

12 JUL 1963



P.- 24.453

Nº 61.350
U.S. Serial nº 184938 &
195.391
Case 86 96 -F and Case
8790 -F.

286734

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 4 de abril de 1963, con el número 286.734

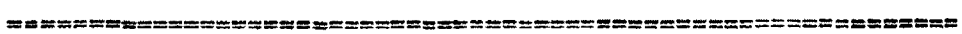
en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

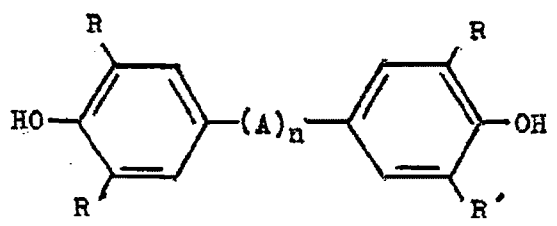
a nombre de THE DOW CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana establecida en Midland, Michigan, Estados Unidos de América, por:

"METODO PARA PREPARAR COMPUESTOS QUIMICOS BISFENOLICOS"



Esta invención se refiere a nuevos compuestos bisfenólicos, a procedimientos para fabricar tales compuestos, y a composiciones poliméricas que los contienen. Se refiere más específicamente, a ciertos nuevos bis(cicloalcohol fenoles) y cicloalcoholideno-bis(o-cicloalcohol fenoles) y a poliolefinas ventajosamente estabilizadas con ellos.

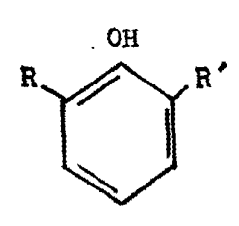
Estos nuevos compuestos tienen la estructura





en la que R es hidrógeno, alcoholo o cicloalcoholo o su
 derivado alcoholo inferior; R' es cicloalcoholo o su deri-
 vado alcoholico inferior, y están caracterizados porque
 A es un oxígeno o azufre, o radical carbonilo, o un radi-
 5 cal cicloalcoholideno, o un derivado alcoholico inferior
 de los mismos, y n es uno. Alcoholo inferior se define co-
 mo el que tiene de 1 a 4 átomos de carbono aproximadamente.
 La invención se refiere también a poliolefinas estabiliza-
 das con estos compuestos bisfenólicos, en los que R y R'
 10 tienen el mismo significado que arriba, A es oxígeno, azu-
 fre o carbonilo, y n es cero. La invención se refiere más
 especialmente, a aquellos compuestos, procedimientos para
 preparar los mismos, y a las composiciones poliolefínicas
 estabilizadas con ellos, en los que R es hidrógeno o alco-
 15 holo inferior de desde 1 a 4 átomos de carbono aproxima-
 damente, o cicloalcoholo de 4 a 8 átomos de carbono, o su
 derivado alcoholico inferior, R' es cicloalcoholo de 4 a 8
 átomos de carbono o su derivado alcoholico inferior, y
 están caracterizados porque A es oxígeno, azufre, carbonilo
 20 o un radical cicloalcoholo que contiene de 4 a 8 átomos de
 carbono, o su derivado alcoholico inferior, y n es uno.

Aquellos compuestos nuevos que tienen la estructura
 en la que A es un radical cicloalcoholideno o su derivado
 alcoholico inferior, se obtienen convenientemente por reac-
 25 ción de (1) un o-cicloalcoholifenol que tiene la fórmula





