



PATENTE DE INVENCIÓN

I.O.I. Case No. P.14259/14281/14528.

259956

Memoria Descriptiva

sobre:

"Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras".

=====

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank,
Londres, Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a composiciones perfeccionadas. Es bien sabido que es conveniente incorporar antioxidante en el caucho y los polímeros y copolímeros sólidos de hidrocarburos alifáticos insaturados, por ejemplo politeno (los polímeros sólidos de etileno),



259950

5. polipropileno, poliisobutileno, polibuteno-1, poli-3-metil-butileno-1, poli-4-metil-penteno-1, y los polímeros y copolímeros de butadieno e isopreno. Estos polímeros a continuación y en las reivindicaciones adjuntas, se denominarán polímeros olefínicos sólidos, como antes se ha definido.

10. La mayor parte de los antioxidantes conocidos, dan lugar a la coloración o manchado de estos materiales polímeros, especialmente después de someter las composiciones que los contienen al envejecimiento o curado por el calor y la luz.

15. Se han propuesto algunos compuestos fenólicos como antioxidantes no-colorantes, pero se ha comprobado en general que son menos efectivos que los antioxidantes a base de aminas aromáticas y, por tanto, estas últimas se prefieren frecuentemente a pesar de los inconvenientes comúnmente asociados con su naturaleza colorante.

20. Los polímeros sólidos e isotácticos de mono- α -olefinas alifáticas, con cuya denominación se indican polímeros sólidos de mono- α -olefinas alifáticas, no menos del 75% de los cuales es insoluble en heptano, especialmente el polipropileno isotáctico, son materiales con excelentes propiedades mecánicas y eléctricas, que se moldean fácilmente en tiras, cintas y revestimientos por procedimientos normales de la industria de plásticos,

25. tales como el moldeo por extrusión e inyección. Sin embargo, se ha comprobado, en general, que estos polímeros se degradan rápidamente y se transforman en quebradizos cuando se encuentran en presencia de cobre, especialmente

30. al someterse a temperaturas elevadas aun cuando tengan,



259956

mezclados con ellos, los mejores antioxidantes conocidos en la técnica.

5. Constituye un objeto de este invento el proporcionar nuevas composiciones estabilizadoras que conviertan a los polímeros olefínicos sólidos antes definidos en notablemente resistentes a la oxidación y, en aplicaciones preferidas, proporcionen composiciones que, con los mencionados polímeros olefínicos, acusen una tendencia muy reducida a la coloración o manchado.

10. Otro objeto de este invento consiste en proporcionar nuevas composiciones polímeras que se establezcan de modo útil con las mencionadas composiciones estabilizadoras.

15. Constituye el objeto de una forma más restringida de este invento, el proporcionar nuevas composiciones aislantes polímeras, susceptibles de usarse en íntimo contacto con el cobre y en artículos de cobre aislados con las mencionadas composiciones.

20. El objeto de una forma todavía más restringida de este invento, es el proporcionar nuevas composiciones aislantes, polímeras y no colorantes, que pueden utilizarse en íntimo contacto con el cobre y en artículos de este metal aislados con dichas composiciones.

25. Se ha comprobado que existe una clase de compuestos fenólicos que contienen por lo menos dos núcleos fenólicos, que muestra un asombroso sinergismo con determinados compuestos de azufre, que son diésteres o diamidas hidrocarburo-sustituídas de ácidos tiodialcanoicos, toda vez que una mezcla de un compuesto fenólico elegido de la clase citada, con uno de los compuestos de azufre mencio-

30.

259956

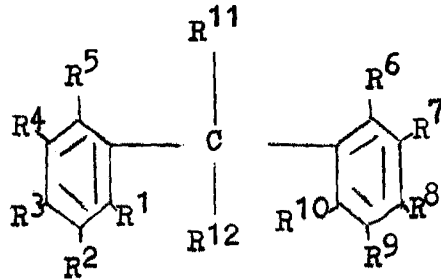


nados, protege los polímeros olefínicos sólidos antes definidos, contra la corrosión o la exposición a temperaturas elevadas en grado muy superior al que podría haberse esperado del comportamiento del compuesto fenólico o del compuesto de azufre solos.

5.

De acuerdo con este invento, se proporciona una composición estabilizadora que comprende un diéster, o una diamida N,N'-di o N,N,N',N'-tetra-hidrocarburo sustituida, de un ácido tiodialcanoico, y un compuesto fenólico de la fórmula

10.



en la que, por lo menos uno de los R¹, R³ y R⁵, y por lo menos uno de los R⁶, R⁸ y R¹⁰ es un grupo hidroxilo, siendo los sustituyentes nucleares restantes, grupos hidrocarburo, hidroxilo o alcoxilo, o átomos de hidrógeno, no acoplándose más de dos grupos hidroxilo a cada núcleo, y en la que R¹¹ y R¹² juntos, contienen por lo menos seis átomos de carbono y se eligen de grupos hidrocarburo, hidroxiarilo, hidrocarburo hidroxiarilo-sustituído, oxacicloalkilo hidroxiarilo-sustituído y átomos de hidrógeno, o que forman junto con el átomo central de carbono que los une, un anillo cicloalkánico o alquil-cicloalkánico.

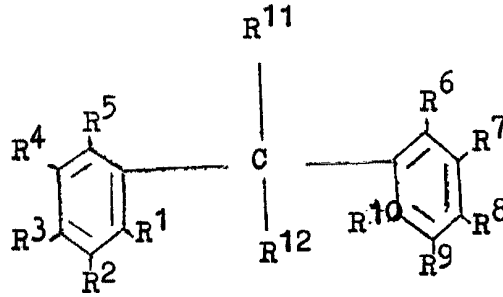
15.

20.



259956

Una forma preferida de este invento es una composición estabilizadora que comprende un diéster de un ácido β -tiodipropiónico y un compuesto fenólico de la fórmula



- 5. en la que uno de R^1 , R^3 y R^5 y uno de los R^6 , R^8 y R^{10} es un grupo hidroxilo, siendo los demás sustituyentes nucleares restantes grupos hidrocarburo o átomos de hidrógeno, y en la que R^{11} y R^{12} se eligen de los grupos alquilo, alquarilo y arilo, y átomos de hidrógeno, conteniendo R^{11} y R^{12} , juntos, de seis a veinte átomos de carbono.

- 10. Las composiciones en las que R^{11} y R^{12} , juntos, contienen de seis a nueve átomos de carbono, son muy eficaces y se prefieren por razones de economía y por su facilidad de preparación.

- 15. Otra forma preferida del invento es una composición estabilizadora que comprende un diéster de ácido β -tiodipropiónico y un compuesto fenólico que es el producto de reacción de, por lo menos, dos moléculas de un fenol sustituido por un grupo hidrocarburo en posición orto o para, y una molécula de un aldehído o una cetona insaturados.

20. En esta última forma, se comprueba a menudo que se combinan más de dos moléculas del fenol con una



25995

- molécula del aldehído o ketona insaturado; las moléculas de fenol que exceden de dos, se acoplan mediante el doble enlace o enlaces del aldehído o ketona insaturado. Los condensados de butil fenol 3-metil-6-terciario, con
5. acroleina, aldehído crotónico, o aldehído cinámico, y de 2,6-xilenol con aldehído crotónico, se han analizado comprobándose que tienen esta estructura. Según que el aldehído o ketona insaturado sea monómero (por ejemplo aldehído crotónico, aldehído cinámico), o, como en el
10. caso de, por ejemplo, aldehído crotónico dímero y meta-croleina dímero, sea un dímero heterocíclico, el compuesto fenólico contendrá, respectivamente, grupos hidrocarburo hidroxiaril-sustituídos, o grupos oxacicloalkilo hidroxiaril-sustituídos.
15. La solicitud pendiente nº 13.444/60 de los mismos solicitantes, describe y reivindica algunos de estos compuestos fenólicos como nuevos materiales, así como un procedimiento para su obtención.
20. Se ha observado que los condensados en los que se combinan tres o más moléculas de un fenol con una molécula de un aldehído o una ketona insaturado, son especialmente eficaces en las composiciones a que este invento se refiere. Así pues, este invento proporciona una composición estabilizadora que comprende un diéster
25. de un ácido β -tiodipropiónico y un compuesto fenólico de la fórmula

259608



α -fenetilo, α -fenil-isopropilo, o 1-metilciclohexilo, y si se desea puede introducirse un compuesto fenólico después de su formación, por ejemplo por el procedimiento de la solicitud de patente nº 698.463.

5. Se prefiere que los sustituyentes no proporcionen, juntos, más de 12 átomos de carbono a cada núcleo fenólico, ya que los compuestos fenólicos que contienen más de doce átomos de carbono unidos a cada núcleo, no son más útiles, sino **solamente más caros**.
10. Si en los compuestos fenólicos, R^3 y R^8 son hidroxilos, y R^2 y R^7 son alquilos, se obtienen composiciones especialmente eficaces.
- Este invento proporciona también composiciones de un polímero olefínico sólido, especialmente politeno y polipropileno isotáctico, útilmente estabilizadas con las composiciones anteriores.
15. Se ha comprobado también que si el derivado de ácido tiodialcanoico es un diéster de ácido β -tiodipropiónico o γ -tiodibutírico, y en el compuesto fenólico R^3 y R^8 son grupos hidroxilo, y R^2 y R^7 son grupos alquilo, siendo grupos alquilo, alcoxilo, o átomos de hidrógeno los sustituyentes nucleares restantes, y R^{11} y R^{12} se eligen de los grupos alquilo, hidroxiarilo, hidrocarburo hidroxiarilo-sustituído, oxacicloalquilo hidroxiaril sustituído
20. y átomos de hidrógeno, se obtienen composiciones especialmente adecuadas para usarse con polímeros alifáticos isotácticos mono- α -olefínicos, en íntimo contacto con el cobre. Esto se demuestra claramente por los resultados que figuran en las tablas de tiempos de corrosión del
25. polipropileno. Así, las cifras muestran que cada uno de
- 30.



259950

5. Los compuestos fenólicos derivados de un fenol para-sustituído o en el que R^{11} es un grupo arilo se averió al ensayarse en presencia de cobre, al cabo de 70 horas como máximo. Por contra, los compuestos fenólicos en los que R^3 y R^8 eran grupos hidroxilo y R^{11} no era arilo, y no existían más sustituyentes hidroxilo en ninguno de los núcleos fenólicos, duraron en muchos casos, varios centenares de horas.

10. De acuerdo con este invento, por tanto, se proporcionan artículos de cobre aislados con una composición polímera que contiene un polímero sólido, isotác-tico, alifático, mono- α -olefínico, como antes se define, y una composición estabilizadora de acuerdo con la reivin-dicación 1a, que comprende un diéster de ácido β -tio-dipropiónico o γ -tiodibutírico, y un compuesto fenólico

15. en el que R^3 y R^8 son grupos hidroxilo, y R^2 y R^7 son grupos alkilo, siendo los sustituyentes nucleares res-tantes, grupos alkilo, alkoxilo o átomos de hidrógeno, y R^{11} y R^{12} se eligen de grupos alkilo, hidroxiarilo, hidrocarburo hidroxiaril-sustituído, oxacicloalkilo hidroxiaril-sustituído, y átomos de hidrógeno.

20. Si R^{11} y R^{12} se eligen de grupos alkilo, hidroxiarilo, hidrocarburo hidroxiaril-sustituído, oxacicloalkilo hidroxiaril-sustituído, y átomos de hidrógeno, y los núcleos fenólicos así como cualesquiera

25. grupos o residuos hidroxiarílicos están sustituidos por un grupo elevado en R^2 y R^7 , por ejemplo un grupo butilo terciario o $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -tetrametil butilo con, si se desea, un grupo menor en R^5 y R^{10} , o por grupos alkilo

30. en R^2, R^4, R^7 y R^9 , se obtienen composiciones extremada-

259956



mente eficaces en presencia de cobre y que poseen una tendencia muy reducida a la coloración.

Se ha comprobado que los productos de reacción de, por lo menos, dos moléculas de un fenol 2,6- o

5. 3,6-dialkílico, con una molécula de acroleína, metacroleína, aldehído crotónico, aldehído cinámico o 1-metilciclohexeno-4-al, son notables a este respecto.

Los compuestos fenólicos de las composiciones estabilizadoras de este invento, pueden prepararse, por ejemplo: (a) condensando un aldehído o una ketona que

10. tenga uno o más grupos orgánicos que contengan por lo menos seis átomos de carbono unidos a su grupo carboxilo, con un fenol, en condiciones en las que una molécula de aldehído o de ketona se condense con dos moléculas
15. de fenol, o (b) condensando un aldehído o una ketona insaturado, con un fenol, en condiciones tales que una molécula de aldehído o de ketona se condense con dos moléculas de fenol, como mínimo.

Las condiciones para la condensación (a) son

20. generalmente bien conocidas en la técnica y normalmente se realizan condensando a una temperatura y durante un tiempo dependiente de la reactividad de los componentes en presencia de un ácido enérgico, por ejemplo el ácido clorhídrico, que puede proporcionarse bien en solución
25. o bien en forma gaseosa. (Ver "La Química de las Resinas Fenólicas, por Robert W. Martin, publicada por John Wiley & Sons Inc., en 1956, especialmente capítulo 3).

