

382475



SECRETARIA DE ECONOMIA
CLASIFICACION
CLAS. 207
SUBCLAS. F

PATENTE DE INVENCION

Case No 22.961

## Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la preparaci3n de  
un complejo de alcanolamina niqueloso

.....

*Solicitante:* AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana,  
residente en Berdan Avenue, Township of Waine, Esta-  
do de New Jersey, EE.UU. de A.

.....



**382475**

La presente invención se relaciona con nuevos complejos de alcanolaminas y níquel (II) tiobisfenoles. Más particularmente se relaciona con complejos de alcanolaminas y 2,2'-tiobis-(p-alkilfenoles) que manifiestan mejor estabilidad térmica, como así también con su uso como estabilizadores a la luz y/o receptores de colorantes para polímeros.

5. En la patente norteamericana N° 3.215.717 concedida el 2 de noviembre de 1965 se describe complejos de níquel amina 1:1 de sulfuros de fenol como estabilizadores a la luz para poliolefinas. En la patente norteamericana N° 3.218.294 concedida el 16 de noviembre de 1965 se describe los estabilizadores mencionados más arriba, en combinación con hidroxibenzofenona en poliolefinas. En la patente norteamericana N° 3.313.770 concedida el 11 de abril de 1967 se describe composiciones polímeras que contienen estos complejos de níquel amina.

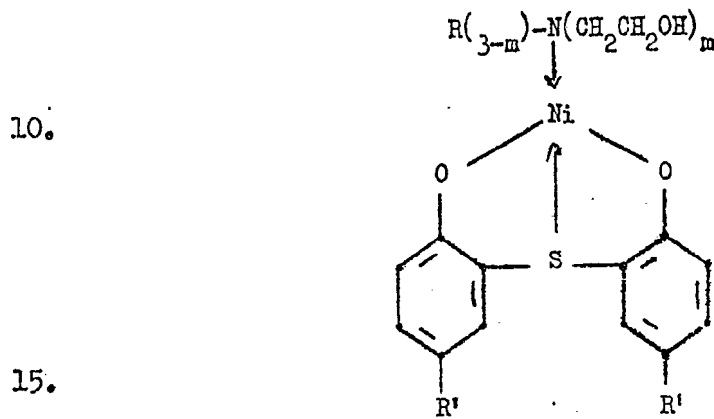
15. Aunque los complejos de níquel amina mencionados más arriba resultan eficaces como estabilizadores a la luz en poliolefinas, comunican también un nivel de color indeseable a las poliolefinas así tratadas, por ejemplo polipropileno, en las cuales están presentes como estabilizadores a la luz. Puesto que es bastante elevado el nivel de estabilidad a la luz que proveen los complejos de níquel, una de las finalidades de la presente invención es proveer complejos de níquel que conservan el mismo grado de eficacia pero sin la desventaja de comunicar color a los polímeros, así estabilizados, a los cuales se los incorpora. Otra finalidad es proveer estabilizadores a la luz que se pueden utilizar ya sea solos o en combinación con absorbentes de ultravioleta contra los efectos degenerativos de la radiación ultravioleta. Otra finalidad es proveer nuevos complejos de níquel que manifiestan mejor estabilidad térmica en comparación con los complejos conocidos de níquel tiobisfenol. Otras finalidades de la presente inven-

382475



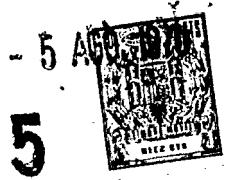
ción resultarán evidentes a través de la siguiente descripción de la misma.

