



Case 6242/E

356866

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PROTEGER LOS MATERIALES ORGANICOS CONTRA LAS INFLUENCIAS OXIDANTES", a favor de la firma suiza CIBA, SOCIETE ANONIME, residente en Basilea (Suiza).

= . =

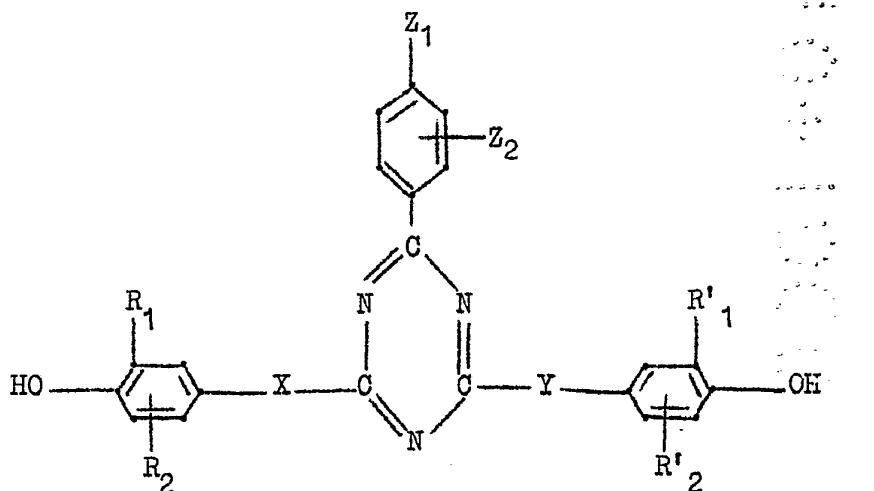
MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos y selectos derivados de triacina que contienen un radical fenílico unido directamente y dos radicales fenílicos unidos por medio de un puente heteroátomo, a un procedimiento ventajoso para la preparación de tales compuestos y al empleo de éstos como antioxidantes.

5. Los derivados triacínicos de este invento corresponden a la fórmula



(1)

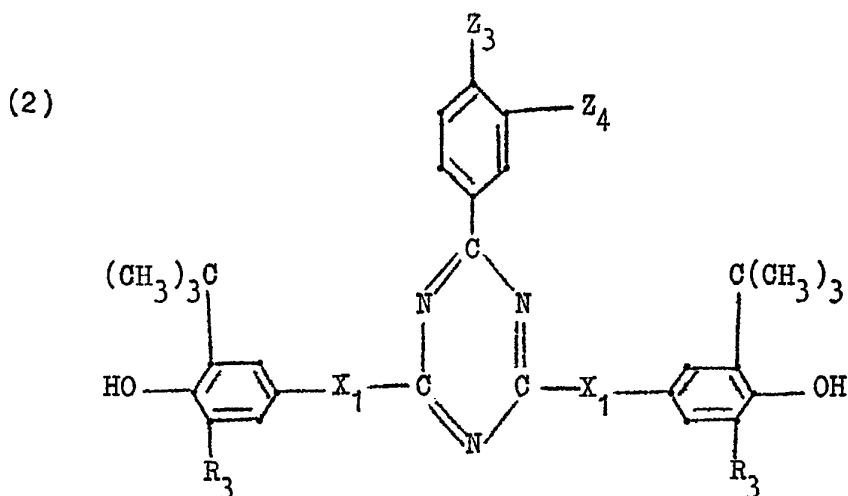


en la que

- Z_1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo fenílico o un átomo de halógeno,
5. Z_2 representa hidrógeno, un grupo alquílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono o un átomo de halógeno,
10. R_1 y R'_1 significan un grupo alquílico de cadena ramificada con 3 a 8 átomos de carbono,
- R_2 y R'_2 representan hidrógeno, halógeno o un grupo alquílico provisto de 1 a 8 átomos de carbono; y
- X e Y significan un miembro puente $-O-$ o $-NH-$.



Importancia predominante tienen en el cuadro de esta fórmula (1) los derivados de triacina cuyos radicales fenílicos (en el cuadro de las definiciones que se han expuesto) unidos por medio de heteroátomos están substituidos de la misma manera y están también unidos al anillo triacínico por medio de heteroátomos semejantes. Estos compuestos triacínicos corresponden entonces (con selección simultánea de las posibilidades de substitución preferidas) a la fórmula



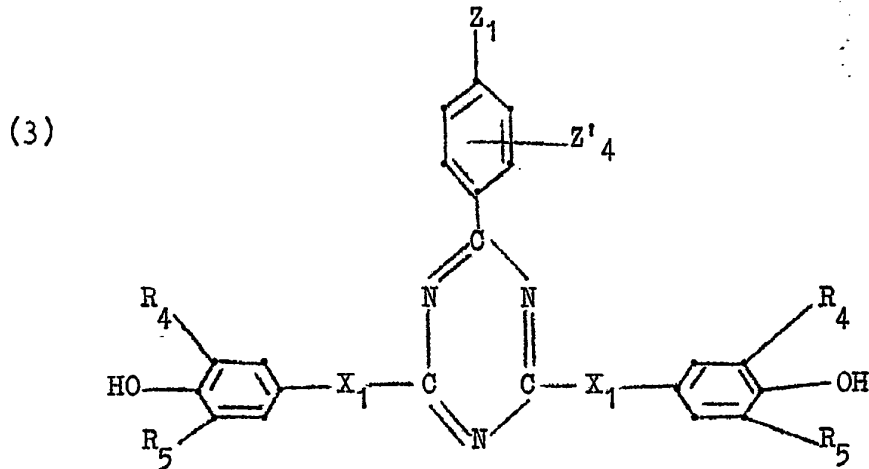
en la que

10. Z_3 significa hidrógeno, un grupo metílico, un grupo butílico terciario, un grupo metoxílico, un grupo metílico, un grupo butílico terciario, un grupo metoxílico, un grupo fenílico, cloro o bromo;
15. Z_4 significa hidrógeno o cloro;



R_3 representa hidrógeno o un grupo alquílico, preferentemente de cadena ramificada, que contiene 1 a 8 átomos de carbono; y los símbolos X_1 denotan ambos un miembro puente -O- o -NH-.

5. Interés preferente tienen, dentro de la fórmula (1), los compuestos que corresponden a la fórmula



en la que

10. Z_1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo fenílico o un átomo de halógeno;
- Z'_4 significa hidrógeno, cloro o un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono;
15. R_4 y R_5 son iguales o diferentes y representan un grupo alquílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono;



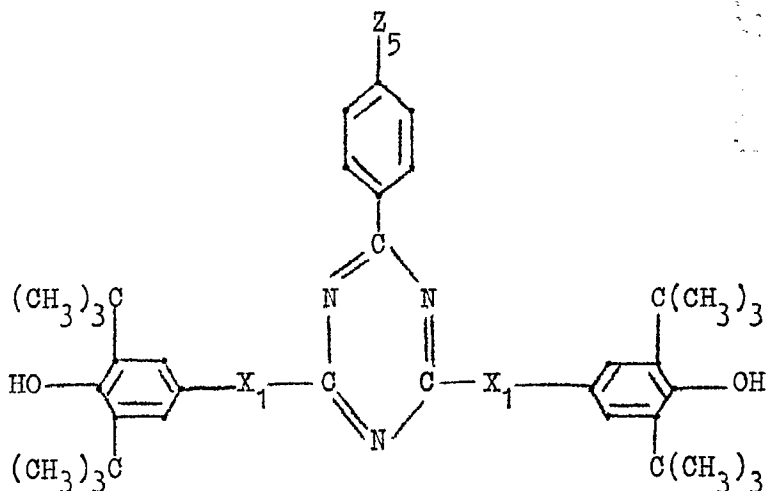
y ambos símbolos

X_1 representan un miembro puente -O- o -NH-.