A menudo es conveniente emplear un disolvente para el fenol y el aldehído o ketona, con preferencia

30. un disolvente en el que el producto de reacción sea solo

259956



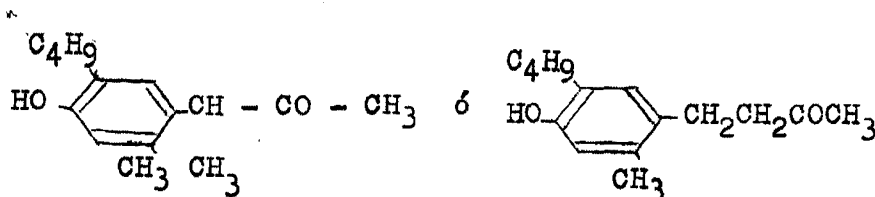
- muy poco soluble. Resulta especialmente conveniente el emplear un disolvente, si el fenol, el aldehído o la ketona y el catalizador ácido, no forman una mezcla homogénea. Ver por ejemplo la patente norteamericana 2.831.897 y la solicitud pendiente de patente británica número 13.444/60 del mismo solicitante, a la que puede hacerse referencia (así como a Niederl & McCoy JACS 63, p. 1731, (1941), McGreal JACS 61, p. 345, (1939) para la realización de la condensación (b).
- 5.
10. Aunque la preparación de los compuestos fenólicos no forma parte de los que se reivindica, debe indicarse que los aldehídos y las ketonas α/β insaturados, que tengan sustituyentes alquílicos en los átomos de carbono α y β , por ejemplo 2-etil-hex-2-enal, y aldehído crotónico 2-etílico, son a menudo o inestables en presencia de ácido clorhídrico y se descomponen para proporcionar productos más sencillos, o bien reaccionan tan lentamente que los rendimientos son verdaderamente insatisfactorios. Así, del 2-etil-hex-2-enal, los productos de reacción aislados son especialmente los derivados de butiraldehído y, por tanto, son ajenos al campo de este invento.
- 15.
- 20.
- En estos casos, no puede contarse con la catalisis ácida, y han de intentarse otros métodos para llevar a cabo la condensación.
- 25.
- Debe indicarse también que algunos de nuestros compuestos fenólicos, por ejemplo los condensados de acroleína y 2,6 xilenol, o de aldehído crotónico y butil fenol 3-metil-6-terciario, cristalizan fácilmente con el disolvente de cristalización; esto a veces hace difícil
- 30.



250906

el análisis, y si el disolvente es, por ejemplo, ácido acético, afecta la compatibilidad del compuesto fenólico con el polímero olefínico y reduce su efectividad, esta última especialmente en presencia del cobre.

5. En algunos casos, se obtiene un compuesto cristalino que es el producto deseado. En muchos casos, sin embargo, se obtiene una goma o producto vítreo que luego se somete a la destilación en vacío, empleándose el residuo y ocasionalmente las fracciones menos volátiles, para el ensayo antioxidante. En la condensación de
10. butil-fenol 3-metil-6-terciario, con ketona metil-vinílica, por ejemplo, se obtiene un producto cristalino, como destilado, que es solamente de una actividad bastante inferior aunque la goma residual sea de actividad elevada.
15. La composición del producto cristalino en este caso, corresponde a una condensación 1:1 del fenol con la ketona, y el compuesto tiene probablemente la estructura



20. Como se observará de las preparaciones individuales, las destilaciones no todas se realizaron precisamente en las mismas condiciones, pero como generalización conveniente, puede decirse que el punto de ebullición del compuesto fenólico, no ha de ser inferior a unos



259950

200°C a una presión de 1 mm. de mercurio. Los compuestos fenólicos dotados de un punto de ebullición apreciablemente inferior a éste, son demasiado volátiles para ser útiles en composiciones que se precisa resistan tempera-

5. turas muy elevadas en la preparación o en el uso posterior.

Un medio especialmente conveniente de obtener compuestos fenólicos de elevado peso molecular, y por tanto volatilidad reducida, es hacer reaccionar tres o más moléculas de un fenol sustituido, especialmente un

10. 2,6- o un 3,6-dialkil-fenol con una molécula de un aldehído o una ketona insaturados. De este modo se obtiene un compuesto fenólico en el que uno por lo menos de los R¹¹ y R¹² es un grupo que contiene por lo menos 9 átomos de carbono.

15. En el caso del condensado de butil fenol 3-metil-6-terciario y aldehído crotónico, por ejemplo R¹¹ contiene 14 átomos de carbono. El introducir directamente un grupo tan elevado, resultaría ser un procedimiento molesto, y los condensados de aldehídos y ketonas insaturados tienen la ventaja de proporcionar un grupo fenólico extra.

20.

Aunque se han descrito métodos convenientes para la preparación de los compuestos fenólicos de este invento, y se facilitan más adelante otros detalles de algunas preparaciones especiales, los peritos en la materia comprenderán sin dificultad e inmediatamente algunos métodos distintos, por ejemplo el empleo de mercapto-compuestos o algunos haluros metálicos o resinas de cambio de iones como catalizadores o el empleo de un

25.

30. aldehído o ketona que tenga un grupo hidrocarburo



259956

hidroxianil-sustituído, unido a su grupo carboxilo, en lugar de un aldehído o ketona insaturado.

- Son fenoles adecuados, por ejemplo los que tienen (que son los preferidos) una posición para libre, por ejemplo, el verdadero fenol, guayacol, catecol,
5. o-fenil fenol, o- α -fenetil fenol; o- α -metilciclohexil fenol, o-(α -fenil isopropil) fenol y, especialmente los o-alkil fenoles, por ejemplo, o-cresol, o-etil fenol, o-propil e isopropil fenoles, o-butil fenoles, espe-
10. cialmente o-butil fenol terciario, o-amil fenoles, o-hexil fenoles, o-etil fenoles, o-octil fenoles, especialmente octil fenol terciario, o sea α , α , γ , γ -tetrametil-butil fenol, o-nonil fenoles, o-decil fenoles, o-undecil fenoles, o-dodecil fenoles, fenoles sustituidos
15. en posición orto, como anteriormente y también en una segunda posición orto o en la posición meta opuesta, por ejemplo 2,6-xilenol, butil fenol 2-metil-6-terciario, butil fenol 2,6-diterciario, butil fenol 3-metil-6-terciario, octil fenol 3-metil-6-terciario, butil fenol
20. 3-metoxi-6-terciario, octil fenol 3-etil-6-terciario, fenol 3-metil-6-ninílico, fenol 3-metil-6- α -metilciclohexílico, fenol 3-etil-6- α -fenetílico, fenol 3-metil-(α -fenil isopropilo), fenol 3-metoxi-6-fenílico; fenoles que tengan la posición para bloqueada por cualquiera de
25. los grupos anteriores, por ejemplo p-cresol, butil fenol p-terciario, octil fenol p-terciario, fenol p-nonílico, 2,4-xilenol, butil fenol 2,4-diterciario, butil-4-metil-fenol-2-terciario, fenol-2-isopropil-4-metílico y fenol 2-octil-4-metoxi son susceptibles también de usarse pero
30. no se prefieren dado que no pueden dar, por condensación



259956

dibenzalacetona. Pueden usarse otros aldehidos y ketonas, pero por razones de economía y para la mayor facilidad de preparaci3n de los compuestos fen3licos, se prefiere usar aldehidos y ketonas que no contengan m3s de unos 20 3tomos de carbono.

5.

De estos aldehidos y ketonas, los octanales, nonanales, decanales, undecanales y dodecanales comerciales, son productos de tipo t3cnico, derivados de las dimerizaci3n, trimerizaci3n o dimerizaci3n mezclada, por ejemplo propileno, butenos y pentenos; las olefinas as3 obtenidas se someten luego a la s3ntesis Oxo.

10.

Aunque la mayor3a de los compuestos fen3licos de este invento, que se prefieren son excelentes por su resistencia a la coloraci3n y, por tanto son adecuados para usarse en materiales de tonos claros, existen algunos que se colorean pero que sin embargo, proporcionan composiciones estabilizadoras variables, por ejemplo, el condensado de p-hidroxi-benzaldehido/butil fenol 3-metil-6-terciario. Estos compuestos fen3licos son completamente satisfactorios, desde luego, para utilizarse en art3culos de colores oscuros, por ejemplo en composiciones con carga de negro de humo.

15.

20.

Aunque se ha comprobado que pueden obtenerse composiciones estabilizadas 3tiles, con relaciones muy variables del diester o de la diamida N,N'-di- o N,N,N',N'-tetra-hidrocarburo-sustitu3da, de un 3cido tiodialcanoico al compuesto fen3lico citado, y aunque este invento no se limita en modo alguno a relaciones determinadas de estos ingredientes, se ha comprobado que las relaciones especialmente eficaces de estos

25.

30.



25995022

componentes se consiguen cuando por el compuesto fenólico se proporcionan de 1 a 10 grupos hidroxilo a la composición, para cada átomo de azufre suministrado a la misma por el derivado mencionado de ácido tiodialcanoico.

5. El contenido de estos componentes en dichas composiciones, puede también variar entre límites muy amplios. Así, las composiciones de politeno útiles para una gran variedad de aplicaciones, por ejemplo para la preparación de películas, se estabilizan eficazmente con, por ejemplo, 40 partes y aun 10 a 20 partes en peso, por millón del compuesto fenólico, con una cantidad adecuada del derivado de ácido tiodialcanoico añadida. Para las composiciones de politeno que han de someterse a condiciones enérgicas de oxidación durante su tratamiento o durante su empleo posterior, deberán usarse mayores proporciones de estos aditivos. En general, con el politeno, no es necesario utilizar más de 0,5% en peso del compuesto fenólico y, normalmente, no más de 0,1% en peso de dicho compuesto, utilizándose cantidades adecuadas del derivado de ácido tiodialcanoico en combinación con este compuesto fenólico. Para composiciones de polipropileno, caucho o polímeros o copolímeros de dienos conjugados, se utilizan ventajosamente mayores cantidades de los componentes. Raras veces es necesario utilizar más del 5% del compuesto fenólico junto con el derivado de ácido tiodialcanoico y, en general, es suficiente entre 0,2 y 1%, por ejemplo 0,5% del compuesto fenólico, junto con una cantidad adecuada de derivado de ácido tiodialcanoico. Para la fabricación de películas, puede usarse incluso una proporción menor, tal como 500
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

259956



partes en peso, por millón del compuesto fenólico.

En las composiciones a que este invento se refiere, puede usarse cualquier diéster o diamida N,N'-di- o N,N,N',N'-tetra-hidrocarburo-sustituída de un ácido

5. tiodialcanoico. Se comprueba sin embargo que se obtienen composiciones especialmente satisfactorias cuando se utilizan los ésteres, especialmente los de alcoholes alifáticos, y sobre todo los de alcoholes de 10 a 20 átomos de carbono, por ejemplo los de alcohol laurílico o estearílico.
- 10.

Otros ésteres susceptibles de usarse, pero no preferidos, son por ejemplo los ésteres bencílico, ciclohexílico, isooctílico y cinamílico.

15. Entre los ácidos tiodialcanoicos pueden citarse, por ejemplo el ácido tiodiglicólico, y especialmente el ácido β -tiodipropiónico, por su combinación de economía y efectividad. El ácido γ -tiodibutírico es a veces más eficaz aún que el ácido β -tiodipropiónico, pero no es tan económico.

20. Aunque como se ha dicho no se prefieren las diamidas N,N'-di- o N,N,N',N'-tetra-hidrocarburo-sustituídas, se ha comprobado que la N,N'-dilauril tiodipropionamida, era bastante más eficaz que la N,N,N',N'-tetrahexil tiodipropionamida isómera.

25. Las composiciones a que este invento se refiere, pueden prepararse de distintos modos, según el procedimiento de obtención del material polímero y la cantidad de material estabilizador a incorporar en dichas composi-

30. ciones. Si solo ha de incorporarse una pequeña proporción de antioxidante, (por ejemplo 40 partes por millón de



259956

- cada componente) en el politeno preparado por el procedimiento de presión elevada, los componentes estabilizadores se disuelven adecuadamente en un hidrocarburo líquido de punto de ebullición elevado, y esta solución se mezcla con
5. el politeno caliente, en un depósito apropiado, después de salir el politeno del depósito en que se produce. Pueden mezclarse mayores cantidades de los componentes estabilizadores, con politeno o cualquier material polímero, por cualquiera de los procedimientos de masticación.
10. Un método satisfactorio para mezclar los ingredientes estabilizadores con, por ejemplo, politeno o polipropileno, obtenidos por procedimientos de baja presión, consiste en añadir una solución de los componentes a un polvo de politeno obtenido por este procedimiento y luego eliminar el disolvente de los componentes de estabilización,
15. mediante evaporación. Los ingredientes de estabilización de este invento, pueden mezclarse con latex de caucho, o los polímeros o copolímeros de dienos conjugados, preparando dispersiones de los mismos en agua, mezclando estas dispersiones con los latex a estabilizar y, si se desea, coagulando o secando las composiciones de latex.
20. Las composiciones objeto de este invento pueden contener también otros estabilizadores, tales como materiales que absorban la luz ultravioleta. Pueden también
25. contener otros ingredientes auxiliares tales como de ayuda para el tratamiento, por ejemplo los jabones de calcio y zinc, así como materiales tales como pigmentos, tintes y cargas y, cuando sea necesario, los demás
30. ingredientes combinados con los cauchos, por ejemplo ingredientes de vulcanización. Así, puede incorporarse



259956

negro de humo, bien como material de absorción de la luz ultravioleta, o como pigmento.