en la que R es hidrógeno, alcohol o cicloalcohol o su derivado alcohólico inferior, R' es cicloalcohol o su derivado alcohólico inferior, más particularmente en la que R es hidrógeno, alcohol inferior de desde 1 hasta 4 átomos de carbono, o cicloalcohol de 4 a 8 átomos de carbono, y R' es cicloalcohol de 4 a 8 átomos de carbono con (2) una cetona cicloalifática o su derivado alcohólico inferior, más particularmente una cetona cicloalifática que tiene de 4 a 8 átomos de carbono, o su derivado alcohólico inferior, conduciéndose la reacción en presencia de un catalizador de condensación ácido; y separando el producto de la mezcla de reacción. Los fenoles incluyen preferiblemente, o-ciclohexilfenol, o-(4-metilciclohexil)fenol, o-(4-butilo terciario-ciclohexil)-fenol, 6-ciclohexil-o-cresol, 2,6-butilo terciario-6-ciclohexilfenol, o-ciclopentil fenol, o-ciclooctilfenol, 6-ciclopentil-o-cresol, 2,6-diciclohexilfenol, y o-cicloalcoholfenoles similares. Las cicloalcanonas incluyen preferiblemente, ciclobutanona, ciclopentanona, ciclohexanona, cicloheptanona, ciclooctanona, y sus productos de sustitución por alcoholes inferiores. La reacción transcurre preferiblemente, utilizando un exceso de fenol sobre los dos moles teóricos de compuesto fenólico por mol de cicloalcanona, en presencia de cloruro de hidrógeno o bromuro de hidrógeno como catalizador de condensación. Lo más preferido es de 3 a 8 moles de fenol por mol de cicloalcanona en una mezcla de reacción saturada con halogenuro de hidrógeno anhidro. Frecuentemente, se añade ventajosamente a la mezcla de reacción, como iniciador, una pequeña cantidad de un compuesto de mercaptano ácido.

286734



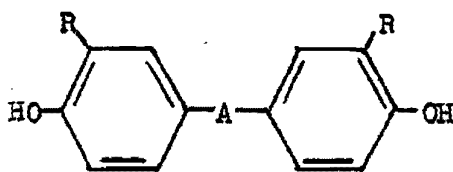
mercaptano adecuados incluyen sulfuro de hidrógeno y al-
cohol mercaptanos, tales como metil-mercaptano y octil-
mercaptano. La cantidad de promotor preferiblemente emplea-
da, corresponde a 0,005-0,2 átomo-gramo de azufre por mol
5 de cicloalcanona. La reacción transcurre suavemente, den-
tro del margen de temperatura preferido de 10 a 80° C,
pudiéndose utilizar también temperaturas fuera de este mar-
gen. Para obtener una mezcla de reacción más fácilmente
manejable, se puede emplear un disolvente hidrocarbonado
10 inerte, tal como benceno, tolueno, nafta de petróleo o
etilciclohexano. Los tiempos de reacción pueden variar
desde una hora aproximadamente, hasta cincuenta horas o
más, dependiendo de las sustancias reaccionantes particu-
lares.

15 El producto bisfenólico se obtiene mejor de la mez-
cla de reacción, mediante separación por destilación de
los constituyentes relativamente volátiles, dejando así
el producto como residuo de destilación. Este residuo pue-
de ser sustancialmente liberado de fenol residual por
20 destilación con vapor y purificación subsiguiente, si se
desea, por cristalización en un disolvente adecuado, tal
como clorobenceno, metilciclohexano o semejantes.

Estos compuestos bisfenólicos cuando son puros, son
sólidos cristalinos de color blanco, que tienen una solu-
25 bilidad apreciable en los disolventes orgánicos comunes,
y que son casi insolubles en agua.

Los compuestos nuevos que tienen la estructura en la
que A es oxígeno, azufre o carbonilo, se preparan convenien-
tamente por reacción de (1) un difenol que tiene la fór-
mula:

286734



5

en la que A es oxígeno, azufre o carbonilo, y R es hidró-
 geno, alcoholo inferior o cicloalcoholo o su derivado al-
 cohólico inferior, más particularmente en la que A es oxí-
 10 geno, azufre o carbonilo, y R es hidrógeno, alcoholo infe-
 rior de 1 a 4 átomos de carbono, o cicloalcoholo de 4 a 8
 átomos de carbono, con (2) un cicloalqueno, preferiblemente
 uno que contiene de 4 a 8 átomos de carbono, en presencia
 de una cantidad catalítica de un catalizador de alcoholila-
 15 ción ácido, y por separación del producto deseado desde la
 mezcla de reacción.

La reacción se realiza a una temperatura elevada, pre-
 feriblemente a 75-300° C aproximadamente, y, por lo gene-
 ral, pero no necesariamente, bajo la presión autógena u
 20 originada en el propio sistema.