Otros subgrupos de compuestos de la fórmula (1) con particular importancia práctica son:

5. - los compuestos de la fórmula

(4)



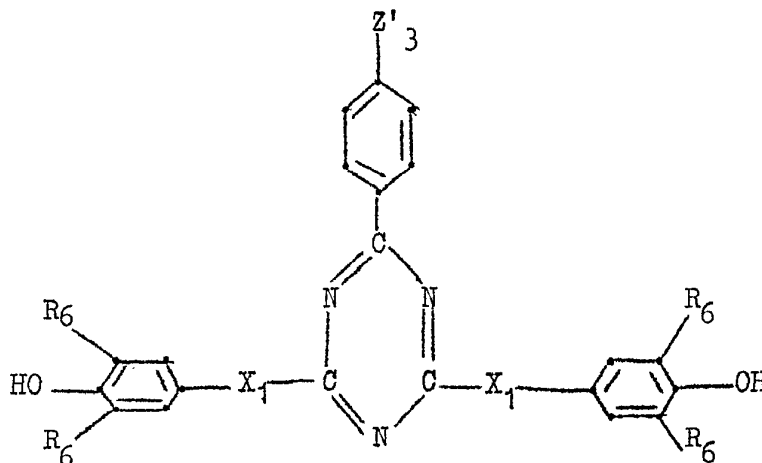
en la que

Z_5 representa hidrógeno o cloro; y los símbolos

X_1 significan ambos un miembro puente -O- o -NH-;

- y los compuestos que corresponden a la fórmula

(5)

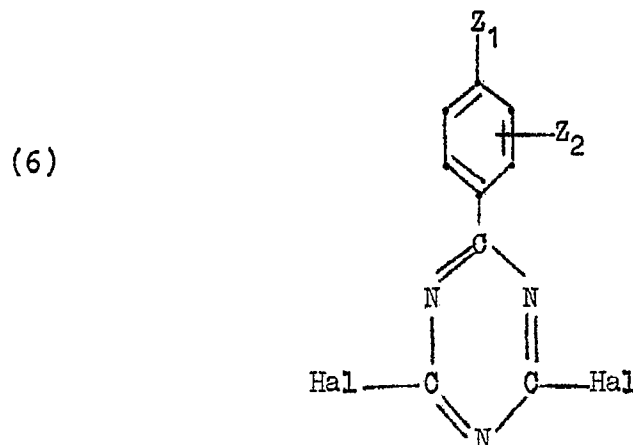




en la que

- Z'_3 representa hidrógeno, un grupo alquílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo metoxílico, cloro, bromo o un grupo fenílico;
5. X_1 significa un miembro puente $-O-$ o $-NH-$; y
- R_6 representa un grupo butílico terciario o un grupo isopropílico.

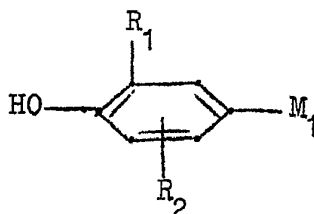
- Los derivados de triacina que se han caracterizado en lo que antecede pueden prepararse en analogía con métodos ya de sí conocidos. En el caso general de la diferencia de X e Y, un procedimiento conveniente de preparación para los compuestos de la fórmula (1) consiste en hacer reaccionar en un disolvente acuoso, miscible con el agua e inerte químicamente respecto a los componentes de la reacción, un compuesto triacínico de la fórmula
- 15.



en cantidad aproximadamente equimolecular, primeramente, a temperaturas por debajo de 60°C , con un compuesto de la fórmula



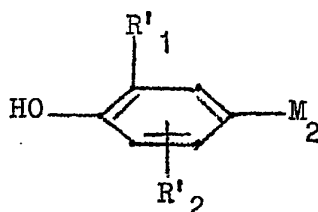
(7)



en la que

M_1 representa un grupo $-NH_2$, $-OH$ o $-O$ -metal alcalino, y a continuación, a temperaturas por encima de $50^\circ C$, con un compuesto de la fórmula

(8)



5.

en la que

M_2 representa un grupo $-NH_2$, $-OH$ o $-O$ -metal alcalino; y en los casos en los que M_1 o M_2 significan un grupo $-NH_2$ o $-OH$, realizarse la reacción en presencia de aceptores de ácido (por lo demás, en estas fórmulas Z_1 , Z_2 , R_1 , R'_1 y R'_2 tienen el mismo significado que se ha expuesto antes, mientras que Hal repre-

10.

un átomo de cloro o de bromo).

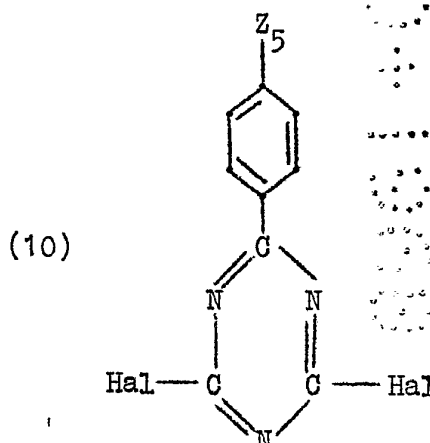
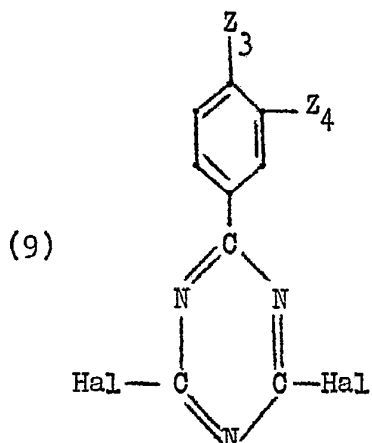
En el caso de prepararse compuestos triacínicos con substitución simétrica respecto a los radicales fenílicos ligados por medio de X_1 , o sea de prepararse compuestos según las fórmulas (2) a (5), las dos etapas de procedimiento para introducir

15.

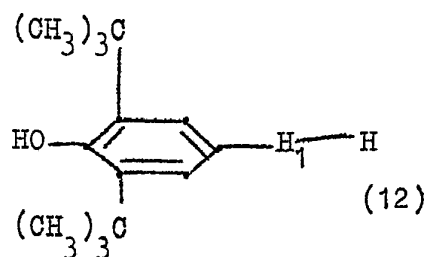
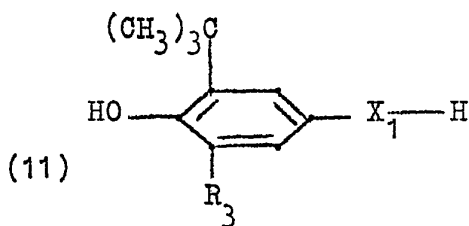
el respectivo radical fenílico ligado por medio de un heteroátomo-



no pueden combinarse en una sola etapa de procedimiento. En tal caso se hace reaccionar un compuesto triacínico de las fórmulas



5. en un disolvente acuoso miscible con el agua y químicamente inerte respecto a los componentes de la reacción, a temperaturas entre 20 y 100° C, con el doble de la cantidad molar, en todos los casos, de un compuesto de las fórmulas



donde

Z₃, Z₄, Z₅, R₃ y X₁ tienen el significado que se ha expuesto antes,

10. mientras que

Hal representa un átomo de cloro o de bromo, en presencia de aceptores de ácido, o respectivamente con una



sal alcalina de los compuestos de las fórmulas (11) o (12).