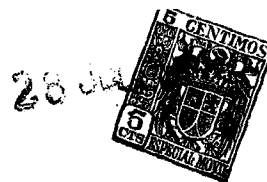
Los detalles experimentales que figuran a continuación aclaran este invento. Debe desde luego tenerse presente que este invento no queda en modo alguno limitado por estos detalles.

Se prepararon productos de condensación de distintos fenoles con diferentes aldehídos y ketonas, del modo siguiente:

10. 1. Según el método de la patente norteamericana 2.831.897.

(a) Se mezclaron entre sí, se calentaron con reflujo suave y agitación, 82 g. (0,5 mol) de butil fenol 3-metil-6-terciario, 50 g. de metanol y 21 g. de ácido clorhídrico concentrado. A la mezcla se le añadieron 15. 31 g. de acroleína, lentamente, durante un período de treinta minutos, después de lo cual el recipiente se calentó y se agitó durante una hora más. Luego se agregó agua y la mezcla de reacción se lavó varias veces añadiendo al recipiente agua destilada y calentando 20. hasta que la goma de reacción conservó la blandura, y agitando luego vigorosamente durante cinco minutos. A continuación se enfrió el recipiente y se decantó el agua. Finalmente la goma se colocó en el baño de vapor, a presión reducida, para eliminar el agua. Al enfriarse, 25. la goma se solidificó.

(b) En un frasco de 500 ml. se colocaron 82 g. (0,5 mol.) de butilfenol 3-metil-6-terciario, 50 g. de metanol y 21 g. de ácido clorhídrico concentrado, que se agitaron y se sometieron a un reflujo suave. Durante 30 30. minutos se añadieron gota a gota 19,3 g. (0,275 mol.) de

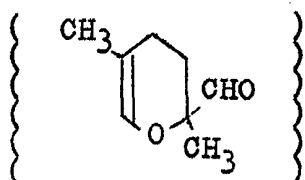


259956

metacroleína. La reacción se continuó durante una hora más, y la mezcla de reacción se agitó enérgicamente con agua destilada caliente, para eliminar el ácido. El sólido que quedó, se secó sobre ácido sulfúrico concentrado, a presión reducida y a la temperatura ambiente. Se obtuvo un buen rendimiento de sólido.

5.

(c) Se hicieron reaccionar 28 g. (0,2 mol.) de dímero de metacroleína.



10. con 65,6 g. (0,4 mol.) de butil fenol 3-metil-6-terciario, en presencia de 20 g. de metanol y 9 g. de ácido clorhídrico concentrado, con reflujo suave. La mezcla de reacción se lavó con agua (habiéndose añadido benceno para ayudar la separación), hasta que aquélla fué únicamente muy débilmente ácida para el tornasol, y luego con
15. solución diluída de carbonato sódico, y finalmente con agua de nuevo. La capa bencénica se secó con sulfato sódico anhidro, y después de la filtración, el benceno se separó por evaporación en el baño de vapor. Así quedó una goma verde muy oscura que se destiló a presión reducida
20. (108-118°C/85 mm.) para eliminar los materiales de partida sin reaccionar.



259956

- (d) En un frasco de 250 ml. se mezclaron entre sí 48 g. de catecol (0,5 mol.) 44 g. de metanol y 20 g. de ácido clorhídrico concentrado y se sometieron a un reflujo suave, añadiéndose gota a gota durante 30 minutos
5. 17,5 g. (0,25 mol.) de aldehído crotónico. Después de la adición, se continuó la calefacción durante otra hora, al final de la cual la mezcla de reacción se lavó varias veces con agua y el producto se secó en el baño de vapor, sometido a presión reducida. El residuo gomoso oscuro
10. se calentó a 200°C. en vacío elevado, y la goma residual se convirtió en sólida y quebradiza al enfriarse.
- (e) Se mezclaron entre sí y se calentaron sometidos a reflujo ligero, 48 g. (0,39 mol.) de guayacol, 39 ml. de metanol y 17 ml. de ácido clorhídrico concentrado. Durante 20 minutos se añadió lentamente 28 g.
15. (0,4 mol.) de aldehído crotónico, y la mezcla se calentó durante una hora más. La mezcla se enfrió, se lavó varias veces con agua (añadiéndose benceno a la capa orgánica) y luego con solución de carbonato sódico y nuevamente
20. con más agua. La capa bencénica separada, se secó sobre sulfato sódico y el benceno se eliminó por evaporación en un baño de vapor. La goma residual se hizo más dura al enfriarse.
- (f) Se mezclaron entre sí y se sometieron a un reflujo suave, 103,5 g. (0,5 mol.) de p-octil fenol,
25. 50 ml. de metanol y 21 ml. de ácido clorhídrico concentrado. A la mezcla se le añadieron lentamente, gota a gota, 35 g. (0,5 mol.) de aldehído crotónico, y después de la adición completa se calentó durante otra hora. La
30. mezcla de reacción se lavó varias veces con agua. El

259938



residuo gomoso espeso, se secó a presión reducida en el baño de vapor. El residuo se destiló hasta 200°C y la goma oscura restante se convirtió en quebradiza y sólida al enfriarse.

- 5. (g) Se colocaron en un frasco y se calentaron sometidos a reflujo suave 82g. de butil fenol 3-metil-6-terciario (0,5 mol.), 50 g. de metanol y 21 g. de ácido clorhídrico concentrado, que se agitaron al añadir gota a gota aldehido cinámico. Después de añadir 29,4 g.
- 10. (0,22 mol.) de aldehido cinámico, la mezcla de reacción se solidificó. La reacción se detuvo y se separó el sólido, se lavó bien con agua, se secó por aspiración y luego se cristalizó en xileno y se secó a 60°C. y a presión reducida. Se consiguió un buen rendimiento del
- 15. producto que después de recristalización en xileno fundía a 259-60°C. oscureciéndose a 250°C. Los cristales del acetato se convirtieron en transparentes a 99°C, pero no fundían por debajo de 250°C.

Análisis

- 20. C = 83,5%
- H = 8,9%
- El $C_{42}H_{54}O_3$ requiere C = 83,1%
- H = 9,0%

El acetato tiene un valor de saponificación de 237.

- 25. El condensado y aldehido crotónico, se preparó análogamente, pero se prepara mejor por el método siguiente:

- 30. Durante una hora se añadieron 70 g. (1 mol.-gramo) de aldehido crotónico a una mezcla de 492 g. (3 mol.-gramo) de butil fenol 3-metil-6-terciario, 285 g. de metanol y



259956

- 105 ml. de ácido clorhídrico concentrado, agitada enérgicamente bajo reflujo. Este se continuó durante unos 15 minutos y a continuación se retiró el producto sólido, se lavó varias veces con agua y se recristalizó en tolueno.
5. El producto recristalizado pesaba 446 g., correspondientes al 82% del rendimiento teórico sobre la base de la fórmula supuesta $C_4H_7(C_6H_2(CH_3)(C_4H_9)(OH))_3$, y tenía un punto de fusión de 180-182°C. El material se recristalizó en éter de petróleo (Punto de ebullición 80-100°C.) y se secó a 100°C. durante varias horas sometido a un vacío elevado. El producto fundía a 188°C. con descomposición. Se preparó un derivado acetílico, tratando el producto con anhídrido acético y acetato sódico, y recristalizando en alcohol etílico. El derivado recristalizado acusó
10. grupos acetilo, pero no radicales hidroxilo, en el análisis infrarrojo, y tenía un punto de fusión de 164°C. Se preparó también un derivado benzoato, tratando el producto con cloruro de benzoilo, en piridina. En la
15. tabla siguiente se indican los valores teórico y encontrado del carbono y del hidrógeno, y los pesos moleculares y equivalentes, que muestran que la fórmula del producto es $C_{37}H_{52}O_3$, en la que los átomos de oxígeno están contenidos en tres grupos hidroxilo.
- 20.



T A B L A

259956

Material	Peso %		Peso Molecular	Peso Equivalente
	C	H		
Producto	81,3	9,9		
$C_{37}H_{49}(OH)_3$	81,6	9,6		
Derivado acetílico	77,1	8,6	673	231
$C_{37}H_{49}(OCOCH_3)_3$	77,0	8,7	670	223
Benzoato	81,2	7,6		
$C_{37}H_{49}(OOC_6H_5)_3$	81,3	7,5		

- (h) A la vasija de reacción se añadieron 62 g. (0,5 mol.) de guayacol, 50 g. de metanol y 21 g. de ácido clorhídrico concentrado. La mezcla se sometió a reflujo suave y se agitó mientras se añadían lentamente, gota a gota, 36 g. (0,26 mol.) de aldehído cinámico, durante un período de 30 minutos. La mezcla se agitó y se calentó durante otra hora. Al cabo de este tiempo se había formado un aceite espeso. La mezcla de reacción se enfrió y se lavó varias veces con agua fría, con lo cual la goma espesa presentó signos de solidificación. La goma se lavó con varias cantidades de agua caliente y luego con una solución diluída de carbonato sódico, y nuevamente con agua caliente, dejándose en reposo en agua, durante una noche. La goma era parcialmente sólida y se realizaron tentativas infructuosas, con varios disolventes, para obtener cristales. La goma se secó luego calentándola

25995



en un baño de vapor, a presión reducida. Después se destiló sometida a vacío elevado.

Fracciones

78°/1 mm. (aldehído cinámico)

5. La temperatura del baño se elevó a 230°C., pero no se presentaron ulteriores fracciones. El residuo oscuro y espeso, se transformó en una placa vítrea al enfriarse.
- (i) Se mezclaron entre sí y se calentaron con ligero reflujo, 61,1 g. (0,5 mol.) de 2,6-dimetil fenol
10. 30 g. de metanol y 21 g. de ácido sulfúrico. Durante un período de media hora, se añadieron 38,1 g. (0,25 mol.) de citral. La mezcla se enfrió y se lavó con agua y a continuación se añadió benceno para facilitar el manejo de la capa orgánica. La solución bencénica se destiló
15. con vapor y se recogió algo de citral y de 2,6-dimetil fenol (alrededor de 2 g. de cada uno). El residuo se recogió nuevamente en benceno, se separó del agua, se secó sobre sulfato sódico anhidro y finalmente se eliminó el benceno por evaporación. Quedó una goma
20. oscura que se convirtió en muy espesa pero sin solidificarse por reposo.
- (j) Se mezclaron entre sí en un recipiente de reacción agitado y calentado con reflujo, 37 g. (0,23 mol.) de butil fenol 3-metil-6-terciario, 25 g. de metanol y
25. 10,5 g. de ácido clorhídrico concentrado. A continuación se añadió gota a gota durante 15 minutos 15,4 g. (0,12 mol.) de 1-metilciclohexeno-4-al, y se continuó durante una hora la calefacción y la agitación. Al cabo de este período se había formado una masa gomosa. La mezcla de reacción
30. se enfrió y se dejó en reposo durante la noche. Se lavó

259952



varias veces con agua caliente. Se formó una goma cremosa que se lavó varias veces con agua caliente, luego con solución diluida de carbonato sódico y, finalmente, con agua caliente. Presentó signos de solidificación y se secó en un horno de vacío a 110°C. durante

5. 90 minutos. La goma espesa y movediza se solidificó al enfriarse. El sólido se disolvió en la cantidad mínima de xileno hirviente y se dejó enfriar durante la noche. Los cristales se separaron por filtración y se secaron en horno de vacío de 80°C. y 30 → 10 mm. de presión. Punto de fusión 250-251°C (oscurece a 236°C). El acetato tenía un punto de fusión de 176,5 a 178°C.
- 10.

2. Según el método de Niederl & McCoy. J. Am. Chem. Soc. 63 (1941) p. 1731.

15. (a) Se hizo pasar cloruro de hidrógeno al interior de una solución de 2,6-dimetil fenol (24,4 g., 0,2 mol.), benzaldehído (10,6 g. 0,1 mol.) y ácido acético glacial (125 ml.) durante 90 minutos. La solución se coloreó en rojo oscuro, y después de reposar durante
20. unas dos horas, empezó a separarse un sólido que se eliminó por filtración y se recrystalizó en etanol. Los cristales eran todavía muy coloreados. (Punto de fusión 165°C., rendimiento, 2,4 g.). El compuesto de Niederl, fundía a 131°C. La sustancia se recrystalizó
25. en benceno separándose cristales amarillo pálido (Punto de fusión 166°C.).

- (b) En 100 ml. de ácido acético glacial, se disolvieron 12 g. (0,1 mol.) de 2,6-dimetil fenol, y 3,5 g. (0,05 mol.) de aldehído crotónico. Se preparó
30. una segunda solución que contenía la misma cantidad de



259956

- fenol y una cantidad doble de aldehído crotonico. A cada una de estas soluciones se añadieron 20 ml. de ácido clorhídrico concentrado. Cuando después de tres días no se habían separado cristales, se hizo pasar cloruro de hidrógeno seco a través de las mismas, que se dejaron reposar durante otros dos días. De las dos soluciones se separó un poco de producto sólido. Estas se dejaron un día más y luego se filtraron. Los cristales se recrystalizaron en benceno y se secaron en un secador de vacío.
- 5.
10. Punto de fusión 197° para las dos muestras.

Análisis

- | | |
|-------------------------------|-----------|
| Encontrado | C = 79,8% |
| | H = 8,6 % |
| El $C_{28}H_{34}O_3$ requiere | C = 80,3% |
| | H = 8,2% |
- 15.