La presente invención se basa en una nueva clase de complejos de níquel 1:1, de alcanolaminas y níquel (II) tiobisfenoles, que son útiles como estabilizadores a la luz y/o receptores de colorantes en composiciones polímeras. Se puede representar los complejos de níquel de la presente invención mediante la siguiente fórmula:



20. donde R es hidrógeno; alquilo que contiene 1 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono, incluyendo radicales cíclicos, acíclicos y ramificados, como así también combinaciones de los mismos; alquilo sustituido que contiene 2 hasta aproximadamente 36 átomos de carbono, incluyendo cianoalquilo, alcoxialquilo, carbalcoxialquilo, carbamoilalquilo y

25.  $\begin{matrix} R \\ \nearrow \\ R \end{matrix}$  N-alquilo en que R está de acuerdo con lo aquí definido; arilo carbocíclico que contiene aproximadamente 6 a 10 átomos de carbono; aralquilo que contiene aproximadamente 7 a 12 átomos de carbono, especialmente ar(alquilo inferior) monocíclico y bicíclico; y alqueno que contiene aproximadamente 2 a 18 átomos de carbono; R' es un grupo alquilo que contiene 1 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono; y m es un entero de 1 a 3. Cuando m es 1, las R pueden ser iguales o diferentes.



382475

Los nuevos compuestos de la presente invención no son mezclas de alcanolaminas y níquel tiobisfenoles, sino complejos discretos de níquel alcanolamina en una relación definida de 1:1. Se los prepara convenientemente calentando un complejo de níquel de un 2,2'-tiobis-(p-alquilfenol), de preferencia como el complejo acuoso 1:1 con la alcanolamina en un solvente orgánico inerte tal como tolueno, benceno, cloroforno, éter, acetona y similares. Los complejos de níquel acuosos de 2,2'-tiobis-(p-alquilfenoles) son compuestos ya conocidos y se los puede preparar haciendo reaccionar un 2,2'-tiobis-(p-alquilfenol) con una sal de níquel tal como nitrato de níquel en alcohol acuoso utilizando acetato de sodio como fijador de ácido. Los 2,2'-tiobis-(p-alquilfenoles) son compuestos ya conocidos y se los puede preparar fácilmente mediante medios conocidos, por ejemplo por reacción de un p-alquilfenol con dicloruro de azufre.

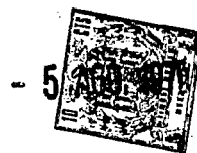
5. Ejemplos de 2,2'-tiobis-(p-alquilfenoles) útiles son: 2,2'-tiobis-(4-octilfenol), 2,2'-tiobis-(4-butilfenol), 2,2'-tiobis-(4-ciclohexilfenol), 2,2'-tiobis-(4-nonilfenol), 2,2'-tiobis-(4-etilfenol), 2,2'-tiobis-(4-amilfenol), 2,2'-tiobis-(4-dodecilfenol) y 2,2'-tiobis-(4-octadecilfenol). En general, se puede observar que se puede utilizar cualquier 2,2'-tiobis-(p-alquilfenol) que tenga un grupo alquilo que contenga 1 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono.

10. Se puede emplear una amplia variedad de alcanolaminas para preparar los complejos de la presente invención. Las alcanolaminas apropiadas son las representadas por la fórmula:



donde R es hidrógeno; alquilo que contiene 1 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono, incluyendo radicales alquilo cíclicos, acíclicos y ramificados como así también combinaciones de los mismos; alquilo sus-





5. estabilización en diversas maneras, especialmente con respecto a su estabilidad térmica en polímeros, comunican muy poco o ningún color a la composición, tienen buena compatibilidad de manera que se puede utilizar concentraciones bastante altas sin eflorescencia, volatilidad relativamente baja de manera que el agente queda retenido en la composición sin pérdidas, y un alto grado de estabilidad a la luz, de modo que hay mínima pérdida a causa de deterioro del agente, y eficacia para impedir o reducir al mínimo el desarrollo de decoloración, fragilidad, y pérdida de resistencia a la tracción.

10. Además, se ha comprobado que se puede emplear los complejos de níquel de la presente invención como receptores de colorantes, que permiten teñir las composiciones polímeras, que contienen estos complejos, con colorantes quelatables como por ejemplo los descritos en las patentes norteamericanas N°s 3.332.732 y 3.164.438.