Se pueden utilizar catalizadores específicos que in-
 cluyen cloruro de aluminio, cloruro férrico y una arcilla
 activada por ácido, tal como una arcilla silícea, que con-
 tiene óxido de aluminio, estando esta última en presencia
 25 de una pequeña cantidad de ácido sulfúrico.

Aunque virtualmente cualquier proporción de materia-
 les de partida dará como resultado la formación de algo
 del producto deseado, se prefiere la proporción molar de
 3,0 a 2,5 moles de cicloalqueno por mol de difenol.

30 Los productos bisfenólicos obtenidos con este último



procedimiento, son líquidos de alto punto de ebullición, incoloros o casi incoloros, son muy viscosos y cristalizan con dificultad. Poseen una solubilidad apreciable en los disolventes orgánicos comunes, y son casi insolubles en agua.

5

Los compuestos expuestos en lo que antecede, es decir los del género descrito en la pág. 2, poseen numerosas utilidades valiosas. Son agentes antimicrobianos activos, utilizables en la preparación de composiciones bactericidas y fungicidas. Siendo compuestos hidroxílicos difuncionales, son utilizables como intermediarios en la preparación de poliésteres, pudiendo reaccionar también con óxidos de olefinas, tales como óxidos de etileno y propileno, para preparar poliésteres de diversos pesos moleculares. Se ha descubierto que poseen una utilidad particular e inesperadamente grande como agentes estabilizadores cuando se incorporan a las poliolefinas lineales, tales como polietileno y polipropileno. Una propiedad inesperada de este grupo de bisfenoles que los hace desusadamente eficaces para esta aplicación, es su elevada estabilidad térmica en comparación con la de los bisfenoles conocidos.

10

15

20

Los siguientes ejemplos ilustran la preparación de los nuevos compuestos de la invención.


25

Ejemplo 1

Una mezcla de 2115 gramos de o-ciclohexilfenol y 700 ml de tolueno, se calentó en un matraz de reacción hasta 40° C, formándose después de esto una solución transparente. La solución se saturó con cloruro de hidrógeno, haciendo burbujear por ella el halogenuro seco, y se añe-

30

286734



dieron 3,9 gramos de metil mercaptano. Se continuó la adición de HCl seco, agitando, y se añadieron 196 g de ciclohexanona a lo largo de un período de 30 minutos a 39-41° C. Se continuaron la agitación y la adición de HCl durante 5 4,5 horas a 38-40° C. Seguidamente, se insufló nitrógeno en la mezcla de reacción, durante 1 hora a 38-40° C, para eliminar el HCl disuelto. La solución se diluyó con 900 ml de tolueno y se lavó seguidamente con 5 porciones de 500 ml de agua. La mezcla lavada se destiló bajo presión reducida para obtener una fracción que consistía en 1406 g de 10 o-ciclohexil fenol recuperado y un residuo de destilación de 812 gramos de 4,4'-ciclohexilideno-bis(2-ciclohexilfenol) crudo, un sólido de color ámbar claro. Mediante recristalización del producto crudo en disolventes hidrocar- 15 bonados, se obtuvieron cristales blancos del compuesto puro, que fundían a 165-166° C. El análisis elemental del compuesto purificado, mostró un contenido de 83,5 % de carbono y 9,1 % de hidrógeno. Para el 4,4'-ciclohexilideno- bis-(2-ciclohexil fenol) se calculó: 83,3 % de carbono y 20 9,3 % de hidrógeno. Mediante examen con rayos infrarrojos, se confirmó que la estructura del producto era la del compuesto mencionado.

Ejemplo 2

35 Una mezcla de 528 g de o-ciclohexilfenol, 77,1 g de 4-butilo terciario-ciclohexanona, 100 ml de tolueno y 1 ml de octanotiol, se saturó con cloruro de hidrógeno seco y se agitó durante 21 horas a 38-45° C. Después de destilación bajo presión reducida, se obtuvieron 214 g de 4,4'- 30 (4-butilo terciario-ciclohexilideno)bis(2-ciclohexilfenol)

286734

12
crudo, como sólido quebradizo de color ámbar claro. 12
recristalización en etilciclohexano proporcionó cristales
blancos del compuesto puro, que fundían a 193,5-195° C.
El análisis elemental mostró: 83,5 % de carbono y 9,3 %
5 de hidrógeno; calculado a partir del producto mencionado:
83,6 % de carbono y 9,8 % de hidrógeno. El examen por ra-
yos infrarrojos confirmó que la estructura del producto
coincidía con la del 4,4'-(4-butilo terciario-ciclohexilidi-
eno)bis(2-ciclohexilfenol).