3. Según el método de W. Baker, J.Chem.Soc.1939, p.1422

- (a) En un frasco de 500 ml. se mezclaron entre sí, y se colocaron en el baño de vapor, 38,8 g. (0,27 mol.) de nonaldehído, 103,5 g. (0,5 mol.) de p-octil fenol, 125 ml. de ácido acético glacial y 95ml. de ácido clorhídrico concentrado. La mezcla formó dos capas y se sometió a ligero reflujo después de pocos minutos. El frasco se dejó en el baño de vapor durante seis días, después de los cuales la mezcla de reacción se lavó bien con agua caliente, varias veces. La goma residual espesa, se destiló sometida a vacío.
- 20.
- 25.

Fracciones

- Pocas gotas 69-70°/15 mm.
10 g. 163-180°/15 mm.(p-octil fenol)
30. El baño de metal Wood, se elevó a 300°, pero no se



259956

recogió más material. El residuo se hizo vítreo al enfriarse.

- (b) Se mezclaron 40 g. (0,33 mol.) de acetofenona, 109 g. (0,62 mol) de butil fenol 3-metil-6-terciario, 180 ml. de ácido acético glacial y 63 ml. de ácido clorhídrico concentrado. Inicialmente existían dos capas, pero la mezcla se homogeneizó al calentarse en el baño de vapor. Después de cinco días de permanecer en el baño de vapor, la mezcla de reacción se vertió en agua y la
5. capa orgánica se lavó con agua, solución de carbonato sódico y agua, hasta eliminar el ácido. (A la capa orgánica se le añadió benceno para facilitar la separación). La capa orgánica se secó sobre sulfato sódico anhidro, y el benceno se eliminó por evaporación en
10. el baño de vapor. Después de separar los materiales de partida no reaccionados, por destilación en vacío (93-104°C/6,7 mm.) quedaron unos 3 g. del producto.
- 15.

- (c) Se mezclaron 17 g. (0,17 mol.) de óxido de mesitilo, con 109 g. (0,62 mol.) de butil fenol 3-metil-6-terciario, y por el interior de la mezcla se hizo pasar durante varias horas ácido clorhídrico seco. El frasco se enfrió primitivamente en hielo. A continuación se colocó el frasco en un baño de agua a 40°C, durante la noche, y el día siguiente se hizo pasar más
20. ácido clorhídrico. Luego el frasco se conservó a 40°C. durante unos 10 días. La mezcla de reacción se lavó dos veces con agua hirviendo, y luego se añadió etanol con objeto de tratar de obtener cristales. Después de haber reposado la mezcla durante varios días, no se habían
25. obtenido cristales y el etanol se separó por evaporación
- 30.

25995028



en el baño de vapor. La mezcla líquida de reacción se destiló a continuación en vacío (91°C/2,5 mm.) para eliminar los materiales de partida sin reaccionar. El residuo (alrededor de 1,2 g.) se solidificó.

5. 4. Según el método de McGreal, J. Am. Chem. Soc., 61, (1939) p.345.

10. (a) En un frasco de 500 ml. se colocaron 41,4 g. (0,2 mol.) de p-octil fenol, 10 g. (0,1 mol.) de 2-ciclohexenona, y 40 ml. de ácido acético glacial. El frasco de reacción tenía condensador de reflujo y un tubo de entrada de gas prolongado hasta el fondo de aquél. Durante 4 horas se hizo pasar a través del sistema una enérgica corriente de ácido clorhídrico gaseoso y seco, y durante este período la mezcla de reacción se calentó para el reflujo. Después de esto el frasco se separó y se tapó herméticamente, dejándolo reposar durante la noche. La mezcla de reacción se lavó con agua varias veces y luego se añadió benceno para facilitar la separación, y la mezcla se lavó de nuevo con agua, solución diluida de carbonato sódico y agua finalmente. La capa bencénica se separó y se secó sobre sulfato sódico anhidro. El benceno se eliminó por ebullición y luego el residuo se destiló en vacío.

Fracciones

25. 104-170°C/0,2 mm. (p-octil fenol, que solidificó).
160-180°C/0,2 mm. líquido que al enfriarse se transformó en placa vítrea
Residuo - goma oscura - vítreo en frío.

5. Métodos varios.

30. (a) Se mezclaron en un frasco y se calentaron sometidos a ligero reflujo, 41 g. (0,25 mol.) de butil



259956

fenol 3-metil-6-terciario, 25 g. de metanol y 10,5 g. de ácido clorhídrico concentrado. En el frasco de reacción y durante un período de 15 minutos, se introdujeron 16,8 g. (0,14 mol.) de p-hidroxibenzaldehído. La mezcla de reacción adquirió un color rojo brillante. La calefacción se continuó durante otra hora, al cabo de cuyo tiempo se observaron cristales en la solución. Después de enfriar, se separó por filtración el sólido blanco, que se lavó y recristalizó en ácido acético glacial. Así se obtuvo una pequeña cantidad (alrededor de 2 g.) de cristales grandes (1), pero la mayor parte de la masa cristalina permaneció en solución. El líquido madre se calentó a ebullición y se añadió agua lentamente hasta alcanzar el punto de turbidez. La solución se dejó reposar a la temperatura ambiente durante la noche. Los cristales (2) se separaron por filtración y se secaron en un horno de vacío a 60°C. Se añadió agua a la mezcla de reacción. Esto hizo que se separara de la solución una gran cantidad de sólido que se recristalizó (3) en ácido acético glacial, se filtró y se secó en un horno de vacío a 60°C. Las muestras (1), (2) y (3) fundían todas a 258°C. dando un líquido rojo oscuro. D.J.Beaver y P.J.Staffel (J.Amer. Chem.Soc. 74 3,410,1952) da como punto de fusión 262-263°C de ácido acético glacial).

25. Análisis (Muestra 2)

Encontrado	C = 80,8%
	H = 8,6%
$C_{29}H_{36}O_3$ precisa	C = 80,5%
	H = 8,4%

30. Las cifras del análisis para el acetato estuvieron de

259956



acuerdo con esta fórmula.

5. (b) Se mezclaron entre sí y se colocaron en el baño de vapor durante 144 horas, 4,2 g. (0,0375 mol.) de metilciclohexanona, 17,7 g. (0,075 mol.) de 2-octil-4-metoxi fenol, 15 ml. de ácido acético glacial y 11 g. de ácido clorhídrico concentrado. La mezcla de reacción se lavó bien con agua caliente y fría y luego se secó en el baño de vapor, a presión reducida.

10. El residuo gomoso se destiló a continuación a presión reducida (trompa de agua).

Fracciones.

- 1) algunas gotas a 140°/13 mm.
- 2) 170-180°/13 mm. Se convirtió en cristalino por enfriamiento.
15. 3) residuo vítreo oscuro.

20. (c) Se mezclaron entre sí en un frasco, se agitaron y sometieron a reflujo suave, 94 g. (1 mol) de fenol, 40 g. de metanol y 17 g. de ácido clorhídrico concentrado. A la mezcla se le añadió lentamente 14 g. (0,2 mol.) de aldehído crotonico, después de lo cual la mezcla se agitó y calentó durante otra hora. Luego se añadió agua caliente, y la mezcla de reacción formó dos capas. Por agitación energética ulterior, con agua caliente, la capa orgánica se transformó en una goma espesa. Finalmente ésta se secó en baño de vapor a presión reducida para proporcionar una masa quebradiza. Se hicieron intentos sin resultado, para cristalizar este sólido en éter de petróleo (punto de ebullición 100-120°C.), xileno, etanol y ácido acético glacial.

30. (d) Se colocaron en un frasco y se sometieron

28 JUL

259950



- a reflujo suave, 82 g. (0,5 mol.) de butil fenol 3-metil-6-terciario, 50 g. de metanol y 21 g. de ácido clorhídrico concentrado. A continuación se añadieron lentamente, durante 30 minutos, con agitación, 38,5 g. (0,275 mol.) de dímero de aldehído crotónico. Luego se añadió agua a la mezcla de reacción que se agitó y se separó la capa acuosa. La goma se lavó de este modo varios veces, con agua caliente. Al enfriarse, la goma se transformó en un sólido negro quebradizo, que se machacó hasta pulverizarle y se secó en un desecador, a presión reducida y sobre ácido sulfúrico concentrado.

- (e) Se mezclaron entre sí 40,2 g. (0,3 mol.) de butil fenol 3-metil-6-terciario y 6,9 g. de metilvinil-ketona (0,1 mol.) y durante varias horas se insufló en la mezcla enfriada con hielo, ácido clorhídrico seco. A continuación el frasco se colocó en un baño de temperatura constante a 40°C. durante seis días, y la mezcla de reacción se trabajó a continuación lavando la goma negra varias veces con agua fría y finalmente secándola en el baño de vapor, a presión reducida. El residuo se destiló, sometido a un vacío elevado.

Fracciones

60 - 70°/0,1 mm.

120 - 125°/0,1 mm.

- La segunda porción se transformó en sólida por enfriamiento, y se recristalizó en xileno. Se desecó durante una noche en el horno de vacío.



25995624

Análisis

C = 77,1%

H = 9,6%

Un condensado 1:1
(C₁₅H₂₂O₂) precisa

5.

C = 76,9%

H = 9,4%

Punto de fusión 113°C.

Los cristales y el residuo se enviaron para el análisis.

(f) Se mezclaron en un frasco 23,4 g. (0,1 mol.)

10.

de dibenzal-acetona, 22 g. (0,2 mol.) de catecol y la cantidad mínima de ácido acético glacial para disolver estos cuerpos, y se añadió 7 ml. de ácido clorhídrico concentrado, después de lo cual la mezcla se coloreó en rojo oscuro. El frasco se cerró y se dejó reposar

15.

durante dos días, en cuyo tiempo no se depositaron cristales. A continuación se hizo pasar al interior de la solución ácido clorhídrico seco, durante varias horas, y la mezcla se calentó durante una noche en el baño de vapor. La mezcla se vertió en agua y el sólido

20.

se separó por filtración, se lavó y se secó en vacío sobre ácido sulfúrico concentrado. Se obtuvieron 31 g. de un sólido marrón oscuro.

(g) Se mezclaron 23,6 g. de dibenzal-acetona

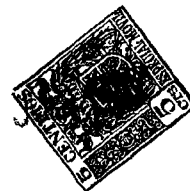
25.

(0,1 mol.), y 21,6 g. (0,2 mol.) de cresol, con 25 ml. de ácido acético glacial y 19 ml. de ácido clorhídrico concentrado, y todo ello se colocó durante cinco días en el baño de vapor. La mezcla de reacción se vertió en agua y se digirió varias veces con agua caliente;

30.

finalmente se secó en el baño de vapor, sometida a presión reducida. Se añadieron 60 ml. de anhídrido acético y 2ml.

259956



- de piridina al frasco que se calentó en el baño de vapor durante la noche, sometiéndose la mezcla finalmente a reflujo durante 5 horas. Se añadieron 40 ml. de agua y 30 ml. de etanol a la mezcla caliente. La solución al
5. enfriarse depositó una goma oscura que, después de la separación se hidrolizó con hidróxido potásico y se reprecipitó al acidificarse con ácido clorhídrico. La goma resultante se secó.
6. Los derivados de ácido tiodialcanoico, se prepararon como sigue:
10. (a) N,N'-dilaúril tiodipropionamida
- Se añadieron lentamente 50 ml. de cloruro de tionilo a 25 g. de ácido β -tiodipropiónico de tal modo que no se desarrollara gran cantidad de calor. La mezcla
15. se sometió luego a reflujo durante una hora, y el ácido se disolvió gradualmente en el cloruro de tionilo, para dar el cloruro del ácido con desprendimiento de ácido clorhídrico. El cloruro de tionilo inalterado, se separó por filtración a 74°C. El cloruro del ácido se separó
20. por filtración en atmósfera de nitrógeno utilizando un baño de aceite y una bomba rotativa de aceite. Se obtuvo un producto oleaginoso amarillento que hervía a 125-130°C. a una presión de 5 mm. de mercurio. Rendimiento, 15 ml.; densidad 1,3 g./cc. Se disolvieron 13,7 g. (4 mol.), de
25. dodecilamina en 150 ml. de cloruro de metileno. A esta solución agitada, se añadieron lentamente durante 30 minutos, 4 g. (3 ml., 1 mol.) de cloruro de β -tiodipropionilo. El precipitado blanco que se formó, se separó por filtración, se lavó con grandes cantidades de ácido clorhídrico
30. diluido, para eliminar la dodecilamina y el cloruro de



159058
dodecilamina, y se hizo hervir finalmente con cloruro de metileno para eliminar las últimas trazas de dodecilamina inalterada. Se filtró, se lavó con cloruro de metileno y finalmente con metanol, y se secó. Punto de fusión 118°C.

5.

(b) N,N,N',N'-tetrahexil tiodipropionamida

Se pesaron 4,6 g. (2 mols.) de di-n-hexilamina, un líquido, y se disolvieron en cloruro de metileno (30 ml.) al que se habían añadido 2 g. (2 mols.) de piridina. Se añadió lentamente, con agitación, 2 ml.

10.

(2,6 g., 2 mols.) de cloruro de tiodipropionilo, mezclado con 20 ml. de cloruro de metileno. La mezcla se sometió a reflujo durante una hora, se retiró del frasco y se dejó reposar para evaporar el cloruro de metileno. El

15.

líquido oleaginoso resultante se lavó muchas veces con ácido clorhídrico diluido, para eliminar la piridina en forma de cloruro, además de cualquier cloruro de ácido sin reaccionar y de amina secundaria. El producto se secó por disolución en un poco de cloruro de metileno, y separación del agua, dejando que el cloruro de metileno se

20.

evaporara. El producto era un sólido amarillo pegajoso.

(c) Dilauril-tiodipropionato.