15. Las ventajas de los nuevos complejos de la presente invención resultan particularmente evidentes cuando se los utiliza en el substrato, en combinación con otros aditivos o estabilizadores secundarios. Por ejemplo, se puede utilizar absorbedores de radiación ultravioleta

20. en combinación con los estabilizadores a la luz de la presente invención. Se puede emplear cualquier absorbedor de radiación ultravioleta mientras cumpla las funciones en general necesarias para un absorbedor de radiación ultravioleta destinado a polímeros. Se sabe que estas funciones son alta absorción en la región de aproximadamente 300 a 400 m $\mu$ ,

25. baja absorción en la región aproximadamente por encima de 400 m $\mu$  y solubilidad y compatibilidad en y con los polímeros, como así también estabilidad con respecto a la luz y al calor.

Ejemplos de absorbedores de radiación ultravioleta, que se pueden emplear, son los siguientes: 2-Hidroxibenzofenonas tales como 2-hi-

382475



- droxi-4-metoxibenzofenona, 2,4-dihidroxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona, 2,2',4'-tetrahidroxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-butoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-octiloxibenzofenona, 2-hidroxi-4-dodeciloxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-octiloxibenzofenona, 4'-cloro-2-hidroxi-4-octiloxibenzofenona y similares.
5. En una manera similar se puede emplear otras clases de absorbedores ultravioletas tales como los benzotriazoles, diversos ésteres alquílicos o arílicos, triazinas, benzotiazolinas, ésteres benciliden malónicos, arilaminoetilen guanidinas, aril acrilonitrilo y derivados de ácido aril acrílico y similares.
- 10.

- Quando se los usa en combinación con los absorbedores de ultravioletas mencionados más arriba, los nuevos complejos de níquel aumentan la estabilidad a la luz y reducen sustancialmente el color de las composiciones polímeras. Además, los nuevos complejos manifiestan mejor estabilidad térmica y color, tanto inicialmente como después de exposición a temperaturas elevadas. Esto resulta particularmente importante en fibras polímeras, puesto que las combinaciones de complejos conocidos de níquel, por ejemplo el complejo de níquel amina primaria de tiobisfenoles con absorbedores de ultravioletas del tipo de la benzofenona, habían comunicado anteriormente un color amarillento a la composición que causaba problemas con cambios de tono y teñidos. Cuando se utiliza los estabilizadores a la luz de la presente invención en combinación con absorbedores de ultravioletas, el contenido combinado de estos aditivos puede estar comprendido aproximadamente entre 0,05 y 5% en base al peso del polímero. Sin embargo, se considera preferible utilizar aproximadamente 0,1 a 3% en peso. Las cantidades relativas de los estabilizadores en la combinación, pueden variar aproximadamente entre 1:20 y 20:1 de manera de obtener una mejora con respecto al uso
- 15.
- 20.
- 25.

382475



de cualquiera de estos componentes individualmente.

5. Se puede evaluar en una cantidad de maneras la eficacia de los complejos de níquel de la presente invención en polímeros. Se puede determinar la estabilidad térmica de los nuevos complejos, mezclándolos en seco con un polímero seguido por molienda. Se puede cortar entonces en tiras una hoja molida, a la cual se introduce luego en un Melt Indexer ajustado a 290°C. Se puede retirar el expulsado cada minuto durante 10 min a fin de obtener un perfil de color para cada composición. A la decoloración por envejecimiento de los expulsados, se la asigna una clasificación numérica, indicando cada número, por encima de cero, un grado de decoloración:
- 10.

- 0 - Sin cambios
- 1 - Verde amarillento
- 2 - Verde canela
- 3 - Verde levemente grisáceo
- 4 - Verde castaño
- 5 - Verde gris
- 6 - Castaño
- 7 - Gris
- 8 - Castaño oscuro
- 9 - Negro

15.

20.

25.

Se puede determinar la eficacia de los complejos de níquel alcalamina de la presente invención, como estabilizadores a la luz en polímeros, ya sea solos o en combinación con absorbedores de ultravioletas, mediante la incorporación de los mismos a composiciones de polímeros y exposición a radiación ultravioleta. Se puede determinar el tiempo de exposición antes de que se revele un cambio del contenido de carbonilo de 0,1%, y utilizar esto como medida de la degeneración del polí-

382475



mero.

