

401969

Int. Cl.: C07F

Case 3-7479/1-3

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE MATERIAL ORGA-  
NICO" a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG., residente  
en BASILEA (Suiza)

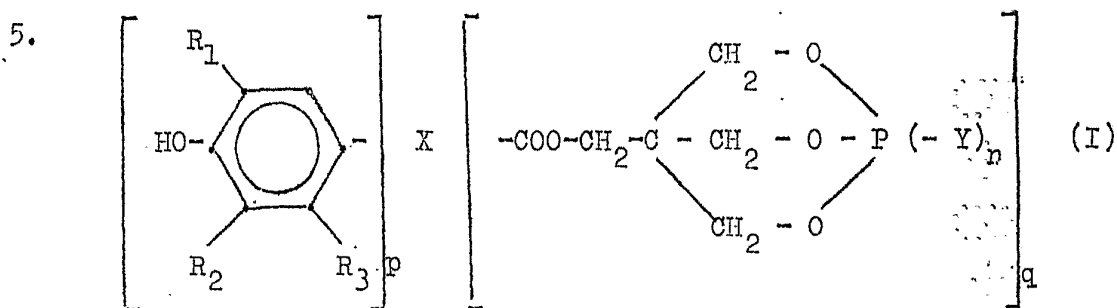
MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento son nuevos compuestos,  
su preparación y su empleo para estabilizar material or-  
gánico.

5. Conocido es el empleo, como estabilizadores de  
las materias sintéticas contra la descomposición termooxi-  
dativa o inducida por la luz, de derivados de fenoles es-  
téricamente impedidos. Se conoce además el empleo, para  
la estabilización, de compuestos de fósforo, como coesta-  
bilizadores, junto con antioxidantes fenólicos, mezclas que  
10. con frecuencia manifiestan efecto sinérgico. Igualmente  
se conoce el empleo en tales mezclas, como compuestos de

fósforo, de fosfitos bicíclicos en los que el fósforo constituye el átomo de cabeza del puente.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que los nuevos compuestos de la fórmula general I



en la que

10. X significa el radical de un alcano con 1 a 19 átomos de carbono, en el que de los mismos átomos de carbono no parten más de tres enlaces hacia los grupos de carboxilo y de fenol, de un aralcano, de un alqueno, de un oxaalcano o de un tiaalcano con 2 a 19 átomos de carbono cada uno, en los que del mismo átomo de carbono no parten más de tres enlaces hacia los grupos de carboxilo y de fenol, o el enlace directo;
15.  $R_1$  y  $R_2$ , independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, cicloalquilo con 6 a 8 átomos de carbono o aralquilo con 7 a 9 átomos de carbono (para  $R_1$  se prefieren alquilo, cicloalquilo o aralquilo con las cifras de átomos de carbono indicadas antes);
20.  $R_3$  significa hidrógeno o metilo (de preferencia, hidrógeno);
25. Y significa oxígeno o azufre;

p y q, independientemente uno de otro, significan 1 o 2; y

n significa 0 o 1,

constituyen estabilizadores cuya acción es mucho mejor

5. que la acción de las mezclas sinérgicas, mencionadas antes, de antioxidantes fenólicos con compuestos fosforados.

Se prefieren los compuestos de la fórmula I en los que

10. X significa el radical de un alcano con 1 a 9, preferentemente 1 a 6 y en especial 1 a 3 átomos de carbono, de un alqueno con 2 a 9, y preferentemente 2 a 5 átomos de carbono (se prefiere especialmente  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), de un azaalcano o de un tialcano con 2 a 9, y preferentemente 2 a 5, átomos de carbono cada uno (se prefiere especialmente  $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ ), radicales en los cuales del mismo átomo de carbono no parten más de dos enlaces hacia los grupos de carboxilo y de fenol, o el enlace directo;
15.  $R_1$  significa alquilo, con 1 a 5, y preferentemente 1 a 4 átomos de carbono o cicloalquilo con 6 a 8 átomos de carbono;
20.  $R_2$  significa hidrógeno, alquilo con 1 a 5 átomos de carbono o cicloalquilo con 6 a 8 átomos de carbono (de preferencia,  $R_2$  es alquilo con 1 a 4 átomos de carbono);
25.  $R_3$  significa hidrógeno;

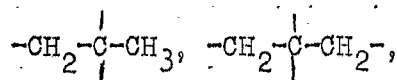
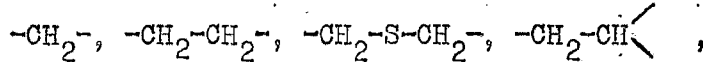
p y q independientemente uno de otro, significan

1 o 2; y

n significa 0 o 1.

Se prefieren en particular los compuestos de la fórmula I en los que

5. X significa el enlace directo o uno de los radicales



$R_1$  significa metilo, isopropilo o butilo terciario;

10.

$R_2$  significa hidrógeno, metilo, isopropilo o butilo terciario;

$R_3$  significa hidrógeno;

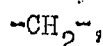
p y q independientemente uno de otro, significan

15.

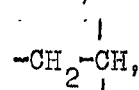
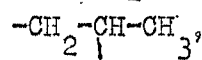
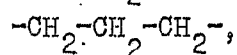
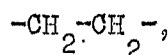
1 o 2; y

n significa 0.

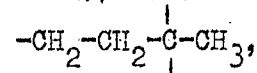
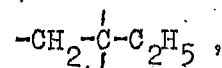
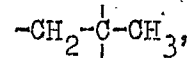
Cuando X en la fórmula I significa el radical de un alcano, puede tratarse de

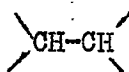
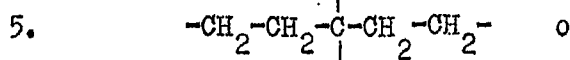
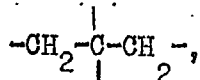
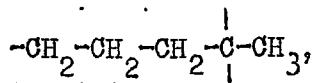
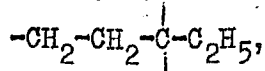
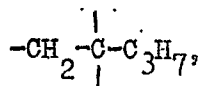


20.

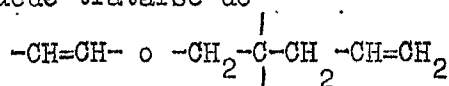


25.

