatro de ellos, cada uno en una capsulita somera de vidrio, se co-



locaron en un tubo de vidrio Pyrex aplicado a un manómetro de mercurio, con unos 2 g. de óxido de bario en polvo (o de un absorbente similar). La vasija de reacción se evacuó y rellenoó alternativamente de oxígeno de 99,5% de pureza mínima, varias veces, para asegurar la exclusión de gases atmosféricos. Luego se colocó en una estufa con circulación de aire, a fin de mantener una temperatura dada con más o menos 1°C, por todo su volumen interno, y se conectó en seguida con una bureta de gases llena de oxígeno, provista de un corto tubo de polivini-  
lo. La estufa se había calentado previamente a 140°C; después de alcanzar equilibrio a esta temperatura, el sistema se ajustó al cero de escala a la presión atmosférica. Se tomaron lecturas de absorción de oxígeno a esta presión, una cada cuatro a doce horas.

Los compuestos estabilizados conforme a este invento contienen todos negro de humo en proporciones de 0,5 a 5% en peso del polímero, y con preferencia del orden de 3% en peso. Por encima de un 5%, se ha comprobado que se alteran las propiedades mecánicas del polímero, y se advierte que aumenta mucho la fragilidad a baja temperatura. No ha sido posible preservar eficazmente de la luz con cantidades de negro de humo inferiores a 0,5% en peso. Se comprende, desde luego, que para ello es necesario dispersar bien el negro de humo por todo el polímero. Los entendidos en la materia conocen bien métodos de lograr tal dispersión. El término "negro de humo" comprende aquí todas las formas de carbono que han resultado eficaces para preservar de la luz materiales poliméricos. En general, el tamaño de las partículas

3 OCT



de tal negro de humo es del órden de menos de 1000 angstroms.

Aunque el contenido en antioxidante del compuesto específicamente reseñado aquí es de 0,1% en peso, se ha comprobado que tales compuestos son útiles dentro del márgen de 0,01 a un 2%, sin alterar seriamente las propiedades mecánicas del polímero, y preservando eficazmente el mismo de degradación térmica oxidativa.

N O T A

10 Se reivindica como objeto de esta patente:

1) Procedimiento para estabilizar materiales poliméricos esencialmente saturados, que contienen átomos de hidrógeno terciario, contra la degradación térmica y ultravioleta, caracterizado por la adición de partículas de carbono y de un compuesto de la estructura representada por la Fórmula 1 de la hoja de fórmulas; cuya fórmula, x representa un número entero comprendido entre 1 y 3; R es un radical alquilo elegido del grupo que comprende radicales alquilo normales con 6 a 20 átomos de carbono y radicales alquilo ramificados con 3 a 6 átomos de carbono; y R' es un radical elegido del grupo que comprende hidrógeno y radicales alquilo normales con 6 o menos átomos de carbono; siendo 30 el número máximo de átomos de carbono contenidos en la fracción encerrada entre corchetes de la referida fórmula y obteniéndose de esta manera un material polimérico estabilizado.

2) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las mencionadas partículas de carbono son de un tamaño máximo de 1000 angstroms y se emplean substancialmente en la proporción de 0,5 a 5% en peso del producto final, mientras que el mencionado com-

18 OCT 1961



puesto se emplea en la proporción de 0.01 a 5% del producto final.

5 3) Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el material polimérico de hidrocarburo esencialmente saturado es un homopolímero de hidrocarburo esencialmente saturado.

10 4) Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el material polimérico de hidrocarburo esencialmente saturado es un copolímero de hidrocarburo esencialmente saturado.

15 5) Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto que se añade al material polimérico es 4,4'-tiobis-(6-tercibutil-m-cresol).

20 6) Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el compuesto que se añade al material polimérico es sulfuro de di-(5-pentadecil-resorcinol).

25 7) Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el material polimérico es un polímero que contiene átomos de hidrógeno terciario no ordenados.

30 8) Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el polímero es polietileno.

35 9) Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el compuesto que se añade al material polimérico es 4,4'-tiobis-(6-tercibutil-m-cresol).

40 10) Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el material polimérico es un polímero que contiene átomos de hidrógeno



terciario ordenados.

11) Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el polímero es polipropileno.

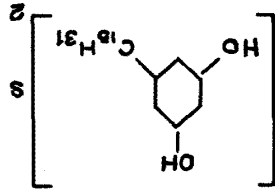
5 12) Procedimiento para estabilizar materiales poliméricos esencialmente saturados.

Esta memoria consta de diez y ocho páginas escritas por una sola cara.