- Es también perfectamente posible actuar en medio anhidro, para lo cual se hacen reaccionar los compuestos de las fórmulas (9) o (10), en un disolvente inerte (como, por ejemplo, mono-, di-, o tri-clorobenceno) y a temperatura elevada. (por ejemplo, 80 a 180° C), con compuestos de la fórmula (11) o (12), de conveniencia en presencia de pequeñas cantidades (hasta 0,2 equivalentes molares aproximadamente) de cloruro de aluminio, o de un equivalente de un aceptor de ácido (como, por ejemplo, NaHCO_3).
- 5.
- 10.

- Las dihalogentriacinas utilizables como materias de partida para este procedimiento son asequibles de manera ya conocida; por ejemplo, tal como se describe en la patente inglesa nº 1.073.290, en la patente francesa 1.310.810, en la solicitud alemana 1.178.437 o en la patente inglesa nº 991.309.
- 15.

- En calidad de disolventes químicamente inertes (respecto a los componentes de la reacción) que son miscibles con el agua están indicados sobre todo los éteres cíclicos (como el dioxano), las cetonas (como la acetona o la metiletilcetona) o también las respectivas mezclas con agua.
- 20.

- El contenido de agua de tales mezclas acuosas de disolvente se halla convenientemente entre 0 y 50 %; pero un contenido de agua más elevado no perjudica mientras los materiales de partida se mantengan disueltos en la mezcla.
- 25.

En calidad de aceptores de ácido cabe señalar a título de ejemplos los compuestos siguientes: hidróxido sódico, hidró-



xido potásico, amoníaco y carbonato sódico. Se los incluye normalmente en cantidades que corresponden a la cantidad de ácido que se ha de combinar teóricamente, y su adición al sistema se efectúa convenientemente de modo que el índice de pH de la mezcla reaccional no suba a más de 9, es decir, de modo que se elimine continuamente el ácido halohídrico formado durante la reacción.

- Los compuestos de la fórmula (1) sirven para estabilizar contra la oxidación los materiales orgánicos sensibles a ella. Con este fin se los puede emplear de manera ya conocida para los substratos siguientes: homopolimerizados y copolimerizados a base de compuestos insaturados etilénicamente, como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno, butadieno, isopreno, etileno, propileno, derivados del ácido acrílico y del ácido metacrílico como los ésteres alquílicos de ácido acrílico, las amidas de ácido acrílico y el acrilonitrilo; poliamidas, por ejemplo a base de épsilon-caprolactama o a base de ácido adípico y una diamina; poliésteres como el éster poliglicólico de ácido tereftálico; cauchos naturales y sintéticos; agentes lubricantes; bencina; agentes y grasas de origen vegetal y animal; ceras; celulosa y derivados de la celulosa, como los ésteres celulósicos.

- Para una buena acción antioxidante bastan por lo general pequeñas cantidades de los compuestos de la fórmula (1), de 0,01 a 2 % respecto a la cantidad del substrato que se haya de proteger. La incorporación de los antioxidantes a los mate-



riales que se hayan de proteger puede efectuarse, por ejemplo, directamente (es decir, por sí solos) o junto con otros complementos, como plastificantes, pigmentos, aclaradores ópticos y/o otros antioxidantes más, con ayuda de disolventes.

5. En muchos casos puede lograrse una acción antioxidante sinérgica por la inclusión combinada de los antioxidantes utilizables según este invento y absorbedores conocidos de luz ultravioleta (por ejemplo, del tipo de las benzofenonas, los benzotriazoles, los salicilatos o las diamidas de ácido oleico).

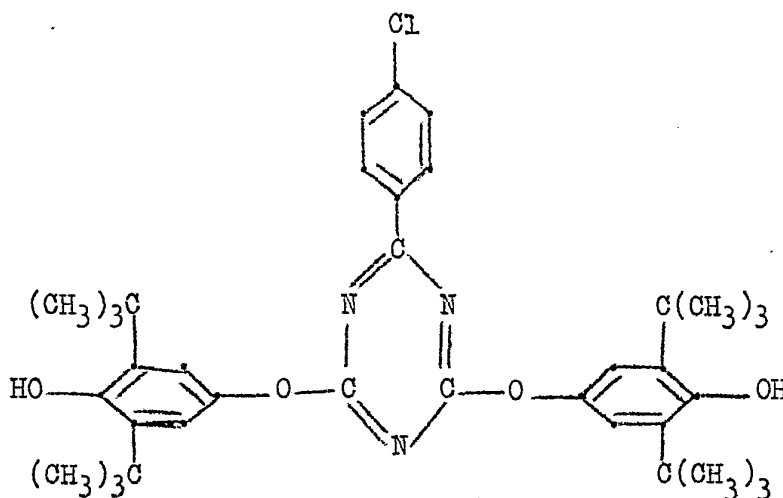
10. En los ejemplos que siguen, mientras no se indique otra cosa, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso.

Ejemplos de preparación

15. Se disuelven 26 partes de 2-(4'-clorofenil)-4,6-dicloro-1,3,5-triacina, junto con 45 partes de 2,6-ditercibutil-hidroquinona, en 300 partes de dioxano y 10 partes de agua. En esta solución se instilan, a temperatura de 60 a 70° C, 190 partes de lejía l-n de sosa cáustica, procediendo de modo que el índice de pH no supere 7,5. Luego se enfría hasta 10° C y se extrae con cloruro de metileno el aceite segregado. Los extractos de cloruro de metileno, una vez secos, dan 66 partes de aceite como producto bruto. La cromatografía sobre óxido de aluminio (de actividad 1) con benceno conduce a un producto cristalino de la fórmula



(13)

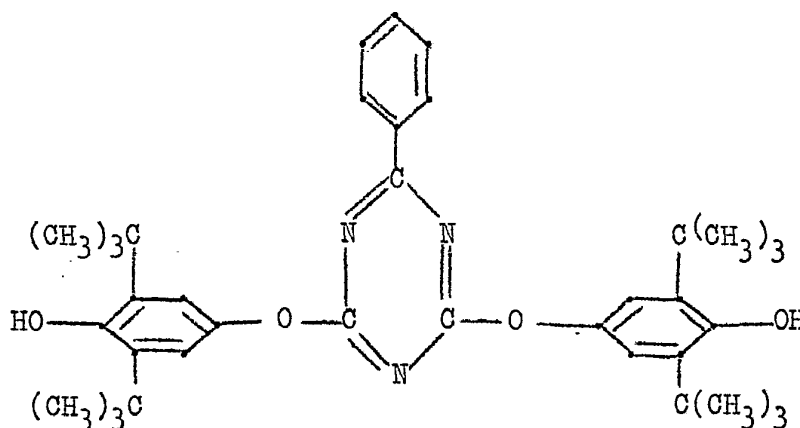


Punto de fusión: 290 a 292° C (en cloroformo-hexano).