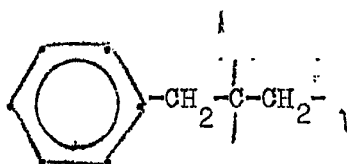




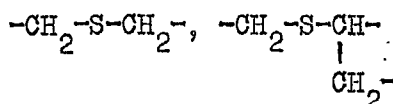
Cuando X en la fórmula I significa el radical de un alqueno, puede tratarse de



10. Cuando X en la fórmula I significa el radical de un aralcano, puede ser



15. Cuando X en la fórmula I significa el radical de un oxaalcano o tiaalcano, puede tratarse de



20. Cuando  $R_1$  y/o  $R_2$  son alquilo, pueden significar metilo, etilo, isopropilo, butilo terciario, butilo secundario, pentilo terciario u octilo terciario. Si  $R_1$  y/o  $R_2$  son cicloalquilo, pueden significan ciclohexilo, alfa-metilciclohexilo o ciclooctilo. Si  $R_1$  y/o  $R_2$  son aralquilo, pueden significar bencilo, alfa-metilbencilo o al-

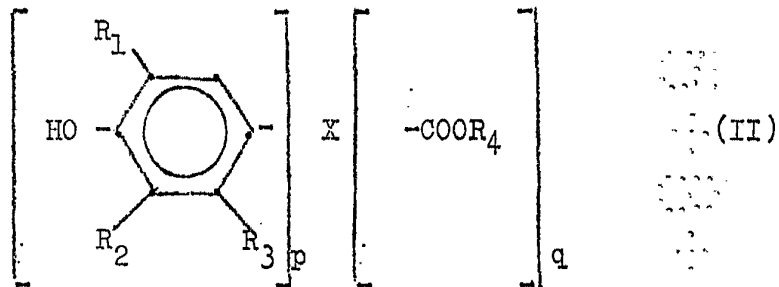
25.

fa, alfa-dimetilbencilo.

La preparación de los compuestos de la fórmula I puede efectuarse por diversas vías: por ejemplo, mediante la reacción de 1 mol de un compuesto de la fórmula general

5.

II

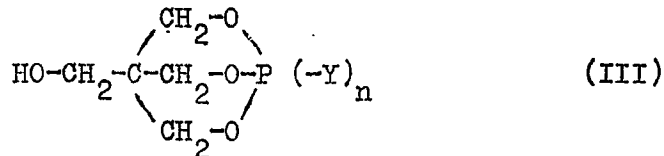


10.

en la que

$R_4$  significa un grupo de alquilo inferior, en particular el grupo de metilo o etilo, con  $q$  moles de un compuesto de la fórmula III

15.



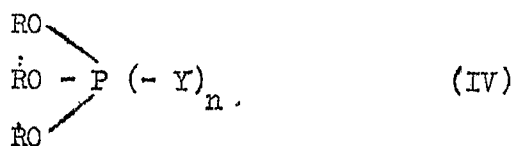
en presencia de cantidades catalíticas de un catalizador básico. En esta reacción se desdoblan  $q$  moles de  $R_4\text{OH}$ .

20.

La preparación de los compuestos de la fórmula III está descrita en J.Amer.Chem.Soc. 84, 610 (1962).

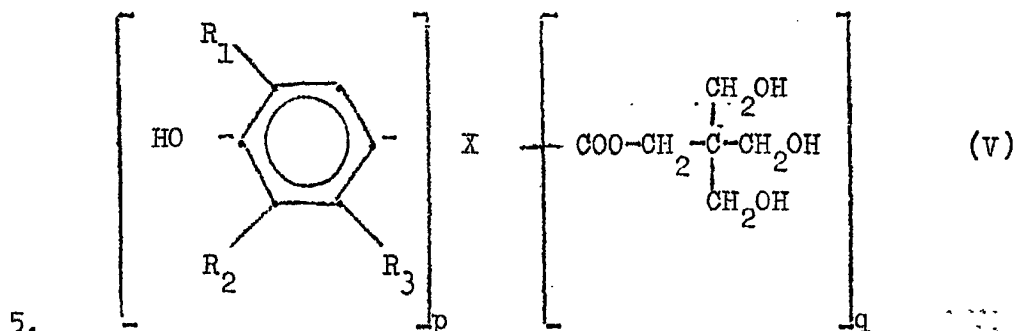
25.

Este procedimiento de preparación puede modificarse haciendo reaccionar primeramente 1 mol de un fosfito de trialquilo (como el fosfito de trimetilo o de trietililo) o de un fosfito de triarilo (como el fosfito de trifenilo) o de un fosfato o tiofosfato correspondiente de la fórmula IV



en la que

5. R significa alquilo (como metilo o etilo) o arilo (como fenilo) e Y y  $\underline{n}$  tienen el mismo significado que se les ha atribuido en la fórmula I,
10. con un mol de pentaeritrita, en presencia de un catalizador básico, para formar el compuesto de la fórmula III, y transesterificando luego éste, in situ, con 1/2 o 1 mol de un compuesto de la fórmula II, en presencia del mismo catalizador básico o de otro catalizador básico.
15. Sorprendentemente se ha descubierto que los compuestos de la fórmula I pueden prepararse también con buenos rendimientos depositando juntos 1 mol de un compuesto de la fórmula IV, 1 mol de pentaeritrita y 1 o 1/2 mol del compuesto de la fórmula II. La reacción en presencia de un catalizador básico, conduce directamente a los compuestos
20. de la fórmula I. No podía prevorse que esta transformación selectiva primeramente de 3 grupos hidroxílicos y luego del cuarto grupo hidroxílico de la pentaeritrita fuese factible por el procedimiento de crisol único y con rendimientos elevados.
25. Otra posibilidad para la preparación de los compuestos de la fórmula I es la reacción de 1 mol de un compuesto de la fórmula general II con 1 o 2 moles de pentaeritrita en presencia de un catalizador básico, de lo cual se origina un compuesto de la fórmula V:



en la que

$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $X$ ,  $p$  y  $q$  tienen el mismo significado que en la fórmula I.

10. El compuesto de la fórmula V se hace reaccionar sin elaboración intermedia, directamente con  $q$  moles de un compuesto de la fórmula IV, en presencia del mismo catalizador básico o de otro catalizador básico, para formar los compuestos de la fórmula I. No era previsible que para la preparación de los compuestos de la fórmula I pudiera inver-
15. tirse a voluntad la sucesión reaccional de los grupos hidroxílicos de la pentaeritrita.

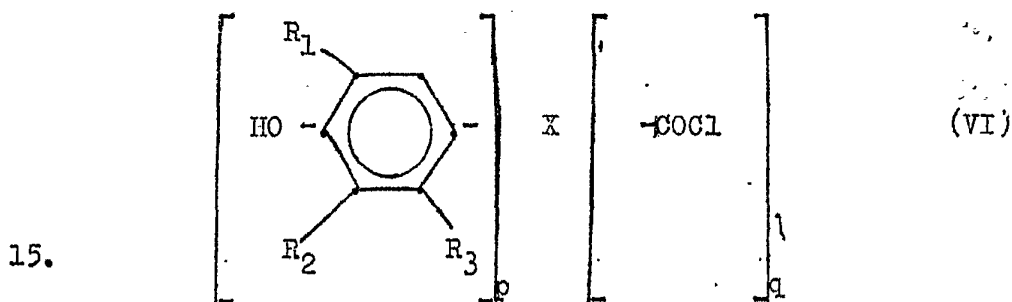
20. En calidad de catalizadores básicos, se utilizan, por ejemplo, amidas alcalinas como la amida sódica o la amida lítica, hidróxidos alcalinos como el hidróxido lítico, sódico o potásico, alcoholatos como los alcoholatos sódicos y magnésicos del metanol, del etanol o del butanol terciario o aminas terciarias como la trietilamina. Catalizadores básicos preferidos son el metilato sódico, el hidruro sódico y la amida lítica.