10

Ejemplo 3

Una mezcla de 528 g de o-ciclohexilfenol, 42 g de
ciclohexanona, 100 ml de tolueno y 1 ml de octanotiol, se
hizo reaccionar a 39-41° C, durante 15 horas, en presencia
15 de cloruro de hidrógeno disueltos. La mezcla de reacción
se elaboró como se ha indicado arriba, para obtener 108 g
de 4,4'-ciclohexilideno bis(2-ciclohexilfenol) crudo, un
sólido de color ámbar, que resistió la purificación por
recristalización. El análisis elemental mostró: 83,2 % de
20 carbono y 9,1 % de hidrógeno; calculados: 83,2 % de carbo-
no y 9,2 % de hidrógeno. La estructura del producto se
comprobó por examen con rayos infrarrojos.

Ejemplo 4

25 Una mezcla de reacción de 57,4 g de 6-ciclohexil-o-
cresol, 14,7 g de ciclohexanona, 200 ml de tolueno y 2
gramos de metilmercaptano, se saturó con cloruro de hi-
drogeno y se agitó durante 18 horas a 38-42° C. De esta
mezcla, se obtuvieron como antes, 9 gramos de un sólido
30 resinoso de color pardo claro, que se cristalizó en etil-

ciclohexano para obtener cristales finos de color blanco,
de punto de fusión 189-191,5° C. Se comprobó que la iden-
tidad del producto era 4,4'-ciclohexilideno-bis(6-ciclo-
hexil-o-cresol), por examen por rayos infrarrojos y aná-
5 lisis elemental.

Ejemplo 5

Una mezcla de reacción de 48,6 g de o-ciclopentilfenol,
14,7 g de ciclohexanona, 100 ml de una nafta de pe-
10 tróleo y 1 ml de octanotiol, se saturó con cloruro de hi-
drógeno y se agitó durante 17,6 horas a 39-41° C. La mez-
cla de reacción se enfrió seguidamente hasta 24° C, y se
filtró para recuperar los cristales que se formaron. Des-
pués de lavar con disolvente y de secar, se obtuvieron
15 22 g de 4,4'-ciclohexilideno-bis(2-ciclopentilfenol) cris-
talino de color rosado claro, y de punto de fusión 141-
143° C. La purificación posterior por recristalización,
proporcionó cristales blancos puros, de punto de fusión
142-143,5° C. La identidad del producto se confirmó me-
20 diante rayos infrarrojos y análisis elemental.

Ejemplo 6

Una mezcla de 264,4 g de o-ciclohexilfenol, 28 g de
cicloheptanona, 80 ml de tolueno y 1 ml de octanotiol, se
25 hizo reaccionar en presencia de cloruro de hidrógeno di-
suelto, agitando, durante 16,5 horas a 38-42° C. El resi-
duo de destilación obtenido de esta mezcla, era un sólido
resinoso de color pardo, que pesó 42 gramos. La cris-
talización en etilciclohexano proporcionó cristales blan-
30 cos y finos de punto de fusión 150-152,5° C. Se confirmó



mediante examen por rayos infrarrojos y análisis elemental, que su estructura era la del 4,4'-cicloheptilideno-bis(2-ciclohexilfenol).

5

Ejemplo 7

Una mezcla de 264,4 g de o-ciclohexilfenol, 31,6 g de ciclooctanona, 80 ml de tolueno y 1 ml de octanotiol, se hizo reaccionar en presencia de cloruro de hidrógeno disuelto, agitando, durante 19,6 horas a 38-40° C. La mezcla de reacción se elaboró como antes, para obtener 8,8 g de 4,4'-ciclooctilideno-bis(2-ciclohexilfenol) crudo, un sólido resinoso pardo. La cristalización en etil etilciclohexano proporcionó un sólido cristalino blanco, de punto de fusión 150,5-152° C. Se confirmó por análisis infrarrojo, que su estructura era la del compuesto mencionado.