Se sometieron a reflujo, con agitación, en un frasco de tres bocas de 500 ml., en el que se acopló un separador Dean & Stark, hasta haberse recogido la cantidad calculada de agua, 5 g. de ácido tiodipropiónico, 10,4 g. de alcohol laurílico, 0,5 ml. de ácido sulfúrico y 100 ml. de benceno. La mezcla de reacción se vertió a continuación en un exceso de agua. Al tratar de separar la capa bencénica, se formó una emulsión difícil de destruir.

25.

30.



259956

La dificultad, sin embargo, se orilló colocando la mezcla en un extractor líquido-líquido y extrayendo continuamente con benceno. El extracto bencénico se evaporó a sequedad para dar un producto oleaginoso (peso, 13,8 g.), que se

5. recristalizó en etanol, proporcionando un compuesto blanco pulverulento.

Punto de fusión 31-33°C.

Recristalizado una vez más en etanol

Punto de fusión = 38,5 - 40,4°C.

10. Recristalizado nuevamente

Punto de fusión = 38°C.

Peso final de producto = 7,8 g.

(d) Diesteril-tiodipropionato.

Se preparó por el método ya descrito para el

15. éster dilaurílico, partiendo de

Acido tiodipropiónico (5 g.)

Alcohol estearílico (15,2 g.)

Acido sulfúrico (0,5 ml.)

y Benceno (150 ml.)

20. Peso del diéster bruto = 19,7 g.

Recristalizado en alcohol

Punto de fusión, = 52-55°C.

Recristalizado en alcohol

Punto de fusión = 54-55°C.

25. (e) Dilauril-tiodibutirato

Se preparó análogamente, partiendo de

Acido tiodibutírico (5 g.)

Alcohol laurílico (9 g.)

Acido sulfúrico (0,5 ml.)

30. y Benceno (100 ml.)

259950



Peso del diéster bruto = 13,2 g.

Punto de fusión = 30 - 34°C.

Después de una recristalización, el punto de fusión quedó inalterado.

5. Rendimiento, 7,8 g.

Después de tres recristalizaciones, el punto de fusión era 31 - 32°C.

Rendimiento, 4,6°C.

(f) Dilauril-tiodiglicolato

10. Se preparó análogamente partiendo de

Acido tiodiglicólico (5 g.)

Alcohol laurílico (12,4 g.)

Acido sulfúrico (0,5 ml.)

y Benceno (100 ml.)

15. (g)

Acido tiodipropiónico (10 g.)

Alcohol cinámico (15 g.)

Acido sulfúrico (0,5 ml.)

y Benceno (100 ml.)

20. Estos productos se sometieron a reflujo, con agitación, en un frasco de 250 ml. provisto de separador Dean & Stark hasta haberse recogido la cantidad calculada de agua de esterificación. La solución bencénica se lavó para eliminar el ácido, primero con hidróxido sódico diluido (solución

25. al 4%) y luego con agua (se tropezó con alguna dificultad con las emulsiones, pero el tratamiento con cloruro sódico y éter las clarificó) después de lo cual se secó sobre sulfato sódico y se eliminó el benceno por destilación.

El éster bruto se obtuvo en forma de un aceite que no cristalizó. Rendimiento = 18 g.

30.

259956



(h) Dibencil-tiodipropionato.

Se preparó partiendo de

5. Acido tiodipropiónico (10 g.)
Alcohol bencílico (12,1 g.)
Acido sulfúrico (0,5 ml.)
y Benceno seco (100 ml.)

La técnica experimental fué la descrita para la preparación del éster dicinámico. El producto fué también un aceite. Rendimiento = 13 g.

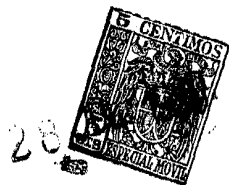
10. (i) Preparación del dicitclohexil-tiodipropionato

- Acido tiodipropiónico (10 g.)
Alcohol cinámico (18,2 g.)
Acido sulfúrico (0,5 ml.)
y Benceno seco (100 ml.)

15. Rendimiento = 18 g.

EJEMPLO 1.

20. Se mezcló politeno de índice 2 de circulación, fundido, (medido por el método de la Sociedad Americana de Ensayo de Materiales), con varios derivados de ácido tiodialcanoico y varios condensados de fenol, como se indica en la Tabla siguiente, moliendo estos componentes juntos, a 140°C. Las composiciones obtenidas se prensaron a 150°C en láminas de 1/50, 1/100, 6/1.000 y 1/200 de pulgada de espesor. Pequeñas muestras del producto de
25. 1/200 de pulgada se colocaron sobre lana de vidrio en un matraz de vidrio que contenía algunos tamices moleculares "Linde" Tipo 5A (marca comercial registrada) para absorber los productos gaseosos de oxidación, y conectado por un tubo en U, que contenía mercurio, a otro matraz de vidrio.
30. (Los tamices moleculares "Linde" son zeolitas sintéticas



9956

preparadas y vendidas por la Union Carbide & Carbon Corp.).

Los dos matraces se llenaron con aire y luego se cerraron y el aparato se colocó en un termostato de vapor a 140°C.

El movimiento del mercurio indicaba la oxidación del

- 5. politeno y se midió el tiempo de permanencia a 140°C. en el termostato de vapor, hasta presentarse una notable proporción de movimiento del mercurio. Se colocaron en porta objetos de un microscopio, en un horno de aire a 140°C., muestras de una pulgada de largo, por 7/8 de
- 10. pulgada de ancho cortadas de la lámina de 6/1000 de pulgada. Las muestras se retiraban a intervalos y se calculaba el grado de oxidación midiendo la concentración de grupos de carbonilo por espectroscopia infrarroja, utilizando como banda de absorción la de 5,85 micrones
- 15. de longitud de onda. Se midió el tiempo transcurrido antes de que el oxígeno presente al estado de carbonilo fuera mayor de 0,1%. Los ensayos de envejecimiento o curado al horno a 160°C. se realizaron análogamente, excepto que se midió el tiempo necesario para alcanzar
- 20. una concentración de carbonilo de 0,4% y las muestras fueron de 1/100 de pulgada de grueso. Los resultados obtenidos se indican en las Tablas 1 y 2.

Experimentos de comparación:

Producto de condensación de fenol		Tiendi- propionato de dilau- rilo % en peso	Periodo en horas a 140°C. de inducción de la oxidación
Naturaleza	Cantidad % en peso		
-	0	0	2½
-	0	0,1	40



259956

er después de la tabla 4.)

<u>Derivado de ácido</u> <u>tiodialkanoico.</u>	<u>C.</u> <u>rno.</u>	<u>Horas a 160°C.</u> <u>Curado en horno.</u>
Tiodipropionato de di- laurilo.	0,1%	Aprox. 40
"	"	
"	"	Aprox. 40
"	"	
"	"	
"	"	
"	"	90
<hr/>		
"	"	
"	"	16
"	"	
"	"	
"	"	
"	"	
"	"	
"	"	
"	"	
tiodipropionato de di- estearilo	"	
tiodipropionato de di- cinamilo	"	
tiodipropionato de di- bencilo	"	
tiodipropionato de di- ciclohexilo	"	



259956

<u>Derivado de ácido</u> <u>tiodialcanoico.</u>	<u>0°C.</u> <u>horno.</u>	<u>Horas a 160°C.</u> <u>Curado en horno.</u>
tiodiglicolato de di- laurilo	0,1%	
tiodibutirato de di- laurilo	"	
tiodipropionato de di- laurilo	0,5%	
tiodipropionato de di- laurilo	0,1%	
"	0,5%	

Ninguno de estos fenoles da
tengo a estas concentraciones, o
color marrón al principio (por
y el compuesto 3M6B/p-hidrobena



259956

Derivado de ácido
tiodialcanoico

Horas a 160°C.
no Curado en horno

Nada

A. Nada

Tiodipropionato de dilaurilo 0,1% 50 140; 150; 160

"

"

115

"

"

"

"

"

"

"

"

"

"

"

"

"

"

"

"

"

"

"

"

"

"

"

"

"

"

B.



Tabla 2, (continuación)

259956

<u>Derivado de ácido</u> <u>tiodialcanoico</u>	<u>Compu</u> <u>140°C.</u> <u>en horno</u>	<u>Horas a 160°C.</u> <u>Curado en horno</u>
Tiodipropionato de dilaurilo 0,1%	3M6B/a	340
"	3M6B/me	360
"	o-cresc	35
"	fenol/e	310
"	2M6M/a	250
"	3M6B/dj	320
"	3M6B/me	8 - 16
"	3M6B/me	310
tiodipropionato de diestearilo "	3M6B/a	380
tiodiglicolato de dilaurilo "		90
tiodibutirato de dilaurilo "		340
tiodibutirato de isooctilo (Plastomoll TAH) "		85
tiodipropionato de dicinamilo "		105
tiodipropionato de dibencilo "		70
tiodipropionato de dicitclo- hexilo "		65
tiodipropionato de dilaurilo 0,01%		8 - 16
tiodipropionato de dilaurilo 0,5%		630
tiodipropionato de dilaurilo 0,1%		390
dilauril-tiodipropionamida "		270
N,N,N',N'-tetrahexil tiodi- propionamida "		200

* Esto indica que se sospecha la incom
causa de la irreproductividad de los
"pelusilla" del polímero o a las mot
Debe observarse que la mayoría de es
alquílico elevado, que podría proporc



259956

EJEMPLO 2.

- En rodillos abiertos y a 165°C. se mezcló polipropileno de índice 5 de circulación en fusión (medido por el método de la Sociedad Americana de Ensayo de Materiales, modificado empleando un peso de 10 kg. en lugar del especificado, para dar lugar a la extrusión), con derivados de ácido tiodialcanoico y con varios condensados de fenol, como se indica en la tabla siguiente. Se prepararon láminas delgadas de 1/50 de pulgada de espesor, aproximadamente, por moldeo a 190°C. de cada una de las composiciones obtenidas. Sobre plancha de cobre se moldearon por compresión otras muestras de 1/200 de pulgada de espesor, para proporcionar un revestimiento de 1/50 de pulgada. Estas láminas y planchas de cobre revestidas, se conservaron a 140°C. en un horno de aire hasta que se comprobó su fragilidad al manejarse. Los resultados de estos ensayos son los siguientes:

Experimentos de comparación

Compuesto de tiodipropionato	%	Compuesto fenólico	%	Horas a 140°C. para hacerse frágiles
Nada	-	Nada	-	5
Tiodipropionato de dilaurilo	0,5	"	-	50
Nada	-	3M6B/aldehído crotónico	0,25	60
"	-	"	0,5	125



259956

tio-compuesto	%	Coloración	
		Co lo	en U.V.
A.			
tiodipropionato de dilaurilo	0,5	3M6B fe	Bueno
"	"	3M6B fe	"
"	"	3M6O fe	"
"	"	3M6O fe	"
"	"	3M6O fe	"
B.			
tiodipropionato de dilaurilo	0,5	3M6B/3	Bueno
"	"	3M6B/ia	"
"	"	p.octil	"
"	"	2.6 dimja	-
"	"	3M6B/p.	Malo
"	"	fenol/acrón pálido	Bajo
"	"	3M6B/acrón pálido	"
"	"	fenol e	Rubio
"	"	2.octilñn pálido cicloh	Bueno
tiodipropionato de diestearilo	"	3M6B/no	"
" de dibencilo	"	"	Rubio
" de dicinamilo	"	"	"
" de dicitclohexilo	"	"	"
" de dilaurilo	0,1	"	Bueno
" " "	0,25	"	"
" " "	0,5	"	"
" " "	1,0	"	Rubio
" " "	0,5	"	Bueno
" " "	0,25	"	"



259956

tio-compuesto	%	Coloración		
		Por molido	en U.V.	
A.				
tiodipropionato de dilaurilo	0.5	3M6I	Nada	Bueno
"	"	3M6C	"	"
B.				
tiodipropionato de dilaurilo	0,5	2.6	Nada	Bueno
"	"	3M6I	"	"
"	"	4-t.	"	"
"	"	3M6I	"	"
"	"	3M6I	"	"
"	"	fenc	→ morado pálido	Bajo
"	"	2,6 cnc	Nada	Rubio
"	"	cate	→ Negro	+
"	"	guay	→ Marrón	-
"	"	p-oc	→ Amarillo pálido	Bueno

TABLA 4, (continuación)

259956



tio-compuesto	%	Coloración	
		Por molido	en U.V.
tiodipropionato de dilaurilo	0,5	3M c	nada -
"	"	3M	→rosa pálido bueno
"	"	gt	→ naranja -
"	"	2.	→amarillo pálido bueno
"	"	3M	nada "
"	"	3M (
"	"	ce	→ negro marrón -
"	"	o.	→amarillo pálido bajo
"	"	3M	→marrón pálido bueno
"	"	p.	nada "
tiodipropionato de diestearilo	"	3M	" "
" de dibencilo	"		" rubio
" de dicinamilo	"		" "
" de dicitclohexilo	"		" "
" de dilaurilo	0,1		" bueno
" "	0,25		" "
" "	0,5		" "
" "	1,0		" "
" "	0,5		" "
" "	0,25		" "
tiodiglicolato de dilaurilo	0,5		" "
tiodibutirato de dilaurilo	0,5		" "
tiodipropionato de N,N,dilaurilo	0,25		" "
N,N,N',N', tetrahexil tiodipropionamida.	0,25		" "

259956



Muestras de 1/50 de pulgada de espesor y 1,5 pulgadas de largo y 1/2 pulgada de ancho de las mezclas anteriores de aditivos que proporcionan composiciones estabilizadas en politeno y polipropileno, se conservaron durante 24 horas a 10 cm. de un generador Hanovia S 500 de luz ultravioleta de 500 wattios y alta presión de mercurio, tamizada por una placa de 0,5 mm. de pyrex que eliminaba la luz de menos de 2850 Å, y el grado de coloración se registró cualitativamente.