25. En calidad de disolventes pueden emplearse hidrocarburos alifáticos o aromáticos, como la bencina de límites de ebullición, el benceno, el tolueno o el xileno. Sin

embargo, se prefiere actuar sin disolventes.

5. Los compuestos de la fórmula I con  $n = 1$  pueden prepararse mediante reacción ulterior de los compuestos de la fórmula I en los que  $n = 0$  con agentes de oxidación como el peróxido de hidrógeno, el hidroperóxido de cumilo, el azufre, los disulfuros o los mercaptanos. Pero también pueden prepararse mediante reacción de un compuesto de la fórmula III en el que  $n = 1$  con un compuesto de la fórmula II o VI.

10. Los compuestos de la fórmula I pueden prepararse asimismo mediante reacción de un compuesto de la fórmula VI



con 1 o 2 moles de un compuesto de la fórmula III, en presencia de una base para neutralizar el ácido clorhídrico que se origina.

20. Los compuestos de la fórmula I se utilizan como estabilizadores para los substratos orgánicos. Como tales entran en cuenta, por ejemplo:

1. Polímeros que se derivan de hidrocarburos monoinsaturados o diinsaturados, como las poliolefinas (por ejemplo, polietileno, que eventualmente puede estar reticulado, polipropileno, poliisobutileno, polimetilbuteno-1, polimetilpenteno-1, polibuteno-1, poliisopreno, polibutadie-

25.

- no, poliestireno y poliisobutileno), copolímeros de los monómeros en que se basan los homopolímeros citados, como copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de propileno-buteno-1, copolímeros de propileno-isobutileno, copolímeros de estírol-butadieno, lo mismo que terpolímeros de etileno y propileno con un dieno, como, por ejemplo, hexadieno, dicitlopentadieno o etilidennorborneno; y mezclas de dichos homopolímeros, como, por ejemplo, mezclas de polipropileno y polietileno, polipropileno y poli-buteno-1, polipropileno y poliisobutileno, etcétera.
- 5.
- 10.
2. Polímeros de vinilo halogenados, como el cloruro de polivinilo, el cloruro de polivinilideno, el fluoruro de polivinilo, el policloropreno y los cauchos clorados.
- 15.
3. Polímeros que se derivan de ácidos alfa-beta-insaturados y de sus derivados, como los poliacrilatos y los polimetacrilatos, las poliacrilamidas y el poliacrilonitrilo, lo mismo que sus copolímeros con otros compuestos de vinilo, como los copolimerizados de acrilonitrilo/butadieno/estireno, acrilonitrilo/estireno y acrilonitrilo/estireno/éster acrílico.
- 20.
- 25.
- Polímeros que se derivan de alcoholes insaturados y aminas insaturadas o respectivamente de sus derivados acrílicos o de sus acetales, como el alcohol polivinílico, el acetato, el estearato, el benzoato y el maleato de polivinilo, el polivinilbutiral, el ftalato de polialililo, la polialilmelamina y sus copolímeros con otros compuestos de vinilo, como los copolímeros de etileno/acetato de vinilo.

5. Homopolímeros y copolímeros que se derivan de epóxidos, como el óxido de polietileno, o los polimerizados que se derivan de éteres de bis-glicidilo.
6. Poliacetales, como el polioximetileno y el polioxietileno, lo mismo que los polioximetilenos que contienen en calidad de comonomero óxido de etileno.
7. Los óxidos de polifenileno.
8. Los poliuretanos y las poliureas.
9. Los policarbonatos.
10. 10. Las polisulfonas.
11. Las poliamidas y copoliamidas que se derivan de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o las lactamas respectivas, como la poliamida 6, la poliamida 6/6, la poliamida 6/10, la poliamida 11 y la poliamida 12.
15. 12. Los poliésteres que se derivan de ácidos dicarboxílicos y dialcoholes y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o las lactonas respectivas, como el tereftalato de polietilenglicol, el tereftalato de poli-1,4-dimetilol-ciclohexano y asimismo sus materiales de partida, como los ésteres alquílicos inferiores de ácido tereftálico.
20. 13. Polimerizados reticulados que se derivan de aldehidos, por una parte, y de fenoles, ureas y melaminas, por otra parte; como las resinas de fenol-formaldehido, urea-formaldehido y melamina-formaldehido.
25. 14. Resinas alquídicas, como las resinas de glicerina-ácido ftálico y sus mezclas con resinas de melamina-formaldehido.
15. Resinas de poliéster insaturadas, que se deri-

van de copoliésteres de ácidos dicarboxílicos, saturados e insaturados, con alcoholes polivalentes y asimismo compuestos de vinilo como agentes reticuladores, además de sus modificaciones halogenadas de difícil combustibilidad.

5. 16. Polímeros naturales, como la celulosa, la goma y las proteínas, lo mismo que sus derivados degradados químicamente por homólogos poliméricos, como los acetatos, los propionatos y los butiratos de celulosa y respectivamente los ésteres de celulosa, como la metilcelulosa.

10. Los compuestos de la fórmula I se incorporan a los substratos en concentración de 0,005 a 5% en peso respecto al material que se ha de estabilizar.

15. De preferencia se incorporan al material que se ha de estabilizar de 0,05 a 2,0% en peso, y con particular preferencia de 0,1 a 1,0% en peso, de los compuestos, respecto a dichos materiales. La incorporación puede efectuarse antes o después de la polimerización o durante ella; por ejemplo, mezclando a lo menos uno de los compuestos de la fórmula I y eventualmente otros aditivos por los métodos corrientes en la técnica, antes de la modelación o durante ella, o también aplicando los compuestos disueltos o dispersos a los polímeros, eventualmente con evaporación consecutiva del disolvente.