5. Típicamente, se mezcla un polímero, tal como polvo de polipropileno, por revolcado con el complejo de níquel que se debe ensayar. Se muele la mezcla en un molino común para plásticos a 175°C. Se moldea entonces una hoja por compresión con la composición molida. De la hoja moldeada se recorta entonces especímenes para ensayarlos en el Xenon Weatherometer.

10. Las composiciones de polímeros pueden contener, además de los complejos de níquel y absorbedores de ultravioleta, otros aditivos como los que puedan resultar necesarios o deseables, por ejemplo antioxidantes fenol obstruidos tales como 2,6-di-butilo terciario-p-cresol, 2,4,6-tri-butilo terciario-fenol, ácido 3,5-di-butilo terciario-4-hidroxifenilpropiónico, éster octadecílico y similares, tiodipropionato de diesteárido, pigmentos, colorantes, lubricantes y similares.

15. Se ilustra mejor la presente invención mediante los siguientes Ejemplos.

EJEMPLO 1

Preparación de  $\sqrt{2,2'}$ -tiobis-(4-octilo terciario-fenolato)-acuoso níquel

(II)

20. Se trata una solución de 4 partes de 2,2'-tiobis-(4-octilo terciario-fenol) y 4 partes de  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  en 100 partes de etanol al 95%, con 20 partes de acetato de sodio disuelto en 50 partes de etanol al 95%. Se filtra el producto sólido,  $\sqrt{2,2'}$ -tiobis-(4-octilo terciario-fenolato) acuoso níquel (II), se le lava con etanol y se le seca.

25.

EJEMPLO 2

Preparación  $\sqrt{2,2'}$ -tiobis-(4-octilo terciario-fenolato) dietanolamina

níquel (II)

Se mezcla 27,6 g del complejo acuoso, preparado de acuerdo con

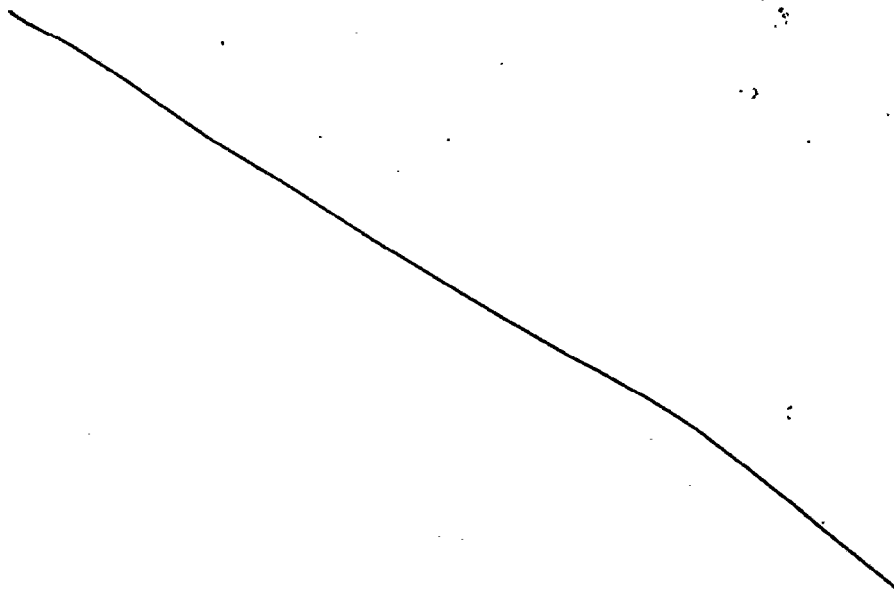


- el Ejemplo 1, con 5,25 g de dietanolamina y 200 ml de tolueno. Se calienta la mezcla resultante hasta reflujo. Se diluye la lechada coloreada acuosa espesa con tolueno hasta aproximadamente 800 ml y se calienta con agitación durante aproximadamente 2 hr. Se enfría la mezcla
5. y se la filtra, se lava con tolueno la torta de filtro de color verde azulado claro, y se seca. El producto se vuelve levemente grisáceo a 185°C con descomposición a 321°C. Los análisis elemental e infrarrojo son compatibles con la fórmula  $C_{32}H_{51}NO_4$  SMi.