Análisis:

calculado :	C 70,29	H 7,33	N 6,65
hallado :	C 70,50	H 7,28	N 6,57.

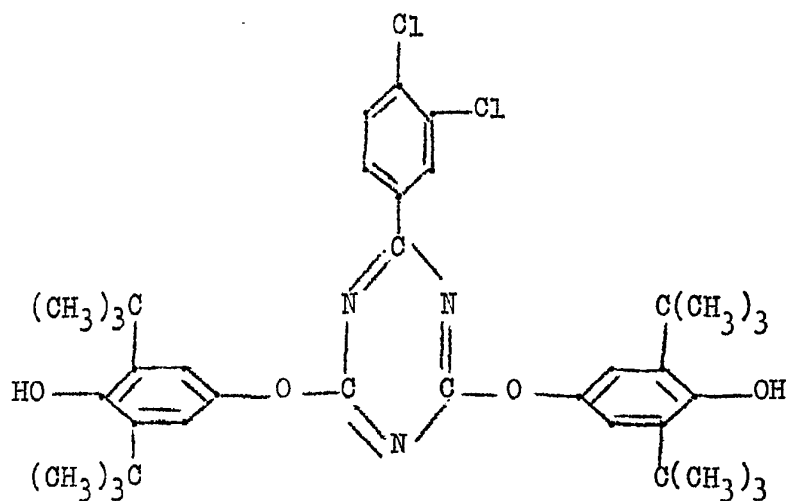
De manera análoga pueden prepararse:



Punto de fusión: 238 a 239° C (en cloroformo-éter de petróleo).



Análisis: calculado: C 74,34 H 7,93 N 7,03
 hallado : C 73,97 H 7,91 N 7,00.



Punto de fusión: 213 a 214° C.

5. Análisis:

 calculado: C 66,66 H 6,80 N 6,30
 hallado : C 66,77 H 7,07 N 6,21.

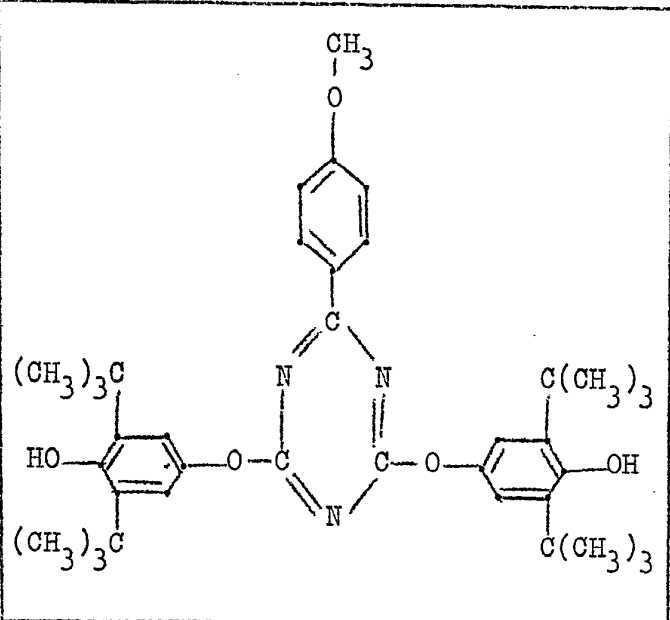
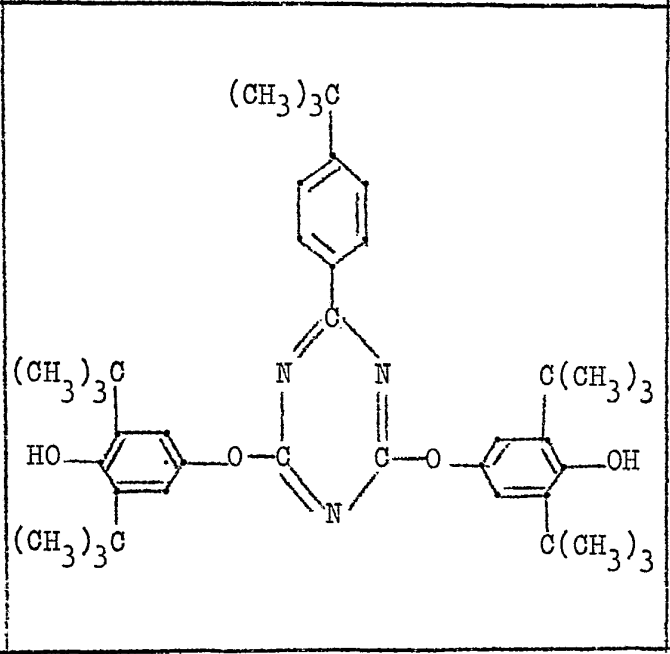
De manera completamente semejante pueden prepararse los compuestos que se reseñan en la tabla I que sigue, en la cual

10. las columnas indican:

- columna 1 : Número de la fórmula
- columna 2 : Fórmula estructural
- columna 3 : Punto de fusión en ° C (sin corregir)
- columna 4 : Análisis (primera línea: calculado;
segunda línea, hallado).

15.



1	2	3	4		
16	 <p>Chemical structure of compound 16: A central 1,3,5-triazine ring with two oxygen atoms at the 2 and 4 positions. Each oxygen atom is bonded to a 2,4,6-trimethylphenyl group. The nitrogen at the 6 position is bonded to a 4-methoxyphenyl group.</p>	261-263	72,70 72,63	7,87 8,01	6,69 6,70
17	 <p>Chemical structure of compound 17: A central 1,3,5-triazine ring with two oxygen atoms at the 2 and 4 positions. Each oxygen atom is bonded to a 2,4,6-trimethylphenyl group. The nitrogen at the 6 position is bonded to a 4-tert-butylphenyl group.</p>	233-234	75,31 75,38	8,48 8,54	6,43 6,39



1	2	3	4		
18	<p style="text-align: center;">Br</p> <p style="text-align: center;">(CH₃)₃C HO (CH₃)₃C</p> <p style="text-align: center;">(CH₃)₃C OH C(CH₃)₃</p>	296-298	65,67 65,99	6,85 6,95	
19	<p style="text-align: center;">C₆H₅</p> <p style="text-align: center;">(CH₃)₃C HO (CH₃)₃C</p> <p style="text-align: center;">(CH₃)₃C OH C(CH₃)₃</p>	220-222	76,64 76,37	7,63 7,63	6,24 6,46