20. En el caso del polietileno reticulado, los compuestos se añaden antes de la reticulación.

25. Como otros aditivos junto con los cuales pueden introducirse los estabilizadores cabe mencionar:

1. Antioxidantes de la serie aminoarílica y la serie hidroxiarílica. De estos últimos merecen destacarse

los compuestos de fenol impedidos estéricamente; por ejemplo:

5. el 2,2'-tiobis-(4-metil-6-tercibutilfenol),  
el 4,4'-tiobis-(3-metil-6-tercibutilfenol),  
el 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-tercibutilfenol),  
el 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-tercibutilfenol),  
el 4,4'-metilen-bis-(2-metil-6-tercibutilfenol),  
el 4,4'-butiliden-bis-(3-metil-6-tercibutilfenol),  
el 2,2'-metilen-bis-[4-metil-6-(alfa-metilciclohexil)-  
10. fenol],  
el 2,6-di-(2-hidroxi-3-tercibutil-5-metilbencil)-4-  
metilfenol,  
el 2,6-di-tercibutil-4-metilfenol,  
el 1,1,3-tris-2-metil-(4-hidroxi-5-tercibutil-fenil)-  
15. butano,  
el 1,3,5-trimetil-2,4,6-tri-(3,5-di-tercibutil-4-hi-  
droxibencil)-benceno,  
los ésteres de ácido beta-4-hidroxi-3,5-di-tercibu-  
til-fenil-propiónico con alcoholes monovalente o  
20. polivalentes (como el metanol, el etanol, el octa-  
decanol, el hexandiol, el nonandiol, el trimetil-  
hexandiol, el tiodietilenglicol, el trimetiloleta-  
no o la pentaeritrita),  
la 2,4-bis-octilmercapto-6-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutil-  
25. anilino)-s-triacina,  
la 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-6-octil-  
mercapto-s-triacina,  
el 1,1-bis-(4-hidroxi-2-metil-5-tercibutil-fenil)-3-do-  
decil-mercapto-butano,

- los ésteres de ácido 4-hidroxi-3,5-di-tercibutilbencil-  
fosfónico, como el éster dimetílico, el dietílico o  
el dioctadecílico,  
5. el éster dioctadecílico de ácido (3-metil-4-hidroxi-  
5-tercibutilbencil)-malónico,  
el éster octadecílico de ácido S-(3,5-dimetil-4-hidro-  
xifenil)-tioglicólico,  
los ésteres del ácido bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-  
bencil)-malónico, como el éster didodecílico, el és-  
10. ter dioctadecílico, el éster 2-dodecilmercaptoetí-  
lico y el éster p-terciocetilfenílico, y  
el isocianurato de tris-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-  
(bencilo)).

- Entre los derivados de aminoarilo cabe señalar  
15. los derivados de anilina y de naftilamina, lo mismo que  
sus derivados heterocíclicos; por ejemplo:

- la fenil-1-naftilamina,  
la fenil-2-naftilamina,  
la N,N'-difenil-p-fenilendiamina,  
20. la N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina,  
la N,N'-di-secubutil-p-fenilendiamina,  
la 6-etoxi-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina,  
la 6-dodecil-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina,  
el mono- y el di-octiliminodibencilo y  
25. la 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada,  
aunque en el empleo combinado de los compuestos de la fór-  
mula I con los compuestos amínicos citados antes, a causa  
de la tendencia de estos últimos a la decoloración, el polí-  
mero estabilizado no tiene ya tan buenas propiedades de co-

lor.

2. Absorbentes de luz ultravioleta y agentes antiactínicos, como:

a) los 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazoles, por ejemplo

5. los derivados de

5'-metilo,

3',5'-di-tercibutilo,

5'-tercibutilo,

5-cloro-3',

10. 5'-tercibutilo,

5-cloro-3'-tercibutil-5'-metilo,

3'-secubutil-5'-tercibutilo,

3'-(alfa-metilbencil)-5'-metilo,

3'-(alfa-metilbencil)-5'-metil-5-cloro,

15. 4'-octoxi,

3',5'-di-terciamilo,

3'-metil-5'-carbometoxietilo y

5-cloro-3',5'-di-terciamilo;

b) las 2,4-bis-(2'-hidroxifenil)-6-alkil-s-triacinas,

20. como

el derivado de 6-etilo o de 6-undecilo;

c) las 2-hidroxi-benzofenonas, como los derivados de

4-hidroxilo,

4-metoxilo,

25. 4-octoxilo,

4-decilo xilo,

4-dodecilo xilo,

4,2',4'-tri-hidroxilo o

2'-hidroxil-4,4'-dimetoxilo;

5. a) los 1,3-bis-(2'-hidroxi-benzoil)-bencenos, como  
el 1,2-bis-(2'-hidroxi-4'-hexiloxi-benzoil)-  
benceno,  
el 1,3-bis-(2'-hidroxi-4'-octoxi-benzoil)-benceno y  
el 1,3-bis-(2'-hidroxi-4'-dodeciloxi-benzoil)-ben-  
ceno;
10. e) los ésteres arílicos de ácido benzoico, eventualmente  
substituidos, como, por ejemplo:  
el salicilato de fenilo,  
el salicilato de octilfenilo,  
la di-benzoil-resorcina,  
la bis-(4-tercibutilbenzoil)-resorcina,  
la benzoil-resorcina y  
el éster 2,4-di-tercibutil-fenílico, 2,4-di-octade-  
cílico o 2-metil-4,6-ditorcibutilfenílico de ácido  
15. 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoico;
20. f) los acrilatos; por ejemplo:  
el éster etílico o isoctílico de ácido alfa-ciano-  
beta,beta-difenilacrílico,  
el éster metílico de ácido alfa-carbometoxi-cinámico,  
co,  
el éster metílico o butílico de ácido alfa-ciano-  
beta-metil-p-metoxi-cinámico y  
la N-(beta-carbometoxi-vinil)-2-metil-indolina;
25. g) los compuestos de níquel; por ejemplo:  
complejos de níquel del 2,2'-tiobis-(4-tercioctil-  
fenol), como el complejo 1:1 y el complejo 1:2,  
eventualmente con otros ligandos (como la n-butil-  
amina),

- complejos de níquel de la bis-(4-tercióctilfenil)-sulfona, como el complejo 2:1, eventualmente con otros ligandos (como el ácido 2-etilcaprónico), el ditiocarbamato de dibutil-níquel,
5. las sales níquelicas de los ésteres monoalquílicos (como el éster metílico, etílico o butílico) del ácido 4-hidroxi-3,5-di-tercibutilbencil-fosfónico y
- el complejo de níquel de la 2-hidroxi-4-metil-fenil-undecil-cetonoxima;
10. h) las diamidas de ácido oxálico; por ejemplo:
- la 4,4'-di-octiloxioxanilida,
- la 2,2'-di-octiloxi-5,5'-di-tercibutil-oxanilida y
- la 2,2'-di-dodeciloxi-5,5'-di-tercibutil-oxanilida;
15. i) la 2,2,6,6-tetrametilpiperidinas, como
- la 2,2,6,6-tetrametil-4-ostearoiloxipiperidina y
- el sebacato de bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina;
3. Los fosfitos, como
20. el fosfito de trifenilo,
- los fosfitos de difenilalquilo,
- los fosfitos de fenildialquilo,
- el fosfito de trinonilfenilo,
- el fosfito de trilaurilo,
25. el fosfito de trioctadecilo,
- el 3,9-di-isodeciloxi-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfaspiro-(5,5)-undecano y
- el fosfito de tri-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenilo).