EJEMPLOS 3 a 8

10. Preparación de diversos complejos de alcanolamina níquel

- Se mezcla 27,6 g del complejo acuoso obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1, con varias alcanolaminas diferentes de manera de obtener los complejos de alcanolamina níquel de la presente invención. La siguiente Tabla I resume cada uno de los reactivos y las condiciones de la
15. reacción. Se puede ver que los complejos resultantes son de color bastante claro, de modo que comunican poco o ningún color a la composición polímera resultante.



382475

- 10 -

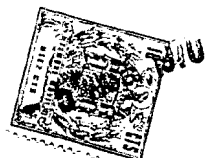
382475

TABLA I

Ejemplo	Complejo acuoso Gramos	Moles	Alcanolamina Gramos	Moles
Ejemplo 3	27,6	0,053	Tristanolamina 7,45	0,05
Ejemplo 4	27,6	0,053	N-metildietanolamina	0,05
Ejemplo 5	27,6	0,053	N-ciclohexilidietanolamina	0,05
Ejemplo 6	27,6	0,53	N-etildietanolamina	0,05
Ejemplo 7	27,6	0,53	N-fenildietanolamina	0,05
Ejemplo 8	27,6	0,53	N-butildietanolamina	0,05

Solvente	T°C	Tiempo, h.	Color del producto
Tolueno	Reflujo	1	Azul claro
"	"	3	Azul claro
"	"	1,5	Verde
"	"	2 a 3	Verde
"	"	1,5	Verde claro
"	"	2	Verde claro

POOR QUALITY



382475

TABLA I

	Complejo acuoso		Alcanolamina	Gramos	Moles	Solvente
	Gramos	Moles				Tolueno
Ejemplo 3	27,6	0,053	Trietanolamina	7,45	0,05	"
Ejemplo 4	27,6	0,053	N-metildietanolamina	6,0	0,05	"
Ejemplo 5	27,6	0,053	N-ciclohexildietanolamina	9,4	0,05	"
Ejemplo 6	27,6	0,53	N-etildietanolamina	6,6	0,05	"
Ejemplo 7	27,6	0,53	N-fenildietanolamina	9,0	0,05	"
Ejemplo 8	27,6	0,53	N-butildietanolamina	8,0	0,05	"

382475



	Solvente	T°C	Tiempo, h.	Color del producto
0,05	Tolueno	Reflujo	1	Azul claro
0,05	"	"	3	Azul claro
0,05	"	"	1,5	Verde
0,05	"	"	2 a 3	Verde
0,05	"	"	1,5	Verde claro
0,05	"	"	2	Verde claro

POOR  
QUALITY



EJEMPLO 9

Este ejemplo ilustra la mejor estabilidad térmica que se comunica a composiciones polímeras mediante los complejos de la presente invención.

5. En la siguiente manera se prepara muestras de polipropileno que contienen 0,2% de 2,4,6-tri-butilo terciario-fenol y 1% en peso de diversos complejos de alcanolamina níquel de la presente invención. Se mezcla en seco los complejos con el polipropileno seguido por molienda. Se corta entonces en tiras la hoja molida y se introduce las tiras en un Melt Indexer ajustado a 290°C y se retira un expulsado cada minuto durante 10 min, a fin de obtener un perfil de color para cada composición. A la decoloración de los expulsados por envejecimiento, se les asigna una clasificación numérica, y cada número por encima de 0 indica un grado de decoloración:

- 15.
- 0 - Sin cambios
  - 1 - Verde amarillento
  - 2 - Verde canela
  - 3 - Verde levemente grisáceo
  - 4 - Verde castaño
- 20.
- 5 - Verde grisáceo
  - 6 - Castaño
  - 7 - Gris
  - 8 - Castaño oscuro
  - 9 - Negro

25. La siguiente Tabla II resume las clasificaciones de color de los expulsados que se obtienen por envejecimiento a 290°C. Resulta evidente la mejor estabilidad de color que comunican los complejos de la presente invención, en comparación con los complejos de níquel

382475



amina primaria de tiobisfenoles ya conocidos y el correspondiente complejo de níquel acuoso.