10. Abreviaturas.

En las tablas 1 a 4 se han usado las abreviaturas siguientes:

- | | |
|--------|---------------------------------|
| 3M6B | butil fenol 3-metil-6-terciario |
| 3M6O | octil fenol 3-metil-6-terciario |
| 2M6M | 2,6-xilenol |
| 204OMe | 2-octil-4-metoxi fenol |

EJEMPLO 3.

En rodillos abiertos y a 165°C. se mezcló polipropileno de índice 5 de circulación en fusión (medido por el método de la Sociedad Americana de Ensayo de Materiales, modificado utilizando un peso de 10 kg. en lugar del peso especificado para realizar la extrusión), con β-tiodipropionato de dilaurilo y un condensado de butil fenol 3-metil-6-terciario/aldehido crotónico, como se indica en la tabla siguiente.

Se comprimieron muestras sobre láminas de cobre de 0,005 de pulgada de espesor, para dar un revestimiento de 0,02 pulgadas de espesor.

Se comprimieron otras muestras sobre tela metálica de cobre de alambre de un diámetro de 0,036 pulgada para

259956⁴⁰



dar un revestimiento de 0,016 pulgada de espesor.

Estas láminas y alambres revestidos se conservaron en un horno de aire a 140°C. hasta que los revestimientos se comprobó que eran quebradizos al manejarse.

5. Se realizaron ensayos de comparación en láminas de 0,020 pulgadas de espesor aproximadamente, preparadas con las composiciones, moldeando a 190°C., y con láminas de cobre y alambres del mismo metal revestidos con una composición que contenía un antioxidante preparado condensando p-nonilfenol con acetona.
- 10.

Los resultados figuran en la tabla siguiente.

T ABLA 5.

0,5% de tiodipropionato de laurilo 0,5% de producto de condensación de:	Período hasta hacerse quebradizos, horas		
	Alambre de cobre	Lámina de cobre	Sin cobre
Sin aditivos	25	25	25
Butil fenol 3-metil-6-terciario/aldehído crotónico	240	500	930
Nonil fenol/acetona (para comparación)	25	25	680

15. Los revestimientos no acusaron prácticamente coloración alguna al mantenerse durante 24 horas a 10 cm. de un generador de luz ultravioleta Hanovia S500 de arco de mercurio de 500 watos a presión elevada, pantallado por una lámina de pyrex de 0,5 mm. para interrumpir la luz de menos de 2.850 Å .



259956

EJEMPLO 4.

Cauchos nitrilo

5. Se incorporaron antioxidantes a un caucho nitrilo (BAM62014) moliendo durante unos minutos en rodillos fríos. La resistencia a la oxidación de los cauchos esponjosos resultantes se midió por la absorción de oxígeno como en el ejemplo 1, pero a 78°C. en lugar de 140°C.

Resultados

	Sistema antioxidante	Período de inducción, horas a 78°C.
10.	Ninguno	10
	1% tiodipropionato de dilaurilo LTPA	50
	1% 3M6B/aldehido crotónico	140
	1% 3M6B/3 metilhexanal	220
15.	1% LTPA + 1% 3M6B/aldehido crotónico	860
	1% de LTPA + 1% 3M6B/3 metil-hexanal	1.000

EJEMPLO 5.

Poli-3-metilbut-1-eno

20. Se mezcló poli-3-metilbut-1-eno (OD/60/0228) obtenido con un catalizador LiAlDec4/TiCl4 (microceniza 0,8%) con una solución al 1% de 50/50 de una mezcla de tiodipropionato de dilaurilo (LTPA) y 3M6B/aldehido crotónico en acetona, tal que se añadía al polímero 1% de antioxidante total. Se agregó más acetona para formar una pasta homogénea. La acetona se eliminó haciendo pasar una corriente de nitrógeno a través de esta pasta, y las últimas trazas, secando en un horno de vacío. Esto se repitió usando tiodipropionato de dilaurilo y 3M6B/nonal-

25. dehidrido. Estas dos muestras, junto con otra muestra llena

30.



259956

de nitrógeno y degasificada del polímero original, se hicieron compactas hasta 5/1.000 de pulgada, comprimiendo a 200°C. y utilizando una presión de 10 toneladas por pulgada cuadrada, y se ensayaron para la resistencia a la oxidación, por absorción de oxígeno a 140°C., como en el ejemplo 1.

Resultados.

Muestra	Sistema oxidante	Período de inducción horas a 140°C.
OD/60/0228	Ninguno	1
10. "	0,5% LTPA, 0,5% 3M6B/aldehido crotonico	90
"	0,5% LTPA, 0,5% 3M6B/nonaldehido	80

Los antioxidantes no se dispersaron facilmente en este polímero.

En todos los ejemplos anteriores, un guión indica que el experimento no se realizó.

Los duplicados están separados por punto y coma. Los resultados de los ensayos en distintas fracciones se separan por barras oblicuas, figurando en último lugar los residuos.

20. N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle

25. en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a las solicitudes de patente presentadas en Inglaterra con las fechas y números siguientes 29 de julio de 1959, nº 25999/59;

12 de agosto de 1959, nº 27567/59; 30 de diciembre de 1959,

30. nº 44283 y 31 de diciembre de 1959, nº 44391, acogendose

259956

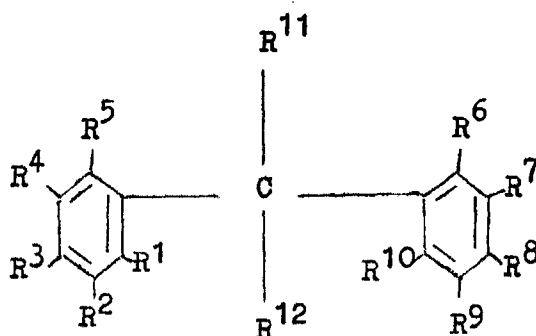


por lo tanto a los beneficios que conceden los convenios internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras"; caracterizándose por lo siguiente:

5.

12.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados porque estas comprenden un diéster o una diamida de un ácido tiodialcanoico, N,N'-di- o N,N,N',N'-tetra-hidrocarburo sustituida, y un compuesto fenólico de la fórmula

10.



en la que uno por lo menos de los R¹, R³ y R⁵ y por lo menos uno de los R⁶, R⁸ y R¹⁰ es un grupo hidroxilo, siendo los restantes sustituyentes nucleares grupos

15.

hidrocarburo, hidroxilo o alcoxilo, o átomos de hidrógeno, no uniéndose a cada núcleo más de dos grupos hidroxilo, y en la que R¹¹ y R¹² juntos, contienen por lo menos seis átomos de carbono y se escogen bien de grupos hidrocarburo, grupos hidroxiarilo, grupos hidrocarburo hidroxiaril-

20.

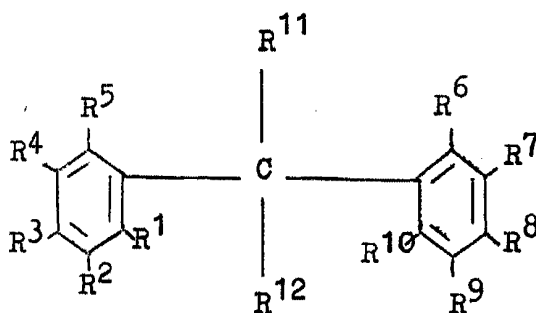
sustituído, grupos oxacicloalkil hidroxiaril-sustituídos,

259956



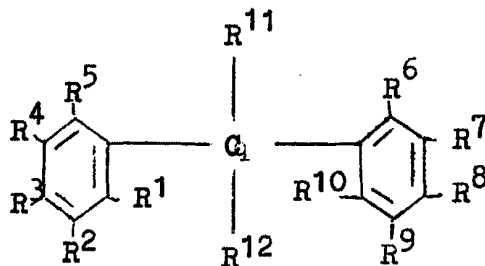
y átomos de hidrógeno, o bien forman, junto con el átomo de carbono central que los une, un anillo cicloalcano o alquilcicloalcano.

- 2^a.- Perfeccionamientos, en composiciones estabilizadoras, caracterizados por comprender un diéster de ácido β -tiodipropiónico y un compuesto fenólico de la fórmula
- 5.



- en la que uno de los R^1 , R^3 y R^5 y uno de los R^6 , R^8 y R^{10} es un grupo hidroxilo; los sustituyentes nucleares restantes son grupos hidrocarburo o átomos de hidrógeno, y en la que R^{11} y R^{12} se eligen de grupos alquilo, alcarilo y arilo y átomos de hidrógeno; R^{11} y R^{12} juntos contienen de 6 a 20 átomos de carbono.
- 10.

- 3^a.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por comprender un diéster de ácido β -tiodipropiónico y un compuesto fenólico de la fórmula
- 15.





259956

en la que uno de los R^1 , R^3 y R^5 y uno de los R^6 , R^8 y R^{10} es un grupo hidroxilo; los sustituyentes nucleares

restantes son grupos hidrocarburo o átomos de hidrógeno, y R^{11} y R^{12} se eligen de grupos hidrocarburo hidroxiaril-

5. sustituidos, grupos oxacicloalkilo hidroxiaril-sustituidos, grupos hidrocarburo y átomos de hidrógeno; siendo por lo menos uno de los R^{11} y R^{12} un grupo hidrocarburo-hidroxiaril-sustituido o un grupo oxacicloalkilo hidroxiaril-sustituido.

4^a.- Perfeccionamientos en composiciones

19. estabilizadoras, caracterizados por comprender un diéster de ácido β -tiodipropiónico y un compuesto fenólico que es el producto de reacción de por lo menos dos moléculas de un fenol sustituido con un grupo hidrocarburo en posición orto o para, y una molécula de un aldehído o ketona insaturado.

5^a.- Perfeccionamientos, según reivindicación 2^a, caracterizados porque R^3 y R^8 son grupos hidroxilo y R^2 y R^7 son grupos alkilo.

20. 6^a.- Perfeccionamientos, según reivindicación 5^a, caracterizados porque R^2 , R^5 , R^7 y R^{10} son grupos alkilo, y R^1 , R^4 , R^6 y R^9 son átomos de hidrógeno.

7^a.- Perfeccionamientos, según reivindicación 5^a, caracterizados porque R^2 , R^4 , R^7 y R^9 son grupos alkilo, y R^1 , R^5 , R^6 y R^{10} son átomos de hidrógeno.

25. 8^a.- Perfeccionamientos, según reivindicación 6^a, caracterizados porque R^2 y R^7 son grupos alkilo que contienen por lo menos dos átomos de carbono, y R^5 y R^{10} son grupos metilo.

30. 9^a.- Perfeccionamientos, según reivindicación 8^a, caracterizados porque R^2 y R^7 son grupos alkilo que

- 259956



contienen de 4 a 10 átomos de carbono.

10^a.- Perfeccionamientos, según reivindicaciones 5^a, 6^a, 8^a y 9^a, caracterizados porque R² y R⁷ son grupos butilo terciario, octilo o nonilo.

5. 11^a.- Perfeccionamientos, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 2^a y 5^a, a 10^a, caracterizados porque los sustituyentes hidrocarburos de cada núcleo fenólico, juntos, no contienen más de 12 átomos de carbono.

10. 12^a.- Perfeccionamientos, según reivindicación 2^a y cualquiera de las reivindicaciones 5^a a 11^a, caracterizados porque R¹¹ y R¹² juntos, contienen de 6 a 9 átomos de carbono.

15. 13^a.- Perfeccionamientos, según lo especificado en la reivindicación 12^a, caracterizados porque o R¹¹ es un átomo de hidrógeno y R¹² es un grupo nonilo, octilo, heptilo, o hexilo, o bien R¹¹ es metilo y R¹² es fenilo.

20. 14^a.- Perfeccionamientos, según cualquiera de las reivindicaciones 2^a y 5^a a 13^a, caracterizados porque el diéster de ácido β -tiodipropiónico es el diéster de un alcohol que contenga de 10 a 20 átomos de carbono.

25. 15^a.- Perfeccionamientos, según reivindicación 14^a, caracterizados porque el diéster de ácido β -tiodipropiónico es el β -tiodipropionato de dilaurilo o diestearilo.

30. 16^a.- Perfeccionamientos, según cualquiera de las reivindicaciones 2 y 5 a 15, caracterizados por existir de 1 a 10 grupos hidroxilo, proporcionados a la composición por

259956



el compuesto fenólico, para cada átomo de azufre suministrado a la composición por el diéster de ácido β -tiodipropiónico.

5. 17^a.- Perfeccionamientos, según reivindicación 3^a, caracterizados porque R^3 y R^8 son grupos hidroxilo y R^2 y R^7 son grupos alquilo.

18^a.- Perfeccionamientos, según reivindicación 17^a, caracterizados porque R^2 , R^5 , R^7 y R^{10} son grupos alquilo, y R^1 , R^4 , R^6 y R^9 son átomos de hidrógeno.

10. 19^a.- Perfeccionamientos, según reivindicación 17^a, caracterizados porque R^2 , R^4 , R^7 y R^9 son grupos alquilo y R^1 , R^5 , R^6 y R^{10} son átomos de hidrógeno.