4.       Compuestos destructores del peróxido, como los ésteres (por ejemplo, el éster láurico, esteárico, mirístico o tridecílico) del ácido beta-tiodipropiónico,
5.       las sales (por ejemplo, la sal zíncica) del 2-mercaptobencimidazol y la difeniltiourea para los poliolefinas.
5.       Estabilizadores de poliamida, como las sales de cobre en combinación con yoduros y/o otros
10.       compuestos de fósforo y las sales del manganeso bivalente.
6.       Coestabilizadores básicos, como la polivinilpirrolidona, la melamina,
15.       la benzoguanamina, el cianurato de triálilo, la diciandiamida, los derivados de urea, los derivados de hidracina,
20.       las aminas, las poliamidas, los poliuretanos y las sales alcalinas y alcalinotérreas de ácidos grasos superiores, saturados o insaturados, como, por ejemplo: los lauratos, los miristatos, los palmitatos, los estearatos, los oleatos o los ricinoleatos del calcio, del magnesio, del zinc, del sodio o del potasio.
- 25.

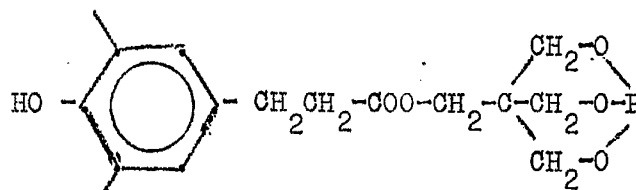
Estas sales se añaden con ventaja en concentra-

ciones de 0,1 a 40% en peso, y preferentemente de 1 a 10% en peso, al estabilizador conforme al invento, antes de la incorporación al material que se haya de proteger.

5. como
7. Estabilizadores de cloruro de polivinilo, como
- compuestos orgánicos de estaño,  
compuestos orgánicos de plomo y  
sales de Ba/Cd de ácidos grasos.
8. Agentes nucleizantes, como
10. el ácido 4-tercibutilbenzoico,  
el ácido adípico y  
el ácido difenilacético.
9. Otros aditivos, como plastificantes, deslizantes (por ejemplo, monoestearato de glicerina), emulgantes, antiestáticos, ignífugos, pigmentos, hollín, amianto, fibras de vidrio, caolín y talco.
- 15.

El invento se explica con mayor detalle en los ejemplos que siguen. En estos ejemplos, los porcentajes (%) significan partes en peso y las partes, partes en peso.

20. Ejemplo 1  
butilo terciario

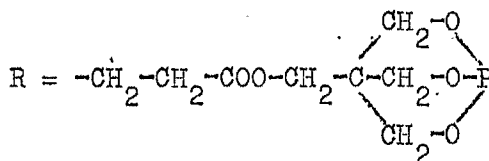


25. butilo terciario

En un recipiente de reacción unido con un refrigerador descendente y colector refrigerante conectado a continuación, lo mismo que un agregado de vacío, se depositan

- 13,6 g (0,1 mol) de pentaeritrita y 13,6 g (0,11 moles) de fosfito de trimetilo, que se tratan con 0,25 g (4,6 moles) de metilato sódico y se calientan a 110°C. El metanol que se forma durante la reacción se va destilando continuamente.
5. Cuando ha pasado la cantidad teórica de metanol (12 cc), se calienta todavía brevemente a 140°C y luego, bajo nitrógeno, se trata con 32,2 g (0,11 moles) de éster metílico de ácido 3-(3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil)-propiónico, lo que hace que se origine una fusión homogénea. Agitando, se añaden 0,2 g más de metilato sódico y se pone en vacío el recipiente de reacción. El metanol formado durante la reacción se destila en el colector refrigerante. Se deja la temperatura a 140°C durante 60 minutos y luego se la lleva a 160°C y se la mantiene a este nivel por una hora más.
10. Se enfría hasta 100°C la fusión homogénea y, después de deshacer el vacío con nitrógeno, se añaden de una vez 30 cc de etanol y 0,5 cc de ácido acético glacial y se enfría la solución caliente, lo que hace que el producto cristalice. Después de filtrar por succión, lavar con un poco de etanol a temperatura de hielo y de secar a 60°C, se obtienen 34 g de 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octan-(3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil)-propionato (Estabilizador nº 1), con punto de fusión de 154-155°C. Este compuesto se puede recrystalizar en etanol o ligroína.
15. Si en este ejemplo se reemplaza el éster metílico de ácido 3-(3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil)-propiónico por el respectivo éster metílico de ácido 4-hidroxifenil-propiónico alquil-sustituído, se obtienen, procediendo de manera análoga, los ésteres respectivos de 4-hidroximetil-
- 20.
- 25.

-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octano reseñados en la tabla 1, con los puntos de fusión que allí se indican:

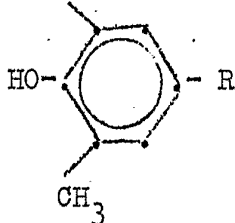


5.