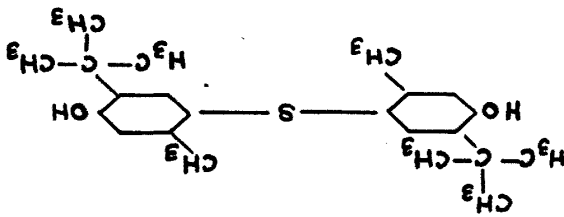
BARCELONA, 27 de Mayo de 1957

P. A.

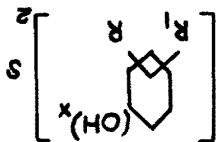
*[Handwritten signature]*  
 P.A.  
 JOSE M. WOLFE  
 P. P.



FORMULA 3

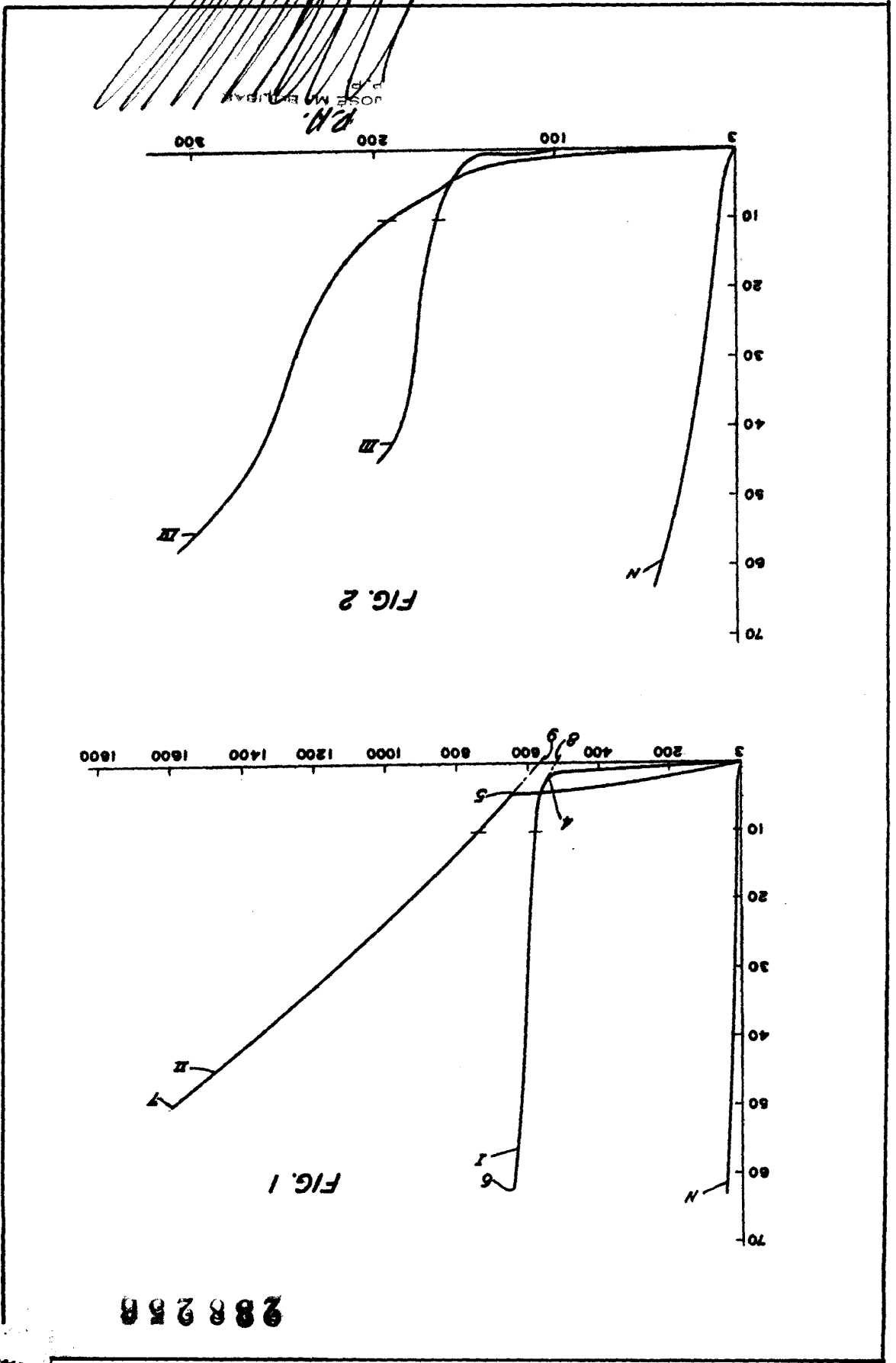


FORMULA 2



FORMULA 1

2882R9



288258



WESTERN ELECTRIC CO. INC.

WESTERN ELECTRIC CO. INC.