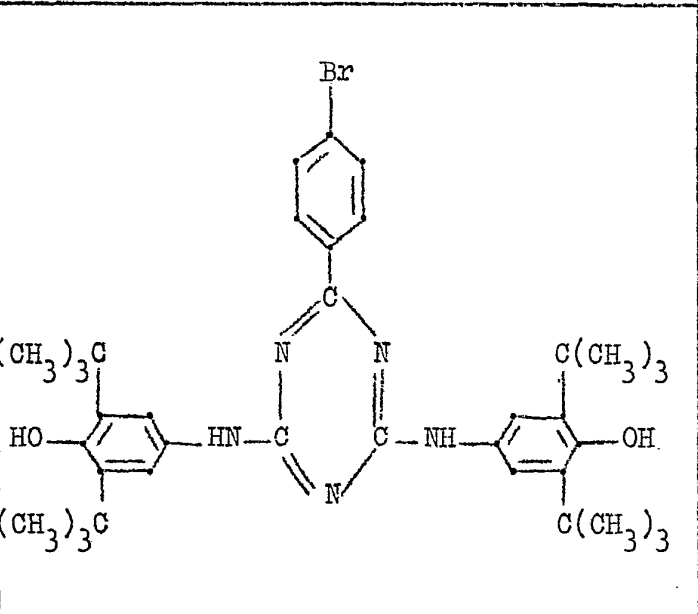
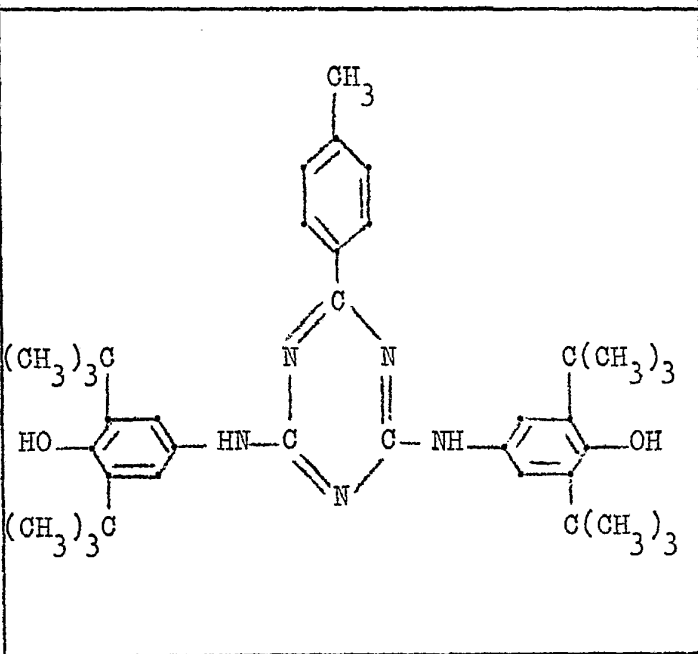


1	2	3	4
20		239-240	74,84 8,21 6,72 74,95 8,26 6,85
21		224-226	68,80 6,65 7,29 69,24 6,83 7,20



1	2	3	4		
22	<p>Chemical structure of compound 22: A central 1,3,5-triazine ring with a phenyl group at the 2-position. The 4 and 6 positions of the triazine are connected via NH groups to two 2,4,6-trimethylphenol rings.</p>	234-236	74,58 74,32	8,29 8,22	11,76 11,93
23	<p>Chemical structure of compound 23: A central 1,3,5-triazine ring with a 4-chlorophenyl group at the 2-position. The 4 and 6 positions of the triazine are connected via NH groups to two 2,4,6-trimethylphenol rings.</p>	242-246	70,51 70,23	7,68 7,69	11,11 10,92



1	2	3	4		
24		264-267	65,86 66,26	7,17 7,13	10,38 10,48
25		212-214	75,08 75,02	8,56 8,80	11,23 11,24



1	2	3	4		
26	<p>Chemical structure of compound 26: A central 1,3,5-triazine ring with two NH groups. Each NH is bonded to a 2,4,6-trimethylphenyl group. The triazine ring is also bonded to a 4-phenylphenyl group.</p>	302-304	76,86 77,09	7,95 8,03	10,42 10,66
27	<p>Chemical structure of compound 27: A central 1,3,5-triazine ring with two NH groups. Each NH is bonded to a 2,4,6-isopropylphenyl group. The triazine ring is also bonded to a 4-phenylphenyl group.</p>	143-145	73,44 73,66	7,66 7,85	12,98 13,09



1	2	3	4.		
28	<p>Chemical structure of a bisphenol A derivative with a chlorine atom on the pyrimidine ring and isopropyl groups on the phenolic rings.</p>	203-205	69,03 68,77	7,02 7,08	12,20 12,26
29	<p>Chemical structure of a bisphenol A derivative with a phenyl group on the pyrimidine ring and tert-butyl groups on the phenolic rings.</p>	148-151	72,77 73,00	7,29 7,44	13,69 13,48



1	2	3	4		
30		199-200	68,18 67,97	6,64 6,55	12,82 12,88
31		269-270	70,40 70,70	7,50 7,74	8,88 9,17



Ejemplos de empleo

Ejemplo I

- Con una mezcla de 100 partes de polipropileno no estabilizado (Profax 6501, de la Hercules Powder) y 0,2 partes de un compuesto de la tabla que aparece más abajo se elabora en la calandria, a 170° C, un velo que a continuación se comprime a 230° C y con presión de 40 kg/cm² para formar una placa de 1 mm de espesor. Las placas así obtenidas se someten a un envejecimiento acelerado con oxígeno a 140° C (aire, presión normal).
5. El tiempo que transcurre hasta la aparición de las primeras grietas perceptibles a simple vista constituye una medida de la acción antioxidante del compuesto añadido.
- 10.

Tabla A

Compuesto añadido	Tiempo en horas hasta la formación de grietas a 140° C
Sin adición	5
<u>A.- Antioxidantes corrientes en el comercio:</u>	
2,6-bis-tercibutil-4-metilfenilo	25
metilen-bis-(3-metil-4-hidroxi-5-tercibutilbenceno)	28
tio-bis-(2-metil-4-hidroxi-5-tercibutilbenceno)	100
2,4-(3,5'-di-tercibutil-4-hidroxifenilamino)-bis-octilmercapto-1,3,5-triacina	260
<u>B.- Compuesto según el invento: fórmula (13):</u>	
2,4-(3,5'-di-tercibutil-4-hidroxifeniloxi)-bis-(4'-clorofenil)-1,3,5-triacina	350



Ejemplo II

Procediendo según el ejemplo de aplicación I se preparan nuevas placas de polipropileno, que se cortan en trozos pequeños. Cada 5 g de estos trozos se calientan a 160° C y en atmósfera de oxígeno puro dentro de un tubo de reacción que comunica con un manómetro absoluto, y se registra gráficamente el descenso de la presión en relación al tiempo. Los productos de oxidación gaseosos que se originan se extraen de la fase gaseosa con ayuda de un tamiz molecular Linde 5 A y de hidróxido potásico, para que la presión medida corresponda al oxígeno puro que queda. La tabla B que sigue indica como medida de la acción antioxidante de los compuestos añadidos el tiempo que transcurre (= tiempo de inducción) hasta el inicio de un fuerte consumo de oxígeno (ascenso abrupto de la curva).

15.

Tabla B

Compuesto añadido	Tiempo de inducción en minutos, a 160° C
sin adición	2
<u>A.- Antioxidantes corrientes en el comercio:</u>	
2,5-di-tercibutil-4-metilfenol	12
metilen-bis-(3-metil-4-hidroxi-5-tercibutil-benceno)	44
tio-bis-(2-metil-4-hidroxi-5-tercibutilbenceno)	235
<u>B.- Compuesto según el invento: fórmula (13)</u>	
2,4-(3',5'-di-tercibutil-4-hidroxifeniloxi)-6-(4'-clorofenil)1,3,5-triacina	445



Ejemplo III

Procediendo según el ejemplo de aplicación I se preparan placas de polipropileno y se las expone durante 1000 horas en el Xenotest.