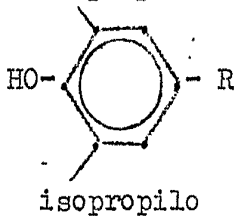
Tabla 1

	Punto de fusión	Estabiliza- dor nº
10.	78° C	2
15.	102° C	3
20.	150° C	4

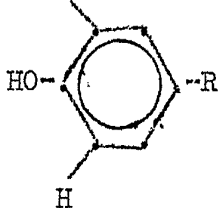
butilo terciario



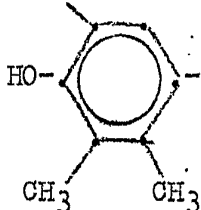
isopropilo



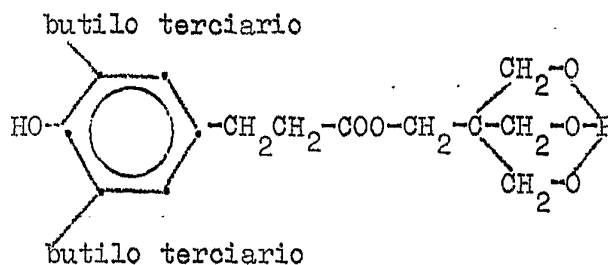
butilo terciario



butilo terciario



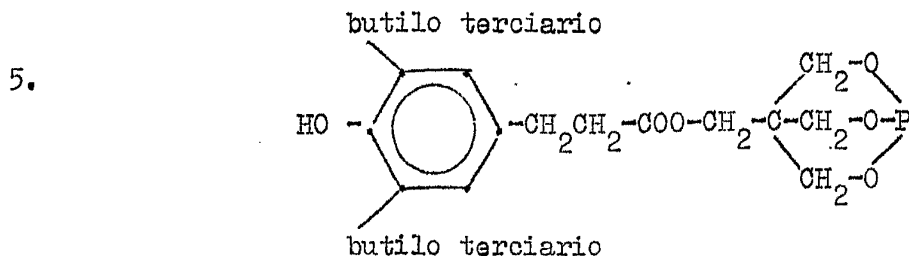
Ejemplo 2



10. En un aparato de reacción unido don un refrigerador descendente y colector refrigerante conectado a continuación, lo mismo que con un agregado de vacío, se depositan 13,6 g (0,1 mol) de pentaeritrita, 13,6 g (0,11 moles) de fosfito de dimetilo y 32,2 g (0,11 moles) de éster metílico de ácido 3-(3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil)-propiónico. Se calienta la mezcla a 70°C y, mientras se agita despacio, se la trata con 0,5 g de metilato sódico. Se lleva la temperatura interna hasta 110°C mientras se destila el metanol formado durante la reacción. El desprendimiento de metanol remite cuando han pasado alrededor de 12 cc. Se lleva entonces la temperatura de la mezcla reaccional a 160°C en el curso de 30 minutos, se practica el vacío en el recipiente de reacción y se mantiene dicha temperatura por una hora más. Se enfría hasta 100°C la fusión homogénea, y después de deshacer el vacío con nitrógeno, se añaden de una vez 30 cc de etanol y 0,5 cc de ácido acético glacial y se enfría la solución caliente, lo que hace que cristalice el producto. Después de filtrar por succión, lavar con un poco de etanol helado y secar a 60°C, se obtienen 36 g de 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octan-3-(3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil)-propionato (Estabilizador
- 15.
- 20.
- 25.

nº 1), con punto de fusión de 154-155°C. Este compuesto puede recristalizarse en etanol o ligroína.

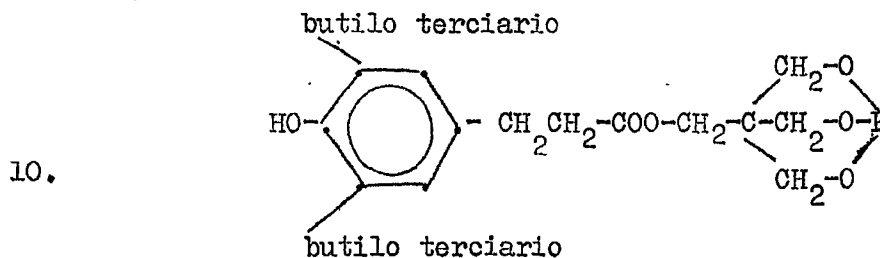
Ejemplo 3



10. En un recipiente de reacción unido con un refrigerador descendente y un colector refrigerante conectado a continuación, así como un grupo de vacío, se depositan 13,6 g (0,1 mol) de pentaeritrita y 32,2 g (0,11 moles) de éster metílico de ácido 3-(3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil)-propiónico. Se calienta la mezcla a 100°C y se añaden
15. 0,25 g de metilato sódico. Después de practicar el vacío en el recipiente de reacción, se calienta hasta 150°C, mientras se destila en el colector refrigerante el metanol. Cuando ha pasado la cantidad teórica (4 cc), se enfría la mezcla hasta 90°C y se la trata con 13,6 g (0,11 moles) de fosfito de trimetilo y otros 0,25 g de metilato sódico. Se
20. lleva la temperatura interna hasta 110°C y durante unas 3 horas se destilan en el colector refrigerante otros 12 cc de metanol. Esta segunda fase de la reacción se efectúa con presión normal. Por último, se establece brevemente el
25. vacío, se lleva la temperatura hasta 100°C y se añade de una vez una mezcla de 30 cc de etanol y 0,5 cc de ácido acético glacial. Se enfría la solución caliente y con ello cristaliza el producto.

Después de filtrar por succión, lavar con un poco de etanol helado y secar a 60°C, se obtienen 30 g de 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo-[2,2,2]octan-3--(3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil)-propionato (Estabilizador nº 1), con punto de fusión de 154-155°C. Este compuesto puede recristalizarse en etanol o ligroína.

Ejemplo 4



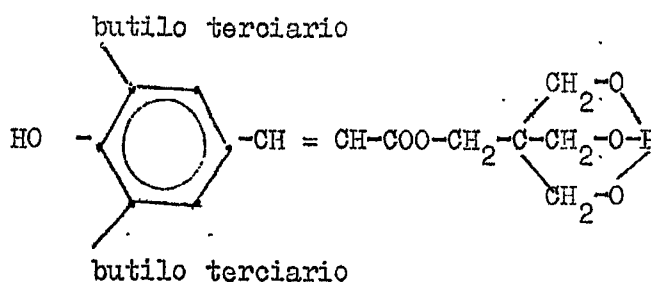
15.

20.

25.

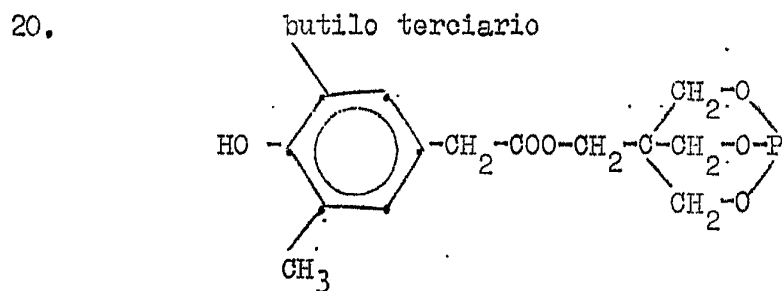
Se disuelven en 100 cc de dimetilacetamida 16,4 g de 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo-[2,2,2]octano. Agitando enérgicamente, se instila una solución de 33 g de cloruro de ácido 3-(3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil)-propiónico en 100 cc de dimetilacetamida, lo que hace que la temperatura suba hasta 45°C. Se agita la mezcla durante una hora a 80°C, se la enfría y se la vierte en 2 litros de agua. El producto, que al principio aparece en forma oleosa, cristaliza en el curso de unas horas. Después de filtrar por succión, se recristaliza en una cantidad cuatro veces mayor de alcohol. Se obtiene así el 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octan-3-(3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil)-propionato (Estabilizador nº 1), que muestra un punto de fusión de 156°C.