15

Ejemplo 8

Una mezcla de 60,4 g de p,p'-oxidifenol, 53,3 g de ciclohexeno recientemente destilado, 2,0 g de arcilla activada por ácido, y una gota de ácido sulfúrico concentrado, se cargó en una bomba y se calentó bajo presión autógena a 170-180° C, durante 15 horas. La mezcla de reacción viscosa se filtró y se destiló a través de una columna de Vigreux corta, bajo vacío elevado, para obtener 52,5 g de 4,4'-oxidis(2-ciclohexilfenol), como un líquido transparente, incoloro y muy viscoso, de punto de ebullición 230-238° C/0,1-0,15 mm. Se confirmó la estructura del producto mediante examen por rayos infrarrojos. El análisis elemental mostró: 78,23 % de carbono y 7,90 % de hidrógeno. Los valores calculados son: 78,6 % de carbono.

30

no y 8,19 % de hidrógeno.



Ejemplo 9

A una solución de 486 g de o-ciclohexilfenol en 500
5 ml de dicloruro de etileno, se añadieron 134 g de dicloruro
de azufre, a lo largo de un período de 2 horas, a 10-
20° C. Seguidamente se calentó gradualmente la mezcla de
reacción hasta 80° C en el espacio de 7 horas, y se mantu-
vo la temperatura a 80-85° C durante 2 horas. Al cabo de
10 este tiempo, se había desprendido aproximadamente el 92 %
del HCl teórico. Seguidamente, se enfrió la mezcla de reac-
ción hasta la temperatura ambiente, se filtró y se destiló
bajo vacío elevado, a través de una columna de Vigreux cor-
ta. El producto era un líquido transparente, casi incoloro
15 y viscoso, de punto de ebullición 228-245° C/0,2 mm. Ascen-
dió a 69 g es decir un rendimiento del 14 % del teórico.
Su identidad como 4,4'-tio-bis(2-ciclohexilfenol) se com-
probó mediante examen por rayos infrarrojos y análisis ele-
mental. Encontrado: 8,42 % de S, calculado: 8,38 % de S.

20 El compuesto anterior se puede preparar también por
reacción de 1 mol de p,p'-tiodifenol con aproximadamente
2,0 a 2,5 moles de ciclohexeno, en presencia de un catali-
zador de alcoholación ácido, como se describe en el Ejemplo
8. La reacción se realiza sustancialmente como se describe
25 en el Ejemplo 8, y el rendimiento de producto obtenido es
similar al mostrado para el oxi-bisfenol.

Ejemplo 10

Una mezcla de 107,1 g de 4,4'-dihidroxibenzofenona,
30 98,4 g de ciclohexeno recientemente destilado, 2 g de una

286734



arcilla activada por ácido, y 2 gotas de ácido sulfúrico concentrado, se calentó en una bomba herméticamente cerrada, a 275-335° C, durante 15 horas. Después de haber enfriado y abierto la bomba, se sacó la mezcla de reacción viscosa, se filtró y se destiló bajo un vacío elevado. El producto destilado era un líquido viscoso, de color pajá claro, de un peso de 41 g y de un punto de ebullición de 200 a 233° C/0,1-0,3 mm. Este material cristalizó por reposo prolongado, en un sólido amarillo claro que fundía a unos 30° C. La estructura del producto como 3,3'-diciclohexil-4,4'-dihidroxibenzofenona se comprobó mediante examen por rayos infrarrojos. El análisis elemental mostró: 78,53 % de carbono y 7,76 % de hidrógeno. Calculado: 79,3 % de carbono y 7,93 % de hidrógeno.