TABLA II

	Descripción de la muestra	Envejecimiento a 290°C			
		Clasificación del color del expulsado			
		<u>2 min</u>	<u>5 min</u>	<u>7 min</u>	<u>10 min</u>
5.	[2,2'-tiobis-(4-octilo terciario-fenolato)]-N-dodecilamino-etanol níquel (II) 1,0%	0	0	3	3
10.	[2,2'-tiobis-(4-octilo terciario-fenolato)]-etanolamina níquel (II) 1,0%	0	0	2	5
	[2,2'-tiobis-(4-octilo terciario-fenolato)]-dietanolamina níquel (II) 1,0%	0	0	0	2
15.	[2,2'-tiobis-(4-octilo terciario-fenolato)]-trietanolamina níquel (II) 1,0%	0	0	0	0
	[2,2'-tiobis-(4-octilo terciario-fenolato)]-N-metildietanolamina níquel (II) 1,0%	0	0	0	0
20.	[2,2'-tiobis-(4-octilo terciario-fenolato)]-N-etildietanolamina níquel (II) 1,0%	0	0	0	0
	[2,2'-tiobis-(4-octilo terciario-fenolato)]-N-butildietanolamina níquel (II) 1,0%	0	0	2	5
25.	[2,2'-tiobis-(4-octilo terciario-fenolato)]-N-ciclohexildietanolamina níquel (II) 1,0%	0	0	0	2
	[2,2'-tiobis-(4-octilo terciario-fenolato)]-N-fenildietanolamino níquel (II) 1,0%	0	0	0	2



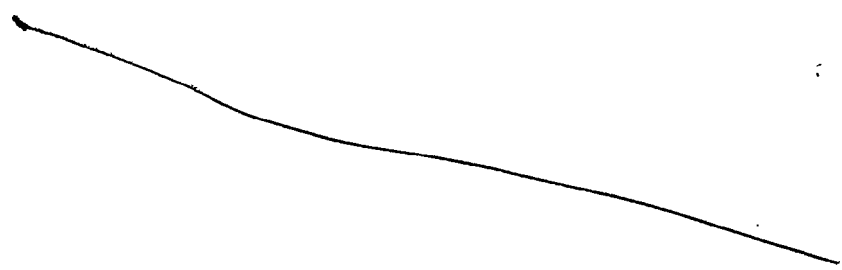
382475

	[2,2'-tiobis-(4-octilo terciario-fenolato)]-N,N-dietiletanolamina níquel (II)	0	0	1	2
5.	[2,2'-tiobis-(4-octilo terciario-fenolato)]-N,N-diciclohexiletanolamina níquel (II)	1	1	1	2
	[2,2'-tiobis-(4-octilo terciario-fenolato)]-N-butílamina níquel (II)	0	4	6	8
10.	[2,2'-tiobis-(4-octilo terciario-fenolato)] acuo níquel	1	3	6	8

EJEMPLO 10

Este ejemplo ilustra la mejor estabilidad a la luz de composiciones polímeras que contienen los complejos de alcanolamina níquel de la presente invención.

15. Se mezcla 50 g de polvo de polipropileno revolcándolo con 1,5 en peso de un complejo de alcanolamina níquel (II) de la presente invención y 0,25 en peso de 2,4,6-tri-butilo terciario-fenol. Se muele la mezcla en un molino común para material plástico a 175°C. Con el material molido, se moldea por compresión una hoja de un espesor de 0,127
20. mm. Se corta especímenes de la hoja de 0,127 mm para ensayarlos en el Xenon Weatherometer. La siguiente Tabla III resume los datos obtenidos y provee una notable comparación entre las propiedades estabilizadoras a la luz de los complejos de alcanolamina níquel de la presente invención y una muestra testigo que no contiene este complejo.
- 25.