Ejemplo 5



10. Se calientan conjuntamente a 150°C 30,4 g de éster etílico de ácido 3-(3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil)-acrílico y 16,4 g de 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octano, con lo cual se origina una fusión homogénea. Se añaden agitando 0,4 g de amida lítica y luego se calienta hasta 160°C y se mantiene esta temperatura por 12 horas. Después del enfriamiento, se trata con 250 cc de tolueno, se filtra y se concentra. Mediante la adición de hexano, se obtiene el producto en forma cristalina.
15. El 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octan-3-(3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil)-acrilato así obtenido (Estabilizador nº 5) funde, después de recristalización por varias veces en tolueno, a 197°C.

Ejemplo 6

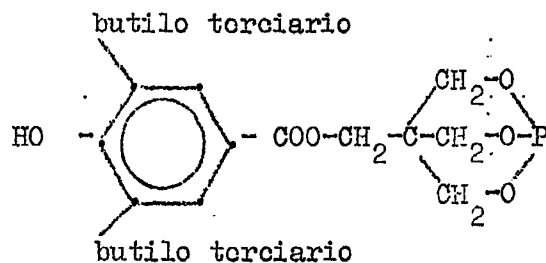


- Se calientan conjuntamente a 130°C 23,6 g de éster metílico de ácido 3-tercibutil-4-hidroxi-5-metilfenilacético y 16,4 g de 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabi-

- ciclo[2,2,2]octano y se trata la fusión homogénea, agitando, con 0,4 g de amida lítica. Se practica el vacío en el recipiente de reacción y se mantiene la temperatura a 130°C durante 2 horas. Después de deshacer el vacío con nitrógeno y enfriar, se trata con 150 cc de tolueno, se filtra y se concentra. El producto se obtiene en forma cristalina mediante adición de hexano al residuo de la concentración y puede recrystalizarse en una mezcla de tolueno y hexano.
5. El 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octan-3-tercibutil-4-hidroxi-5-metil-fenil-acotato así obtenido (Estabilizador nº 6) muestra un punto de fusión de 99°C.
- 10.

- Si en este ejemplo se remplaza el éster metílico de ácido 3-tercibutil-4-hidroxi-5-metil-fenil-acético por una cantidad equivalente de éster metílico de ácido 3,5-dimetil-4-hidroxi-fenilacético, procediendo en lo demás de la misma manera, se obtiene el 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octan-3,5-dimetil-4-hidroxi-fenilacetato (Estabilizador nº 7), con punto de fusión de 150°C.
- 15.

20. Ejemplo 7



25. Se calientan conjuntamente a 120°C 26,4 g de éster metílico de ácido 3,5-ditercibutil-4-hidroxi-benzoico y 16,4 g de 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]-



la fusión con 100 cc de tolueno, se hierve la solución y se la filtra. El residuo viscoso que queda después de la evaporación se tritura con 150 cc de hexano, lo que hace que se vuelve sólido y cristalino. Se obtiene así el bis-

5. -(4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxa-biciclo[2,2,2]octan)-bis-(3,5-diterciobutil-4-hidroxibencil)-malonato (Estabilizador nº 9), con punto de fusión de 70°C.

Si en este ejemplo se reemplaza el éster dimetilico de ácido bis-(3,5-diterciobutil-4-hidroxibencil)-malónico por una cantidad equivalente de uno de los ésteres dialquílicos de ácido 3,5-dialquil-4-hidroxibencilmalónico de la Tabla 2 que sigue, procediendo en los demás de la misma manera, se obtienen los respectivos bis-(4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]-octan)-3,5-dialquil-4-hidroxibencilmalonatos, en forma de aceite ligeramente amarillento.

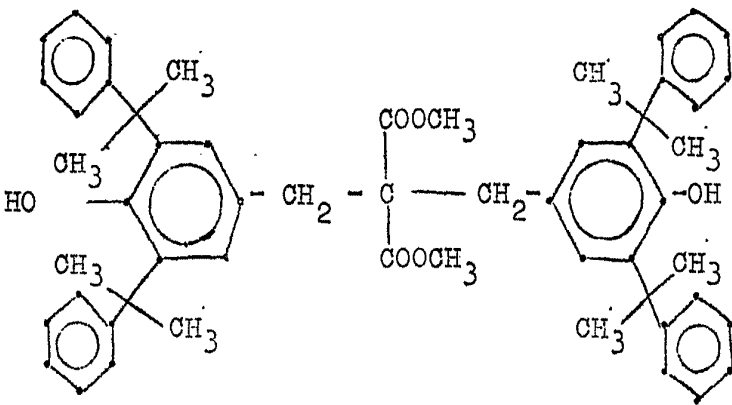
Tabla 2

	Malonato de dialquil-hidroxibencilo	Producto de reacción
20.	<p>butilo secundario</p> <p>butilo secundario</p>	aceite amarillento
25.	<p>butilo terciario</p> <p>butilo terciario</p>	aceite, estabilizador nº 10

Tabla 2 (Continuación)

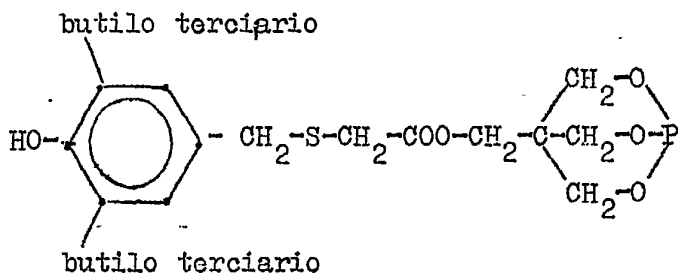
	Malonato de dialquil-hidroxibencilo	Producto de reacción
5.		cuerpo sólido ceroso
10.		aceite
15.		aceite
20.		aceite

Tabla 2 (Continuación)

Malonato de dialquil-hidroxibencilo	Producto de reacción
<p>5.</p> 	<p>aceite</p>

Ejemplo 9

10.



15.

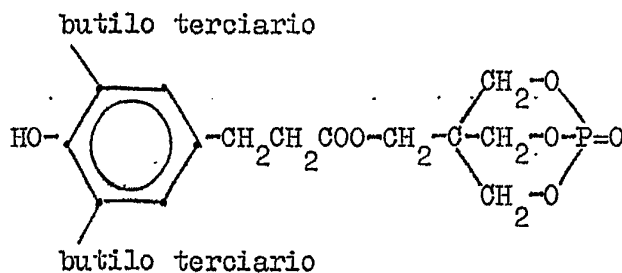
Se calientan conjuntamente a 70°C 16,4 g de 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octano y 32,4 g de éster metílico de ácido S-(3,5-ditercibutil-4-hidroxibencil)-tioglicólico, con lo cual se origina una fusión homogénea. Después de añadir 0,4 g de amida lítica, se calienta la fusión a 120°C, con lo que se destila metanol.