Se ha encontrado que estos nuevos compuestos poseen una eficacia estabilizadora inesperadamente alta, cuando se componen con poliolefinas. Normalmente, los polímeros sólidos de este tipo, que incluye polietileno, polipropileno, polibutileno, polibutadieno, poli(4-metil-1-penteno), poliestireno, y polímeros mixtos o copolímeros, tales como polímeros de etileno y propileno y otras de estas mezclas que incluyen mezclas físicas de poliolefinas, así como polímeros obtenidos mediante copolimerización de monómeros mixtos o comonómeros, son protegidos con ellos hasta un grado sorprendentemente elevado, contra los efectos deteriorantes de la oxidación.

Estos nuevos compuestos son también estabilizadores eficaces para hidrocarburos, tales como gasolina, aceites lubricantes, y productos similares derivados del petróleo, para proteger estos materiales contra la degradación oxi-



dante.

Como estabilizadores en las poliolefinas pueden ser empleados los compuestos de esta invención en cantidades estabilizadoras, preferiblemente en proporciones de aproximadamente 0,001 % hasta aproximadamente 1,0 % en peso de la composición, dependiendo de la poliolefina particular y del grado de estabilidad requerido. En la mayor parte de los casos, se prefiere de 0,01 % hasta aproximadamente 0,5 %. Exhiben su efecto estabilizador más impresionantemente y, por lo tanto, se utilizan preferiblemente, en combinación con aproximadamente 0,02 % hasta aproximadamente 1,0 % en peso de un antioxidante auxiliar conocido, para favorecer la eficacia estabilizadora de los compuestos fenólicos. Antioxidantes auxiliares adecuados incluyen, especialmente, ésteres de alcoholes superiores de los ácidos tiodialcanoicos, tales como los ésteres de dilaurilo y de distearilo del ácido 3,3'-tiodipropiónico, cuyas mezclas con antioxidantes fenólicos muestran eficacias estabilizadoras sinérgicas.

En un procedimiento representativo, se compone un bisfenol con una poliolefina, y se ensaya la composición como se muestra a continuación.

Para el ensayo se empleó polipropileno cristalino polimerizado esencialmente lineal. Una cantidad de aproximadamente 300 a 500 g de polipropileno granular, con un índice de fusión de aproximadamente 3, se agitó en un recipiente abierto con 200 ml aproximadamente de una solución en cloruro de metileno del aditivo o aditivos a ensayar. Se continuó la agitación hasta que se hubo evaporado casi todo el cloruro de metileno y se hubo dispersado por com-



pleto el aditivo. El polipropileno tratado se secó a 60° C bajo nitrógeno, en una estufa a vacío, durante aproximadamente 4 horas. A continuación, se mezcló más el aditivo (o mezcla de aditivos) con el polímero, mediante extrusión a 250° C aproximadamente. Después de haber convertido el plástico extruido en forma de píldoras para su manipulación, se moldeó por compresión a unos 230° C, en muestras de 2,5 mm. Estas probetas se expusieron en una estufa con circulación de aire a 150° C, y se examinaron periódicamente hasta que se observaron los primeros signos de degradación. Esta degradación oxidante se revela por la formación de manchas de desintegración pulverulenta de la estructura sólida y, por lo general, va asociada a un ligero oscurecimiento del polímero. Al tiempo en horas necesario para alcanzar este punto, se hace referencia como "vida en estufa" y cuando en la siguiente tabla se dan dos cifras para una composición particular, estas son, respectivamente, el tiempo de la última observación en que la muestra apareció inalterada, y el tiempo de la observación siguiente en que se vieron por primera vez signos de degradación.

Algunos resultados de ensayos representativos utilizando estos nuevos compuestos como estabilizadores, se muestran en las tablas I y II, incluyéndose como comparación los resultados obtenidos con bisfenoles estabilizadores conocidos. Los porcentajes son en peso de la composición total.