5. Mientras que las placas que contienen 2,4-(3'-5'-di-tercibutil-4-hidroxifenilamino)-6-octilmercapto-1,3,5-triacina como aditivo se oscurecen al principio y luego vuelven a blanquearse, las placas con 2,4-(3'-5'-di-tercibutil-4-hidroxifeniloxi)-6-(4'-clorofenil)-1,3,5-triacina (compuesto de la fórmula 13 según el invento) se mantienen incoloras durante todo el tiempo de exposición.

Ejemplo IV

Prueba de la acción inhibidora de la oxidación con ayuda del índice de peróxido

15. En corriente de oxígeno puro se oxida a 140° C, durante 20 minutos, aceite de oliva recién destilado. Para determinar el índice de peróxido por vía yodimétrica 1 g del aceite de oliva así tratado se disuelve en una mezcla de 20 cc de tetracloruro de carbono, 20 cc de cloroformo y 20 cc de ácido acético glacial (recién destilado).
20. Por medio de una fuerte corriente de nitrógeno, se expulsa el oxígeno disuelta en forma gaseosa y luego se añade 1 cc de solución saturada de yoduro potásico. A continuación se agita intensamente bajo atmósferas de nitrógeno durante 5 minutos, con lo cual se produce precipitación de yodo.
25. Después de agregar 100 cc de agua recién destilada y un poco de



solución de almidón como indicador, se procede inmediatamente a la titulación con solución 0,002-n de tío-sulfato sódico, hasta que se desvanece la coloración azul.

$$P = \text{índice de peróxido (mval de oxígeno peroxídico)} \\ \text{por kg de aceite de oliva} = \\ 5. \quad P = \text{cc (de solución de tiosulfato sódico) efectivos} \cdot 2$$

El número de los cc de tiosulfato consumidos efectivamente debe determinarse eventualmente por medición diferencial entre soluciones de prueba y soluciones de reactivo.

10.

Tabla C

	Indice de peróxido
Aceite de oliva, sin adición, recién destilado	0
15. Aceite de oliva, sin adición, oxidado 20 minutos	48
Aceite de oliva con 0,2 % de 2,6-di-tercibutil-4-metilfenol	40
20. Aceite de oliva con 0,2 % de 2,4-(3'-5'-di-tercibutil-4-hidroxifenil-oxi-6-(4'-clorofenil)-1,3,5-triacina (compuesto de la fórmula 13)	32

Ejemplo V

Se elabora en la calandria a 140° C, durante 5 horas, una mezcla de 100 partes de polietileno de alta presión, de densidad 0,92 (extraído con éter para eliminar eventuales aditivos procedentes de la fabricación) y 0,2 partes de uno de los com-

25.



- puestos reseñados en la tabla D que se expone más abajo. Luego se desmenuza finamente el material retirado de los rodillos de la calandria (que con aditivos está en forma de velo, y sin aditivos, en forma de masa pegajosa). El material de prueba así
5. obtenido se ensaya a continuación a temperatura elevada respecto a su comportamiento de fluencia, en condiciones tipificadas según la norma ASTM D-1238-62-T (condición E, o sea 190° C y 2,16 kg de presión). La cantidad obtenida después de fluir durante 10 minutos por la tobera patrón constituye lo que se llama el índice de fusión. Los índices así obtenidos dan una imagen representativa de la acción protectora de los aditivos y por lo tanto de las mejoras del polietileno posibles en condiciones prácticas de elaboración.
- 10.

Tabla D

15.

	Tiempo de calandrado en horas	Índice de fusión
sin adición	0	5,6
sin adición	5	3,6
compuesto nº 30	5	5,4
compuesto nº 31	5	5,2
compuesto nº 13	5	5,6
compuesto nº 23	5	5,4
compuesto nº 22	5	5,4



Resultados semejantes a los que se han descrito en los ejemplos de aplicación anteriores I a V se obtienen con los otros compuestos de la tabla I, siempre que muestren solubilidad suficiente en el respectivo sustrato.

5. Ejemplo VI

Se puede reconocer una acción antioxidante sinérgica en el ensayo de exposición de placas de cloruro de polivinilo duro, que, además de compuestos, por ejemplo, de las fórmulas (13), (22) o (23), contienen también absorbedores de luz ultravioleta del tipo de la benzofenona, del benzotriazol, del salicilato o de la diamida de ácido oxálico.

Para ello se emplea una mezcla de cloruro de polivinilo de suspensión, con índice K 60, y termoestabilizadores, deslizantes y absorbedores de luz ultravioleta corrientes en el comercio, según la formulación siguiente:

- 100 partes de cloruro de polivinilo de suspensión
2 partes de un estabilizador de estaño sulfurado
2 partes de un deslizante a base de ésteres de ácidos grasos superiores
0,5 partes de un absorbedor de luz ultravioleta del tipo de la benzofenona, del benzotriazol o del salicilato y
0,2 partes de uno de los compuestos de las fórmulas (13), (22) o (23).

25. Con esta mezcla se elabora en la calandria, a 170° C,



un velo que a continuación se comprime en una prensa a 180° C y con presión de 40 kg/cm² para formar una placa de 1 mm. Las placas así preparadas se exponen luego en el Xenotest-150 durante 3000 horas.

5. Resultados:

	Número de horas al cabo de las cuales aparece alteración visible (obscurecimiento):
sin aditivos	800
con absorbedor ultravioleta, sin antioxidante	2000
sin absorbedor ultravioleta, con antioxidante	900
con absorbedor ultravioleta y con antioxidante	>3000

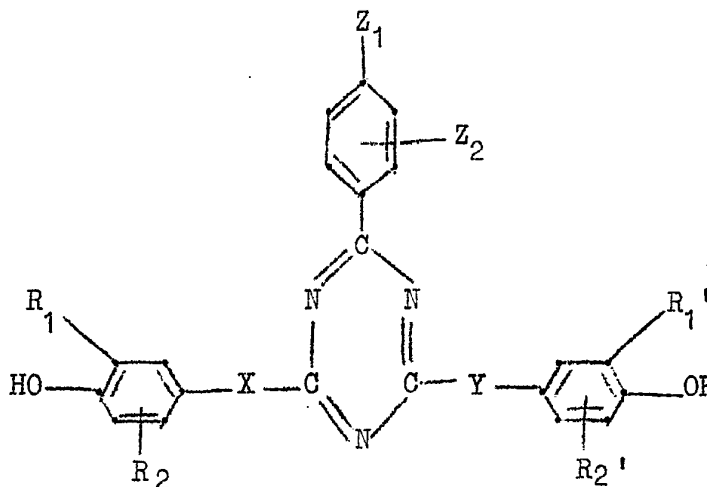


N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la demanda de patentes suizas núms. 11012/67

5. del 4 de agosto de 1967, y nº *9933/68* del 2 de julio de 1968.