15. 20^a.- Perfeccionamientos, según reivindicación 18, caracterizados porque R^2 y R^7 son grupos alquilo que contienen por lo menos dos átomos de carbono y R^5 y R^{10} son grupos metilo.

21^a.- Perfeccionamientos, según reivindicación 20^a, caracterizados porque R^2 y R^7 son grupos alquilo que contienen de 4 a 10 átomos de carbono.

20. 22^a.- Perfeccionamientos, según cualquiera de las reivindicaciones 17, 18, 20 y 21, caracterizados porque R^2 y R^7 son grupos butilo terciario, octilo o nonilo.

25. 23^a.- Perfeccionamientos, según cualquiera de las reivindicaciones 3 y 17 a 22, caracterizados porque los sustituyentes hidrocarburoados en cada núcleo fenólico juntos, no contienen más de 12 átomos de carbono.

30. 24^a.- Perfeccionamientos, según cualquiera de las reivindicaciones 3 y 17, a 23, caracterizados porque los sustituyentes del residuo hidroxiarílico del grupo hidrocarburo hidroxiaril-sustituído, u oxacicloalquílico,

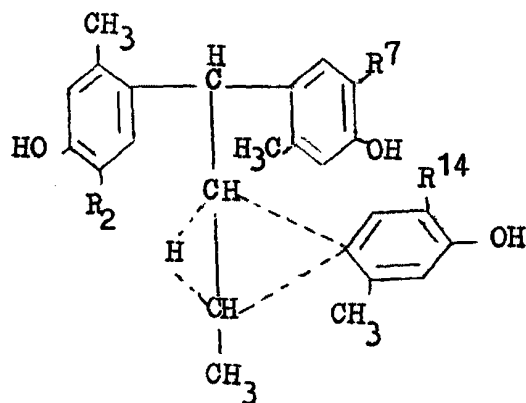
259956



son iguales a los sustituyentes de los núcleos fenólicos.

25^a.- Perfeccionamientos, según reivindicación 17, y cualquiera de las reivindicaciones 18 y 20 a 24, caracterizados porque el compuesto fenólico tiene la fórmula

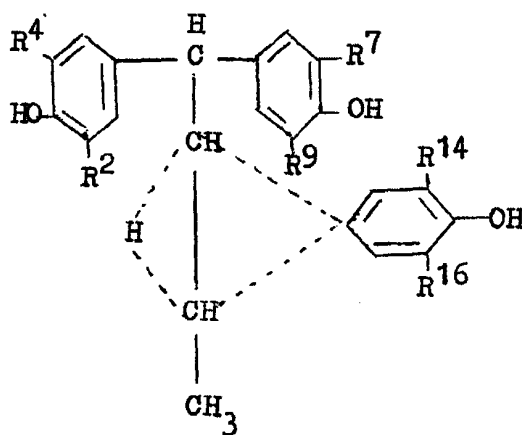
5.



en la que R², R⁷ y R¹⁴ son grupos butilo terciario, o α , α , γ , γ -tetrametilbutilo y las líneas de trazos indican que el grupo hidroxiarilo está unido a uno de los átomos de carbono α y β de la cadena, acoplándose al otro el átomo de hidrógeno.

10.

26^a.- Perfeccionamientos, según reivindicación 19, y cualquiera de las reivindicaciones 23 y 24, caracterizados porque el compuesto fenólico tiene la fórmula



259956²



en la que R^2 , R^7 y R^{14} son grupos alquilo y R^4 , R^9 y R^{16} son grupos alquilo o átomos de hidrógeno y las líneas de trazos indican que el grupo hidroxiarilo se acopla a uno de los átomos de carbono α y γ de la cadena, acoplándose al otro el átomo de hidrógeno.

5.

27^a.- Perfeccionamientos, según reivindicación 4, caracterizados porque el compuesto fenólico es el producto de reacción de por lo menos dos moléculas de 2-alkil, 2,5-dialkil o 2,6-dialkil-fenol, y de una molécula de aldehído o ketona insaturado.

10.

28^a.- Perfeccionamientos, según reivindicación 27^a, caracterizados porque los sustituyentes 2-alkilo del fenol contienen, por lo menos, dos átomos de carbono.

15.

29^a.- Perfeccionamientos, según reivindicación 28, caracterizados porque los sustituyentes 2-alkilo del fenol contienen de 4 a 10 átomos de carbono.

30^a.- Perfeccionamientos, según reivindicación 29, caracterizados porque los sustituyentes 2-alkilo del fenol son grupos butilo terciario, octilo o nonilo.

20.

31^a.- Perfeccionamientos, según cualquiera de las reivindicaciones 27, a 30, caracterizados porque el sustituyente 5-alkilo del fenol, es un grupo metilo.

25.

32^a.- Perfeccionamientos, según reivindicaciones 3, 4, y 17 a 31, caracterizados porque el diéster de ácido β -tiodipropiónico es el diéster de un alcohol que contenga de 10 a 20 átomos de carbono.

30.

33^a.- Perfeccionamientos, según reivindicación 32, caracterizados porque el diéster de ácido β -tiodipropiónico es el β -tiodipropionato de dilaurilo o el β -tiodipropionato de diesterarilo.



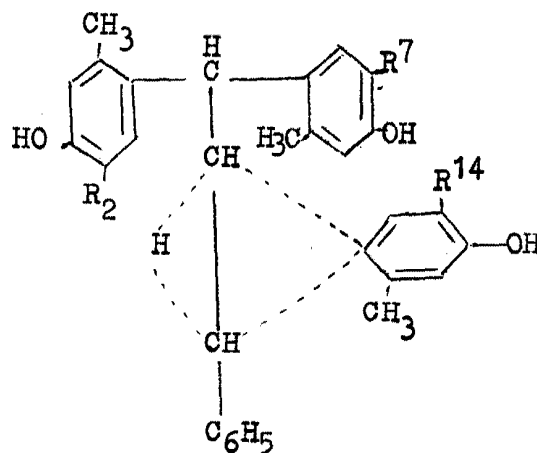
25953

34^a.- Perfeccionamientos, según cualquiera de las reivindicaciones 3, 4, o 17 a 33, caracterizados por proporcionarse de 1 a 10 grupos hidroxilo a la composición, por el compuesto fenólico, para cada átomo de azufre suministrado a la misma por el diéster de ácido β -tiodipropiónico.

35^a.- Perfeccionamientos, según reivindicaciones 4^a y cualquiera de las 27 a 34, caracterizados porque el aldehído o ketona insaturado es el aldehído crotonico.

36^a.- Perfeccionamientos, según las reivindicaciones 4 y cualquiera de las 27 a 34, caracterizados porque el aldehído o ketona insaturado es el 1-metilciclohexeno-4-al, o aldehído cinámico.

37^a.- Perfeccionamientos, según reivindicaciones 17 y cualquiera de las 18 y 20 a 24, caracterizados porque el compuesto fenólico tiene la fórmula

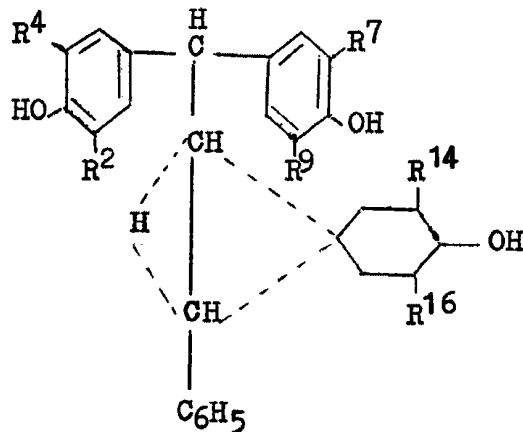


en la que R^2 , R^7 y R^{14} son grupos butilo terciario o $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -tetrametil butilo y las líneas de trazos indican que el grupo hidroxiarilo se acopla a uno de los átomos de carbono α y β de la cadena, acoplándose al otro el átomo de hidrógeno.

259956



38^o.- Perfeccionamientos, según reivindicación 19, y cualquiera de las 23 y 24, caracterizados porque el compuesto fenólico tiene la fórmula



5. en la que R², R⁷ y R¹⁴ son grupos alkilo y R⁴, R⁹ y R¹⁶ son grupos alkilo o átomos de hidrógeno y la línea de trazos indica que el grupo hidroxiarilo se une a uno de los átomos de carbono α y β de la cadena, uniéndose al otro el átomo de hidrógeno.

10. 39^o.- Perfeccionamientos, según reivindicación 1, caracterizados porque el compuesto fenólico es el mencionado en cualquiera de las reivindicaciones 2 a 13, 17 a 31 o 35 a 38.

25. 40^o.- Perfeccionamientos, según reivindicación 1, caracterizados porque por lo menos uno de los R¹¹ y R¹² es un grupo p-hidroxi-arilo.

20. 41^o.- Perfeccionamientos, según reivindicación 1, caracterizados porque el compuesto fenólico es el producto de reacción de, por lo menos, dos moléculas de un fenol sustituido en la posición orto o para, y una molécula de aldehído-crotónico, 1-metilciclohexeno-4-al,

259956



aldehído cinámico, ciclohexenona, óxido de mesitilo, dímero de metacroleína, dibenzalacetona, citral, acroleína, metacroleína, dímero de aldehído crotónico, o metil-vinil-ketona.

5. 42^a.- Perfeccionamientos, según reivindicación 1^a, caracterizados porque el compuesto fenólico es el producto de reacción de dos moléculas de un fenol sustituido en posición orto o para, y una molécula de 3-metil hexanal, iso octanal comercial, nonanal comercial, decanal comercial, 10. benzaldehído, p-hidroxibenzaldehído, dibencil ketona, acetofenona, o metil ciclohexanona.

15. 43^a.- Perfeccionamientos, según reivindicación 1^a, caracterizados porque el compuesto fenólico es el producto de reacción de por lo menos dos moléculas de 3-metil-6-t-butil fenol, p-($\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -tetrametilbutil) fenol, 2,6-dimetil fenol, 3-metil-6-($\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -tetrametil-butyl)fenol, fenol 2-($\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -tetrametil-butyl)-4-metoxi-fenol, butil-fenol 4-terciario, catecol, guayacol, u o-cresol, con una molécula de un aldehído o ketona que 20. tenga un grupo o varios grupos orgánicos que contengan por lo menos 6 átomos de carbono unidos a su grupo carbonilo, o con una molécula de un aldehído o ketona insaturado.

25. 44^a.- Perfeccionamientos, según cualquiera de las reivindicaciones 39 a 43, caracterizados porque la diamida N,N'-di- o N,N,N',N'-tetra-hidrocarburo-sustituída de un ácido tiodialcanoico es la N,N'-dilauril tiodipropionamida, o N,N,N',N'-tetrahexil tiodipropionamida.

30. 45^a.- Perfeccionamientos, según cualquiera de las reivindicaciones 39 a 43, caracterizados porque el diester de un ácido tiodialcanoico es un diester de ácido

259956



γ -tiodibutírico.

46^a.- Perfeccionamientos, según reivindicación 45, caracterizados porque el diester es el diester de un alcohol que tenga de 6 a 20 átomos de carbono.

5. 47^a.- Perfeccionamientos, según reivindicación 46, caracterizados porque el alcohol es el alcohol laurílico o estearílico.

10. 48^a.- Perfeccionamientos, según cualquiera de las reivindicaciones 1^a y 39, a 47, caracterizados porque se proporcionan de 1 a 10 grupos hidroxilo a la composición, por el compuesto fenólico, para cada átomo de azufre, suministrado a la composición por el diester o diamida N,N'-di- o N,N,N',N'-tetra-hidrocarburo sustituida, de un ácido tiodialcanoico.

15. 49^a.- Perfeccionamientos, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el compuesto fenólico tiene un punto de ebullición, a la presión de 1 mm. de mercurio, de 200°C. por lo menos.

20. 50^a.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de una composición polímera que comprenda un polímero olefínico sólido, como antes se definió, y una composición estabilizadora según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 36 a 49.

25. 51^a.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de una composición polímera que comprenda un polímero olefínico sólido, como antes se definió, y una composición estabilizadora según cualquiera de las reivindicaciones

30. 2 y 5 a 16.

259956



52^a.- Perfeccionamientos, en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de una composición polímera que comprenda un polímero olefínico sólido, como antes se definió y una composición estabilizadora según cualquiera de las reivindicaciones 3, 4 y 17 a 35.

53^a.- Perfeccionamientos, en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de una composición polímera según reivindicación 50, en la que el peso de compuesto fenólico es de 0,001 a 5% en peso de la composición polímera.

54^a.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de una composición polímera según reivindicación 53, en la que el polímero olefínico sólido es un polímero sólido de etileno y el peso de compuesto fenólico es de 0,001 a 0,5% en peso de la composición polímera.

55^a.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de una composición polímera según reivindicación 54, en la que el peso de compuesto fenólico es de 0,002 a 0,1% en peso de la composición polímera.

56^a.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de una composición polímera según reivindicación 53, en la que el polímero olefínico sólido es un polímero sólido de una olefina que contenga por lo menos 3 átomos de carbono y en la que el peso de compuesto fenólico es de 0,05 a 5% en peso de la composición.

57^a.- Perfeccionamientos en composiciones

259956



estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de una composición polímera según reivindicación 56, en la que el peso de compuesto fenólico es de 0,2 a 1% en peso de la composición.