382475

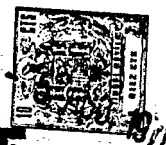


TABLA III

Descripción de la muestra	Ligando distintivo	Tiempo (hr) hasta 0,1% de carbonilo	
		XENON	TON
Testigo		400	
5. $\sqrt{2,2'}$ -tiobis-(4-octilo terciario-fenolato) $\sqrt{\text{etanolamina niquel (II)}}$	Etanolamina	1000	
$\sqrt{2,2'}$ -tiobis-(4-octilo terciario-fenolato) $\sqrt{\text{N-dodecilamino-etanol niquel (II)}}$	N-dodecil amino etanol	1600	
10. $\sqrt{2,2'}$ -tiobis-(4-octilo terciario-fenolato) $\sqrt{\text{dietanolamina niquel (II)}}$	Dietanolamina	1200	
$\sqrt{2,2'}$ -tiobis-(4-octilo terciario-fenolato) $\sqrt{\text{trietanolamina niquel (II)}}$	Trietanolamina	1400	
15. $\sqrt{2,2'}$ -tiobis-(4-octilo terciario-fenolato) $\sqrt{\text{N-metildietanolamina niquel (II)}}$	N-metildietanol-amina	1700	
$\sqrt{2,2'}$ -tiobis-(4-octilo terciario-fenolato) $\sqrt{\text{N-etildietanol-amina niquel (II)}}$	N-etildietanol-amina	1900	
20. $\sqrt{2,2'}$ -tiobis-(4-octilo terciario-fenolato) $\sqrt{\text{N-butildietanol-amina niquel (II)}}$	N-butildietanol-amina	1600	
$\sqrt{2,2'}$ -tiobis-(4-octilo terciario-fenolato) $\sqrt{\text{N-ciclohexil dietanolamina niquel (II)}}$	N-ciclohexil dietanolamina	2600	
25. $\sqrt{2,2'}$ -tiobis-(4-octilo terciario-fenolato) $\sqrt{\text{N-fenildietanolamina niquel (II)}}$	N-fenildietanol-amina	1800	



EJEMPLO 11

Este ejemplo ilustra la mejor estabilidad térmica y color que se comunica a las composiciones polímeras que contienen una combinación de los complejos de alcanolamina níquel y un absorbedor de ultravioletas.

5. Para fines comparativos, se provee también una combinación similar con un complejo de amina primaria níquel de un tiobisfenol. Resultará fácilmente evidente que se obtiene mejoras sustanciales de la estabilidad y color de acuerdo con la presente invención.

Se prepara mezclas de polipropileno revolcando los siguientes componentes:

10.

- 50 g de polvo de polipropileno
- 0,1% de pentaeritritoltetraquis-(3,5-di-butilo terciario-4-hidroxifenilpropionato)
- 0,25% de 3,3'-tiodipropionato de diestearilo
- 15. 0,50% de 2-hidroxi-4-octiloxibenzofenona
- 1,0% de complejo de níquel

Se muele la mezcla en un molino común para material plástico a 175°C. Se corta en tiras una porción de la hoja molida y se las introduce en un Melt Indexer a 290°C. Se separa el expulsado cada minuto durante 10 min de acuerdo con lo descrito en el Ejemplo 9. En la Tabla IV se indica la decoloración de los expulsados, utilizando la misma clasificación numérica indicada en el Ejemplo 9.

20.

Se moldea por compresión una segunda porción de la hoja molida, en forma de películas de un espesor de 0,127 mm y se las expone en el Xenon Weatherometer. Los resultados indicados en la Tabla IV muestran la mejora adicional de la estabilización del polipropileno que se obtiene mediante la combinación de los complejos de níquel de la presente invención con el absorbedor de ultravioletas hidroxibenzofenona.

25.

382475.5



EJEMPLO 12

Preparación de N-carbamoiletil-N-hidroxiethylamina de 2,2'-tiobis-(4-octilo terciario-fenol)

5. Se disuelve el complejo acuoso del Ejemplo 1, 29,1 g (0,06 mol), en 100 ml de benceno y se agrega 10,8 g (0,6 mol) de 3-[(β-hidroxiethyl) amino]propionamida al 70%. La solución se hace de color verde oscuro, volviéndose gradualmente verde claro. Después de 5 min se forma un sólido y se agrega otros 100 ml de benceno. Se somete la solución a reflujo durante 2 hr y se agrega 100 ml de benceno. Se filtra el sólido verde, se le lava con benceno y se le seca. Se obtiene así 38 g de

10. producto.