1.- Procedimiento para proteger los materiales orgánicos contra las influencias oxidantes, caracterizado por incorporarse a los materiales que se han de proteger, o aplicarse superficialmente a éstos, derivados de triacina de la fórmula



10. en la que

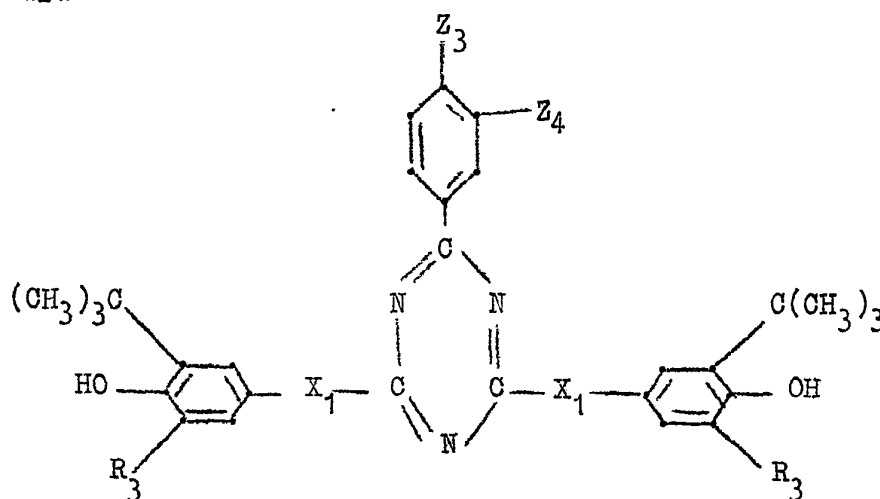
Z₁

representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoílico provisto de 1 a 4 átomos



- de carbono, un grupo fenílico o un átomo de halógeno;
- Z_2 representa hidrógeno, un grupo alquílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono o un átomo de halógeno;
5. R_1 y R'_1 significan un grupo alquílico de cadena ramificada, con 3 a 8 átomos de carbono;
- R_2 y R'_2 representan hidrógeno, halógeno o un grupo alquílico provisto de 1 a 8 átomos de carbono; y
10. X e Y significan un miembro puente $-O-$ o $-NH-$.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse compuestos de triacina que corresponden a la fórmula



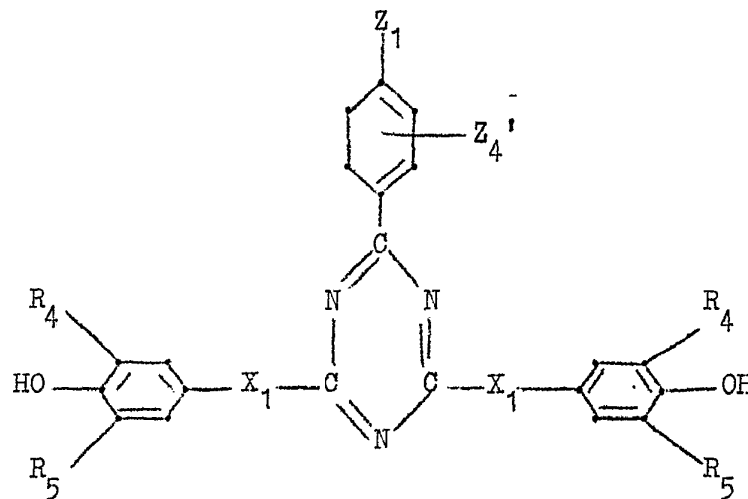
en la que

- Z_1 significa hidrógeno, un grupo metílico, un grupo butílico terciario, un grupo metoxílico, un grupo fenílico, cloro o bromo;



- Z_4 significa hidrógeno o cloro;
- R_3 representa hidrógeno o un grupo alquílico con 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente de cadena ramificada;
5. y los símbolos
- X_1 representa ambos un miembro puente -O- o -NH-.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse compuestos de triacina que corresponden a la fórmula



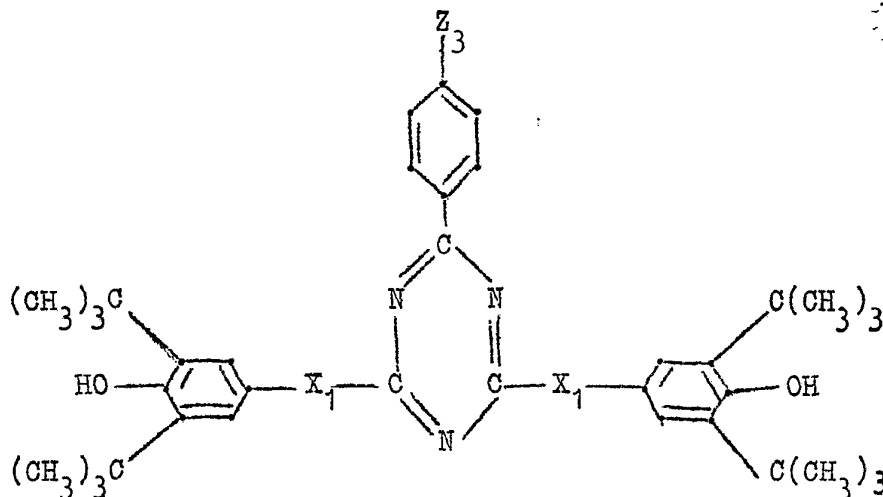
10. en la que
- Z_1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo fenílico o un átomo de halógeno;
15. Z_4' significa hidrógeno, cloro o un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono;



R_4 y R_5 son iguales o diferentes y representan un grupo alquílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono; y ambos símbolos

X_1 representan un miembro puente -O- o -NH-.

5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse compuestos de triacina que corresponden a la fórmula



en la que

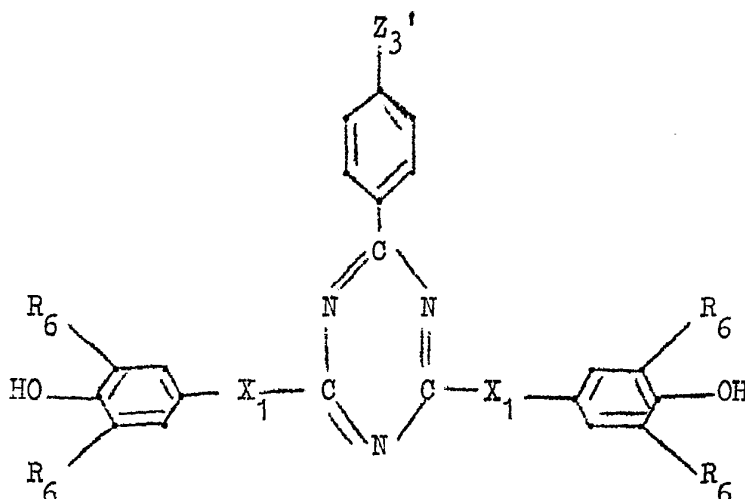
Z_3 representa hidrógeno o cloro;

y los símbolos

X_1 significan ambos un miembro puente -O- o -NH-.

10.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse compuestos de triacina que corresponden a la fórmula



en la que

- Z_3' representa hidrógeno, un grupo alquílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo metoxílico, cloro, bromo o un grupo fenílico;
5. X_1 significa un miembro puente -O- o -NH-; y
- R_6 representa un grupo butílico terciario o un grupo isopropílico.