286734

TABLA I

Experi- mento N ^o	Tanto por ciento de aditivo		Vida en estufa, horas
1	nada		menos de 4
2	0,1 %	4,4'-ciclohexilideno-bis-(2-ciclohexilfenol)	80
3	0,5 %	3,3'-tiodipropionato de dilaurilo (DLTDP)	500
4	0,05% 0,5 %	4,4'-ciclohexilideno-bis(2-ciclohexilfenol) DLTDP	2470-2530
5	0,05% 0,5 %	4,4'-isopropilidenodifenol polibutilado DLTDP	1130-1210
6	0,05% 0,5 %	4,4'-butilideno-bis(6-butilo terciario-m-cresol) DLTDP	1230-1250
7	0,05% 0,25%	4,4'-oxi-bis(2-ciclohexilfenol) DLTDP	1460-1530
8	0,05% 0,25%	4,4'-tiobis(2-ciclohexilfenol) DLTDP	1300-1390
9	0,05% 0,25%	2,2'-diciclohexil-4,4'-bifenol DLTDP	1600-1720

Además de lo anterior, se encontró que era eficazmente estabilizada una muestra de polipropileno que contenía 0,05 % de 3,3'-diciclohexil-4,4'-dihidroxibenzofenona y 0,35 % de DLTDP. A título de comparación, muestras de polipropileno que contenían aproximadamente 0,1 % en peso de cualesquiera de los bisfenoles solos, tuvieron vidas en estufa de aproximadamente 50 a 80 horas, mientras que muestras que contenían aproximadamente 0,5 % de DLTDP como único estabilizador, mostraron vidas en estufa de menos de 500 horas.

286734



En la Tabla II, se comparan las eficacias estabilizadoras de algunos bisfenoles representativos de esta invención y las de algunos bisfenoles conocidos de estructura relacionada. En cada caso se añadió al polipropileno 0,05 % en peso de bisfenol y 0,35 % en peso de tiodipropionato de dilaurilo.

TABLA II

	<u>Bisfenol</u>	<u>Duración en estufa, horas</u>
10	4,4'-ciclohexilideno-bis(2-ciclohexilfenol)	2060-2120
	4,4'-ciclopentilideno-bis(2-ciclohexilfenol)	2040-2060
	4,4'-metileno-bis(2-ciclohexilfenol)	880-900
	4,4'-ciclohexilideno-bis(2-butilo terciario-fenol)	1010-1040
	4,4'-isopropilideno-bis(2-ciclohexilfenol)	1400-1420
15	4,4'-isopropilidenodifenol polibutilado	650-710
	4,4'-butilideno-bis(6-butilo terciario-m-cresol)	650-710

Otros cicloalcoholideno-bis(2-cicloalcoholifenoles) de la estructura definida, poseen características estabilizadoras ventajosas similares, cuando se incorporan, como se ha mostrado, al polipropileno o a otras poliolefinas del mismo tipo general.

Los bis- y cicloalcoholideno-bis(cicloalcoholifenoles) pueden ser incorporados a las poliolefinas de diversas maneras y durante diversas etapas de la preparación de las poliolefinas. Cuando las condiciones de la reacción y el tipo de la polimerización lo permiten, se pueden incorporar estos aditivos durante la polimerización de la olefina. Alternativamente, pueden ser mezclados o combinados con la poliolefina, por ejemplo, durante la extru-

5
10
15
20
25
30

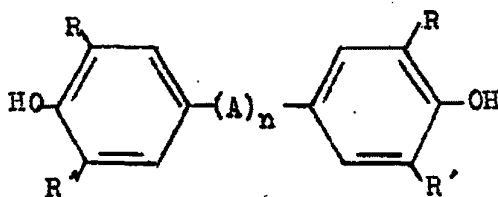
sión con dispositivos de medición y entrega adecuados. En situaciones particulares, puede ser lo más conveniente añadir, o añadir y mezclar brevemente, el aditivo con la poliolefina en una de las primeras etapas del proceso y, seguidamente, mezclar o combinar más completamente en una etapa posterior.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A. el día 4 de abril de 1962, bajo el núm. 184.938 y el día 17 de mayo de 1962, bajo el núm. 195.391, se recoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Método para preparar compuestos químicos que tienen por fórmula:

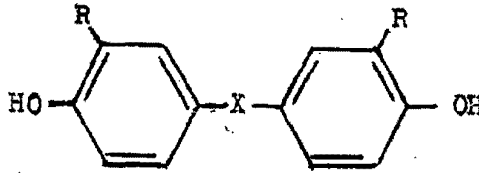


en la cual R es hidrógeno, alcohol o cicloalcohol, o un derivado alquílico inferior de los mismos, R' es cicloalcohol o un derivado alquílico inferior del mismo y A es oxígeno, azufre, carbonilo o un radical de cicloalquilideno o un derivado alquílico inferior de los mismos