EJEMPLO 13

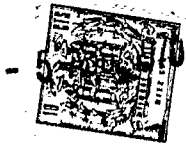
Preparación de complejo de N-aminopropil-N,N-bis(hidroxiethyl) de 2,2'-tiobis-(4-octilo terciario-fenol)

15. Durante 1 hr se somete a reflujo una solución de 25 g (0,05 mol) del complejo acuoso del Ejemplo 1 en 150 ml de tolueno para separar azeotrópicamente el agua. Se enfría la solución y se agrega 8,1 g (0,05 mol) de 3-aminopropil dietanolamina. Se somete la solución a reflujo durante 15 min y se la concentra entonces hasta sequedad. Se obtiene 31 g (91%) del producto que se confirme por análisis elemental.

20.

TABLA IV

Ligando distintivo del complejo de níquel	Envejecimiento a 290°C				Tiempo de exposición al Xenón (hr) hasta 0,1 % de carbonilo
	Clasificación de color del expulsado				
	2	5	7	10 min	
Dietanolamina	0	0	2	5	2300
N-metildietanolamina	0	0	0	2	3500
25. Trietanolamina	0	0	0	0	3200
n-butilamina	1	3	4	8	3200



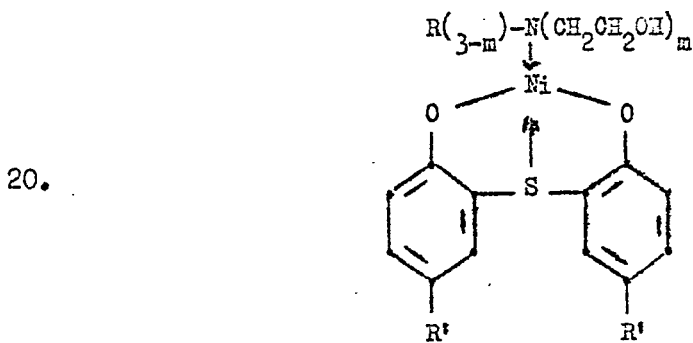
N O T A

382475

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 en cuanto

- 5. no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con el número 853.507 de 27 de agosto de 1969, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo
- 10. que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN COMPLEJO DE ALCANOLAMINA NIQUELOSO, caracterizándose por lo siguiente:

- 15. 1.- Procedimiento para la preparación de un complejo de alcanolamina níqueloso, de fórmula:



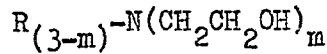
- 25. en la que R es hidrógeno; alquilo que contiene 1 a 18 átomos de carbono; alquilo sustituido que contiene 2 a 36 átomos de carbono incluyendo cianoalquilo, alcoxialquilo, carbalcoxialquilo, carbamoilalquilo y  $\begin{matrix} R \\ \diagup \\ N \\ \diagdown \\ R \end{matrix}$ -alquilo en que R está de acuerdo con lo definido más arriba; aralquilo que contiene aproximadamente 7 a 12 átomos de carbono alqueno
- 30. nilo que contiene 2 a 18 átomos de carbono; R' es un grupo

*Handwritten signature or initials.*



alquilo que contiene 1 a 18 átomos de carbono, y m es un entero de 1 a 3, caracterizado porque se hace reaccionar un complejo acuoso de níquel de un 2,2'-tiobis-(p-alquil-fenol) con una alcanolamina que tiene la fórmula:

5.



en la que R está de acuerdo con lo definido más arriba.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en un disolvente orgánico inerte.

10.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se hacen reaccionar los reactivos en una relación de 1:1.

4.- Procedimiento para la preparación de un complejo de alcanolamina níqueloso, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15.

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

Madrid,

AMERICAN CYANAMID COMPANY,

J. GOMEZ ACACIO GOMEZ  
\*s. Firmado A. GARCIA MANGU

5 ACO 1010