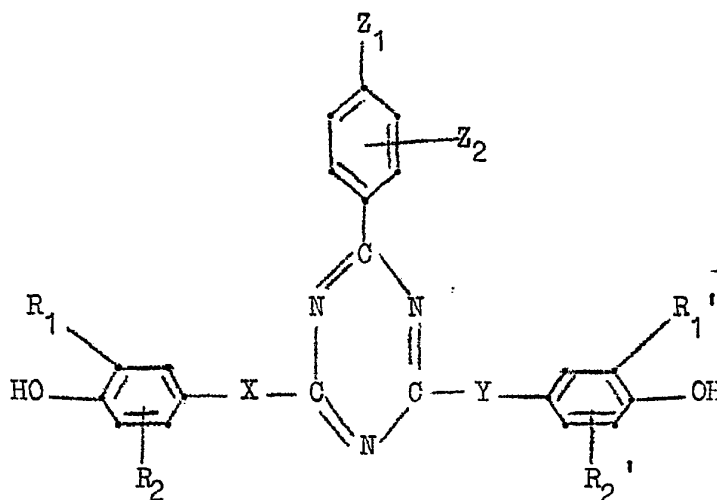
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que los compuestos definidos en estas reivindicaciones se emplean para la protección de polimerizados de alfa-olefina, y particularmente para la protección del polipropileno.
- 10.

- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que los compuestos definidos en estas reivindicaciones se emplean junto con absorbedores de luz ul-
- 15.



travioleta ya conocidos.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes para la preparación de nuevos derivados de triacina de la fórmula

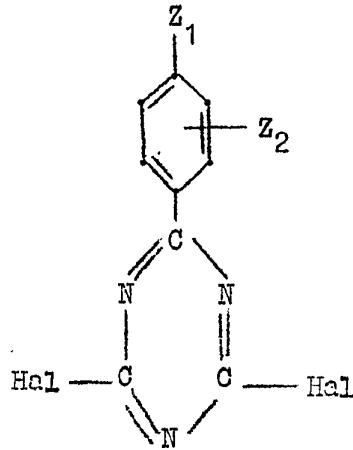


5. en la que
- Z_1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquí-
lico provisto de 1 a 4 átomos de carbono, un gru-
po alcoxílico provisto de 1 a 4 átomos de carbo-
no, un grupo fenílico o un átomo de halógeno;
10. Z_2 representa hidrógeno, un grupo alquílico provis-
to de 1 a 4 átomos de carbono o un átomo de haló-
geno;
- R_1 y R_1' significan un grupo alquílico de cadena ramifica-
da, con 3 a 8 átomos de carbono;
15. R_2 y R_2' representan hidrógeno, halógeno o un grupo alquí-
lico provisto de 1 a 8 átomos de carbono; y

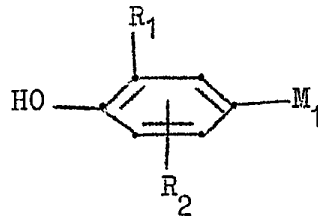


X e Y significan un miembro puente -O- o -NH-,
caracterizado por hacerse reaccionar en un disolvente acuoso
miscible con el agua, inerte químicamente respecto a los com-
ponentes de la reacción, un compuesto de triacina de la fórmu-
la

5.



en cantidad aproximadamente equimolecular, primeramente con un
compuesto de la fórmula

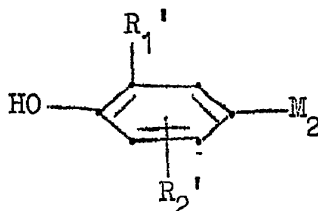


donde

M₁ representa un grupo -NH₂, -OH o -O-metal alcalino,

10.

a temperaturas por debajo de 60° C, y a continuación, a tempe-
raturas por encima de 50° C, con un compuesto de la fórmula



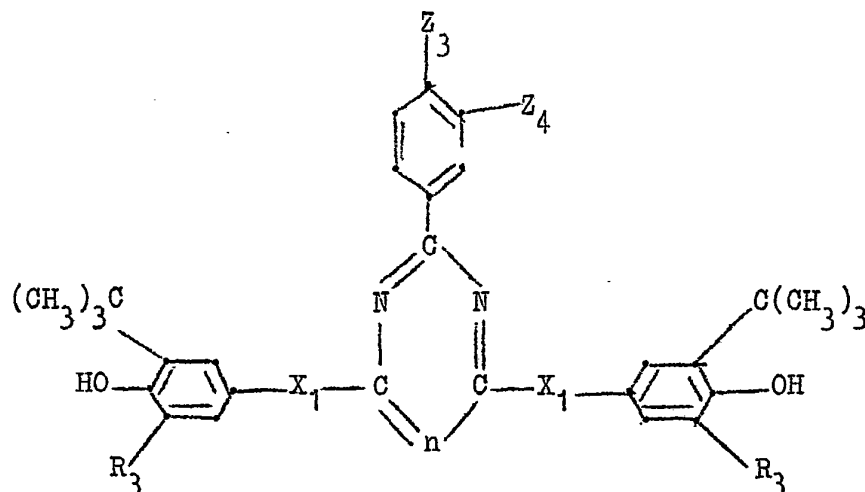
donde

M_2 representa un grupo $-NH_2$, $-OH$ o $-O$ -metal alcali-
no

y en los casos en que M_1 o M_2 significan un grupo $-NH_2$ o $-OH$,
5. realizarse la reacción en presencia de aceptores de ácido. (En
estas fórmulas, por lo demás, Z_1 , Z_2 , R_1 , R_1' , R_2 y R_2' tienen
el mismo significado que se ha indicado antes, mientras que Hal
representa un átomo de cloro o de bromo).

10.

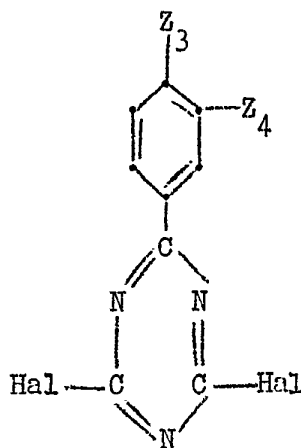
9.- Procedimiento según la reivindicación 8, para la
preparación de nuevos compuestos de triacina substituidos simé-
tricamente en los radicales fenílicos unidos por medio de hete-
roátomos, de la fórmula



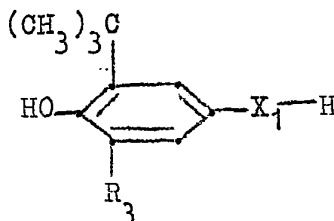


donde

- Z_3 significa hidrógeno, un grupo metílico, un grupo butílico terciario, un grupo metoxílico, un grupo fenílico, cloro o bromo;
5. Z_4 significa hidrógeno o cloro;
- R_3 representa hidrógeno o un grupo alquílico con 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente de cadena ramificada;
- y ambos símbolos
10. X_1 representan un miembro puente -O- o -NH-, caracterizado por hacerse reaccionar en un disolvente acuoso miscible con el agua y químicamente inerte respecto a los componentes de la reacción, a temperaturas entre 20 y 100° C, un compuesto de triacina de la fórmula



con más o menos el doble de la cantidad molar de un compuesto de la fórmula



donde

Z_3 , Z_4 , R_3 y X_1 tienen el mismo significado que se ha indicado antes,

mientras que

5. Hal representa un átomo de cloro o de bromo, en presencia de aceptores de ácido, o respectivamente con una sal alcalina de estos compuestos.

10.- Procedimiento para proteger los materiales orgánicos contra las influencias oxidantes.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de treinta y ocho hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 3 de agosto de 1968

p.a.

JAIMÉ ISERNA
P. R.

Firmado en 1968 por JAIMÉ ISERNA

mtm.