5. 58^a.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de una composición polímera según cualquiera de las reivindicaciones 56 y 57, en la que el polímero olefínico sólido es un polímero mono- α -olefínico, isotáctico.
10. 59^a.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de una composición polímera según reivindicación 58, en la que el polímero olefínico sólido es el poli-propileno isotáctico.
15. 60^a.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de una composición polímera según reivindicación 51, en la que el peso de compuesto fenólico es de 0,001 a 5% en peso de la composición polímera.
20. 61^a.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de una composición polímera, según reivindicación 60^a, en la que el polímero olefínico sólido es un polímero sólido de etileno y el peso de compuesto fenólico es de 0,001 a 0,5% en peso de la composición polímera.
25. 62^a.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de una composición polímera según reivindicación 61, en la que el peso de compuesto fenólico es de 0,002 a 0,1%
- 30.

259250



en peso de la composición polímera.

5. 63^o.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de una composición polímera según reivindicación 62, caracterizados porque el polímero olefínico sólido es un polímero sólido de una olefina que contenga por lo menos 3 átomos de carbono, y el peso de compuesto fenólico es de 0,05 a 5% en peso de la composición.

10. 64^o.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de una composición polímera, según reivindicación 63, en la que el peso de compuesto fenólico es de 0,2 a 1% en peso de la composición.

15. 65^o.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de una composición polímera según cualquiera de las reivindicaciones 63, y 64, en la que el polímero olefínico sólido es un polímero mono- α -olefínico isotáctico.

20. 66^o.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizado por permitir la obtención de una composición polímera según reivindicación 65, en la que el polímero olefínico sólido es un polipropileno isotáctico.

25. 67^o.- Perfeccionamientos, en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de una composición polímera según reivindicación 52, en la que el peso de compuesto fenólico es de 0,001 a 5% en peso de la composición polímera.

30. 68^o.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención



2593567

de una composición polímera según reivindicación 67, en la que el polímero olefínico sólido es un polímero sólido de etileno y el peso de compuesto fenólico es de 0,001 a 0,5% en peso de la composición polímera.

5. 69^a.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de una composición polímera según reivindicación 68, en la que el peso de compuesto fenólico es de 0,002 a 0,1% en peso de la composición polímera.
10. 70^a.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de una composición polímera, según reivindicación 67, en la que el polímero olefínico sólido es un polímero sólido de una olefina que contenga por lo menos 3 átomos de carbono y en la que el peso de compuesto fenólico es de 0,05 a 5% en peso de la composición.
15. 71^a.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de una composición polímera según reivindicación 70^a, en la que el peso del compuesto fenólico es de 0,2 a 1% en peso de la composición.
20. 72^a.- Perfeccionamientos, en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de una composición polímera según cualquiera de las reivindicaciones 70 y 71, en la que el polímero olefínico sólido es un polímero mono- α -olefínico isotáctico.
25. 73^a.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de una composición polímera según reivindicación 72, en la que el polímero olefínico sólido es el polipropileno
- 30.



259956

isotáctico.

74^a.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de artículos de cobre aislados con una composición polímera

5. que contenga un polímero mono- α -olefínico alifático, isotáctico y sólido, como antes se ha definido, y una composición estabilizadora según reivindicación 1^a, que contenga un diéster de ácido β -tiodipropiónico o de ácido γ -tiodibutírico y un compuesto fenólico en el que
10. R^3 y R^8 son grupos hidroxilo, R^2 y R^7 son grupos alquilo, siendo los sustituyentes nucleares restantes, grupos alquilo, alcoxilo o átomos de hidrógeno, y R^{11} y R^{12} se eligen de grupos alquilo, grupos hidroxiarilo, grupos hidrocarburo hidroxiaril-sustituídos, grupos oxacicloalquilo hidroxiaril-sustituídos, y átomos de hidrógeno.
- 15.

75^a.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de artículos de cobre según reivindicación 74, en los que el polímero mono- α -olefínico alifático, isotáctico, es polipropileno isotáctico, y el diéster es un diéster de un alcohol que contenga de 10 a 20 átomos de carbono y en el compuesto fenólico R^4 o R^5 y R^9 y R^{10} son grupos alquilo.

25. 76^a.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de artículos de cobre, según reivindicación 75, en los que en el compuesto fenólico R^2 y R^7 son grupos alquilo que contienen de 4 a 10 átomos de carbono, R^5 y R^{10} son grupos metilo, R^{11} es un grupo alquilo que contiene
30. de 6 a 9 átomos de carbono y R^{12} es un átomo de hidrógeno.

259956

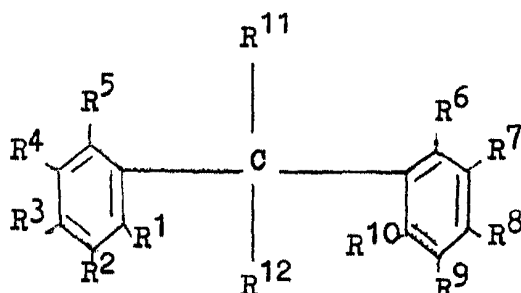


5. 77^a.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de artículos de cobre aislados con una composición polímera que contenga polipropileno isotáctico y una composición estabilizadora que contenga un diéster de ácido β -tio-dipropiónico, y el producto de reacción de por lo menos dos moléculas de un fenol orto-sustituído que tenga una posición para libre, y una molécula de un aldehído o ketona insaturado.
10. 78^a.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de artículos de cobre según reivindicación 77, en los que el fenol es un 2,6- o 3,6- dialkil fenol.
15. 79^a.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de artículos de cobre según reivindicación 78, en los que el 2,6- o 3,6-dialkil fenol es un butil fenol 3-metil-6-terciario, o un octil fenol 3-metil-6-terciario.
20. 80^a.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de artículos de cobre según cualquiera de las reivindicaciones 77 a 79, en los que el aldehído o ketona insaturado es el aldehído crotónico.
25. 81^a.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de artículos de cobre según cualquiera de las reivindicaciones 77 a 79, en los que el aldehído o ketona insaturado es acroleína, metacroleína, aldehído cinámico, o 1-metil-ciclohexeno-4-al.
30. 82^a.- Perfeccionamientos en composiciones

203953

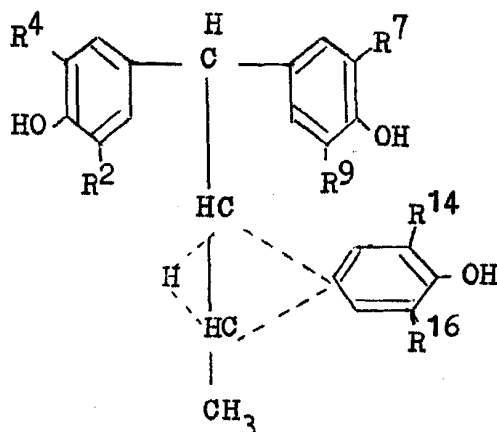


- estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de artículos de cobre aislados con una composición polímera que contenga un polímero mono- α -olefínico alifático, isotáctico y sólido como se ha definido, y una composición estabilizadora que comprenda un diester de ácido β -tio-dipropiónico o γ -tiodibutírico y un compuesto fenólico de la fórmula
- 5.



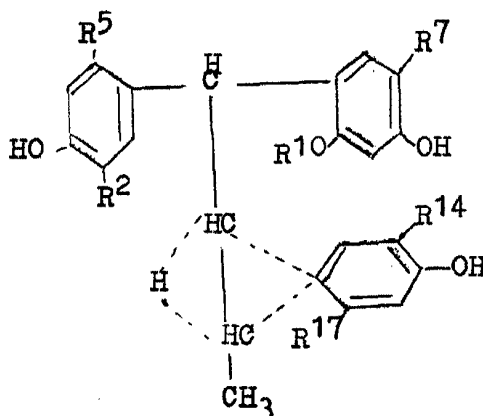
- en la que R^3 y R^8 son grupos hidroxilo y R^2 y R^7 son grupos alkilo, siendo los sustituyentes nucleares restantes, grupos hidrocarburo o átomos de hidrógeno, y R^{11} y R^{12} se eligen de grupos alkilo, grupos oxaciclo-alkilo hidroxiaril-sustituídos, y átomos de hidrógeno, siendo por lo menos uno de los R^{11} y R^{12} un grupo hidroxiaril-sustituído.
- 10.

15. 83^o.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de artículos de cobre aislados con una composición polímera que comprende polipropileno isotáctico y una composición estabilizadora que contenga un diester de ácido β -tiodipropiónico y un compuesto fenólico de la fórmula
- 20.



5. en la que R^2 , R^7 y R^{14} son grupos alquilo y R^4 , R^9 y R^{16} son grupos alquilo o átomos de hidrógeno; las líneas de trazos indican que el residuo hidroxiarílico está unido a uno de los átomos de carbono α y β de la cadena, uniéndose, al otro, el átomo de hidrógeno.

10. 84^o.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de artículos de cobre aislados con una composición que contenga polipropileno isotáctico y una composición estabilizadora que comprenda un diéster de ácido β -tiodi-propiónico y un compuesto fenólico de la fórmula



- en la que R^2 , R^5 , R^7 , R^{10} , R^{14} y R^{17} son grupos alquilo; las líneas de trazos indican que el residuo hidroxiarílico se une a uno de los átomos de carbono α y β de la cadena,

259956



uniéndose al otro el átomo de hidrógeno.

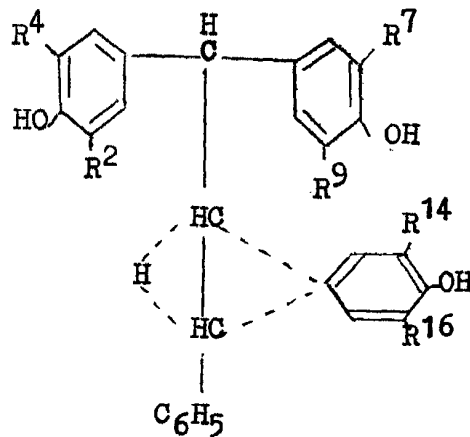
- 85^a.- Perfeccionamientos, en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de artículos de cobre según cualquiera de las reivindicaciones 82 y 83, en los que el compuesto fenólico R², R⁴, R⁷, R⁹, R¹⁴ y R¹⁶ son grupos metilo o butilo terciario.
- 5.

- 86^a.- Perfeccionamientos, en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de artículos de cobre según cualquiera de las reivindicaciones 82 y 84, en los que los compuestos fenólicos R², R⁷ y R¹⁴ son grupos butilo terciario, octilo o nonilo y R⁵, R¹⁰ y R¹⁷ son grupos metilo.
- 10.

- 87^a.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de artículos de cobre según cualquiera de las reivindicaciones 82 a 86, en los que los sustituyentes en el residuo hidroxiarílico son iguales a los sustituyentes correspondientes en los núcleos fenólicos.
- 15.

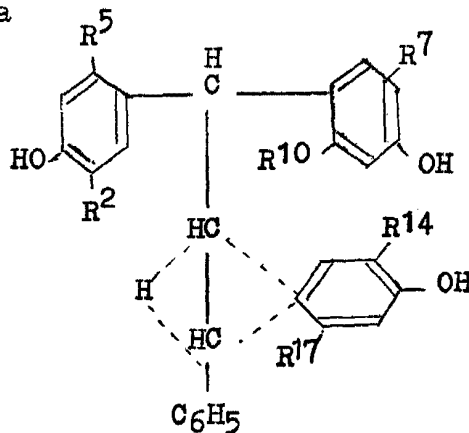
- 88^a.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de artículos de cobre aislados con una composición polímera que contenga polipropileno isotáctico y una composición estabilizadora que comprenda un diéster de ácido β -tiodipropiónico y un compuesto fenólico de la fórmula
- 20.

259956



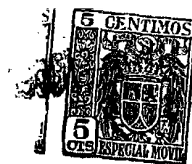
5. en la que R^2 , R^7 y R^{14} son grupos alkilo y R^4 , R^9 y R^{16} son grupos alkilo o átomos de hidrógeno; las líneas de trazos indican que el residuo hidroxiarílico está unido a uno de los átomos de carbono α y β de la cadena, estando unido al otro el átomo de hidrógeno.

10. 892.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de artículos de cobre aislados por una composición polímera que contenga polipropileno isotáctico y una composición estabilizadora que contenga un diéster de ácido β -tiodipropiónico y un compuesto fenólico de la fórmula



en la que R^2 , R^5 , R^7 , R^{10} , R^{14} y R^{17} son grupos alkilo;

259956



las líneas de trazos indican que el residuo hidroxiarílico está unido a uno de los átomos de carbono α y β de la cadena, estando unido al otro el átomo de hidrógeno.

90^a.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de artículos de cobre según reivindicación 88, en los que el compuesto fenólico R^2 , R^4 , R^7 , R^9 , R^{14} y R^{16} son grupos metilo o butilo terciario.

91^a.- Perfeccionamientos, en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de artículos de cobre según reivindicación 90^a, en los que en el compuesto fenólico R^2 , R^7 y R^{14} existen grupos butilo terciario, octilo o nonilo y R^5 , R^{10} y R^{17} son grupos metilo.

92^a.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de artículos de cobre según cualquiera de las reivindicaciones 88 a 91, en los que los sustituyentes en el residuo hidroxiarílico son iguales a los sustituyentes correspondientes en los núcleos fenólicos.

93^a.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras, caracterizados por permitir la obtención de artículos de cobre según cualquiera de las reivindicaciones 77 a 92, modificados porque el diester es un diester de ácido γ -tiodibutílico.

94^a.- Perfeccionamientos en composiciones estabilizadoras; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria que consta de setenta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 de julio de 1960.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.