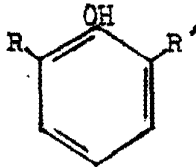


y n es la unidad, caracterizado dicho método por el hecho de que los compuestos indicados se preparan poniendo en reacción por contacto en presencia de un catalizador adecuado, lo siguiente: (1) un difenol de fórmula

5



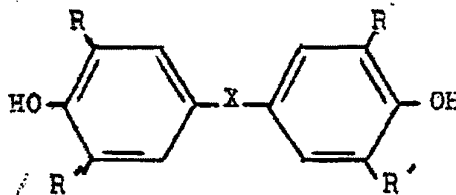
10 en la cual X es oxígeno, azufre o carbonilo, con un cicloalqueno; o (2) un fenol de fórmula



15

con una cicloalcanona o derivados alquílicos inferiores de la misma; teniendo R y R' el mismo significado antes descrito; y separando de la mezcla de reacción el producto así formado.

20 2.- Método para preparar compuestos químicos que tienen por fórmula:

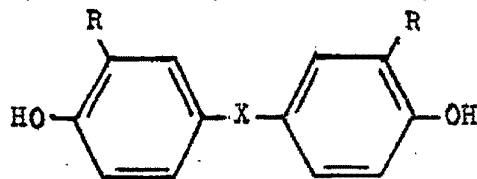


25

en la cual R es hidrógeno, un alcoholo inferior de 1-4 átomos de carbono o un cicloalcoholo de 4 a 8 átomos de carbono, R' es un cicloalcoholo de 4 a 8 átomos de carbono y X es oxígeno, azufre o carbonilo, caracterizado dicho método por el hecho de que los compuestos indicados se preparan

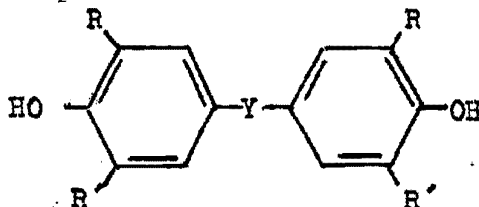
30

poniendo en reacción por contacto en presencia de un catalizador adecuado un difenol, de fórmula

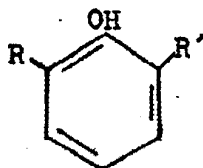


en la cual R y X tienen el significado que inmediatamente precede, con un cicloalqueno que contiene de 4 a 8 átomos de carbono, y separando de la mezcla de reacción el producto así formado.

3.- Método para preparar compuestos químicos que tienen por fórmula:



en la cual R y R' tienen el mismo significado que en el punto 2, e Y es un radical de cicloalquilideno que contiene de 4 a 8 átomos de carbono, caracterizado dicho método por el hecho de que los compuestos indicados se preparan poniendo en reacción por contacto en presencia de un catalizador adecuado, un compuesto fenólico de fórmula:



286734

con una cicloalcanona o una cicloalcanona inferior con sustitución alquímica que contiene de 4 a 8 átomos de carbono, y separando de la mezcla de reacción el producto así formado.

4.- Método según el punto 2, en el cual la reacción

se realiza a una temperatura de unos 75° a 300° C.



5.- Método según los puntos 3 y 4, en el cual el catalizador es un catalizador ácido de alcoholación.

6.- Método según los puntos 3, 4 y 5, en el cual el catalizador es una arcilla activada con ácido.

7.- Método según el punto 3, en el cual la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre unos 10° y alrededor de 60° C.

8.- Método según los puntos 3 y 7, en el cual el catalizador es un haluro de hidrógeno anhidro.

9.- Método según el punto 8, en el cual el haluro de hidrógeno es cloruro de hidrógeno.

10.- Método según el punto 8, en el cual el haluro de hidrógeno es bromuro de hidrógeno.

11.- Método para preparar compuestos químicos bisfenólicos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 JUL 1963

P.A.

Ministerio de Economía y Hacienda

286734

A.F.A.