20.

Después de enfriar, se trata con 200 cc de tolueno, se hierve la solución, se la filtra y se la concentra. El aceite viscoso que queda se tritura con 100 cc de ligroína, lo que

produce la cristalización. Después de filtrar y secar, se obtiene el 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octan-3-(3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil)-tioglicolato (Estabilizador nº 11), el cual se derrite a 70°C.

5. Ejemplo 10



10.

Primera fase:

Se disuelven en 160 cc de alcohol absoluto 8,2 g de 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octano. Agitando, se añaden 15 g de una solución al 70% de hidropéroxido de cumol en cumol; la mezcla se calienta así hasta unos 55°C. Se separa por filtración el precipitado que se ha sedimentado con el enfriamiento y se le seca. Se obtiene de este modo el 4-hidroximetil-1-oxofosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octano, de punto de fusión 220°C.

15.

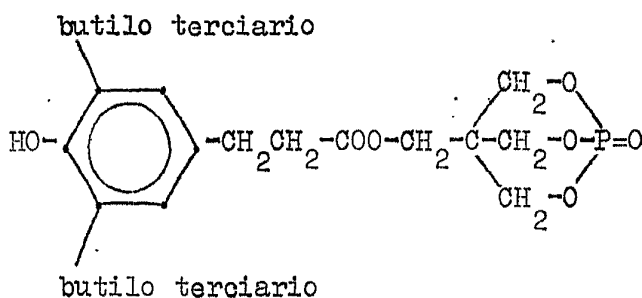
Segunda fase:

Se calientan conjuntamente a 150°C 32,2 g de éster metílico de ácido 3-(3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil)-propiónico y 18,0 g de 4-hidroximetil-1-oxofosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octano. Agitando, se añaden 0,4 g de metilato sódico y luego se calienta a 160°C y se mantiene esta temperatura por 12 horas. Después del enfriamiento, se trata con 250 cc de tolueno y se filtra en caliente. Los cristales que se segregan después del enfriamiento son

25.

separados por succión y secados. Se obtiene así el 4-hidroxi-  
 metil-1-oxofosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octan-3-  
 (3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil)-propionato (Estabilizador  
 nº 12), con punto de fusión de 183°C.

5. Ejemplo 11



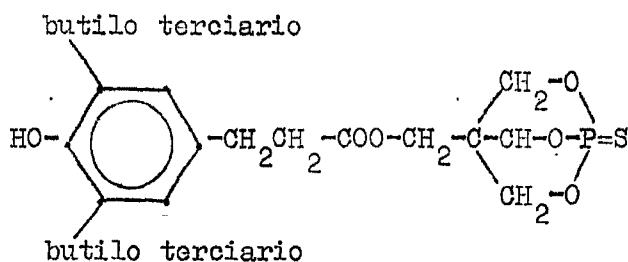
10.

Mediante breve ebullición, se disuelven en 500 cc  
 de éter seco 42,4 g de 4-hidroxi-  
 metil-1-fosfa-2,6,7-trioxa-  
 bicyclo[2,2,2]octan-3-(3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil)-pro-  
 pionato (Estabilizador nº 1, Ejemplo 1). Se trata la so-  
 lución con 25 g de una solución al 70% de hidroperóxido de  
 cumol en cumol y la mezcla originada se agita a la tempera-  
 tura del ambiente durante 3 horas. El producto se sedimen-  
 ta así lentamente en forma de un precipitado blanco. Des-  
 pués de filtrar y de recrystalizar en alcohol, se obtiene  
 el 4-hidroxi-  
 metil-1-oxofosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]oc-  
 tan-3-(3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil)-propionato (Esta-  
 bilizador nº 12), con punto de fusión de 183°C.

15.

20.

Ejemplo 12



25.

- Se hierven en reflujo por 4 horas 42,4 g de 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octan-3-(3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil)-propionato (Estabilizador nº 1, Ejemplo 1) con 3,2 g de azufre y 0,2 g de sulfuro sódico en 100 cc de tolueno. El cuerpo sólido que se segrega con el enfriamiento es separado por succión y recristalizado en tolueno. Después de filtrar y secar, se obtiene el 4-hidroximetil-1-tiofosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]octan-3-(3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil)-propionato (Estabilizador nº 13), con punto de fusión de 188°C.

En los ejemplos de empleo que siguen se ensayaron como compuestos de comparación los estabilizadores ya conocidos que se reseñan en la tabla 3.

Tabla 3

15.	Estabilizador Nº	Designación química
	14	tetrakis-[3-(3',5'-ditercibutil-4-hidroxifenil)]-propionato de pentaeritrita
	15	fosfito de tris-nonilfenilo
	16	1,3,5-tris-(3',5'-ditercibutil-4'-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno
20.	17	dietyl-(3,5-ditercibutil-4-hidroxibencil)-fosfonato
	18	tiodiglicol-bis-[3-(3',5'-ditercibutil-4-hidroxifenil)]-propionato
	19	1,1-bis-(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metilfenil)-butano
	20	2,2'-metilen-bis-(4-etil-6-tercibutil)-fenol
25.	21	bis-(3,5-ditercibutil-4-hidroxibencil)-etil-fosfonato de níquel
	22	2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol

Tabla 3 (Continuación)

Estabilizador Nº	Designación química
23	4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo- [2,2,2]-octan-estearato (punto de fusión 49°C)
24	octadecil-3-(3',5'-ditercibutil-4'-hidroxi- fenil)-propionato
25	tris-(3,5-ditercibutil-4-hidroxibencil)-iso- cianurato

5.

Ejemplo 13

Se incorporan homogéneamente en poliamida 12

10. (viscosidad relativa = 1,9; al 0,5% en m-cresol) cada uno de los aditivos reseñados en la Tabla 4, en concentración de 1,0%, por medio de una máquina Labor-Gelimat (de la firma Draiswerke), y se comprimen estas mezclas a 250°C para formar placas de 1 mm. De las placas prensadas se estampan tiras de ensayo de 1 cm de anchura. Las probetas sin aditivo necesarias para los fines de comparación se preparan de manera análoga.
- 15.

La prueba de actividad de los aditivos añadidos a las tiras de ensayo se efectúa mediante envejecimiento térmico en un horno de circulación de aire, a 150°C. Como resultado final se define el tiempo hasta llegar al "brittle point", el cual se alcanza cuando al doblar a mano la probeta en 180° se manifiesta rotura. (Tabla 4, columna 3).

- 20.
25. En la columna 2 de la Tabla 4 se exponen indicaciones sobre la decoloración aparecida a causa de los aditivos en las probetas de poliamida en estado de suministro,

- antes del endurecimiento térmico. Estas indicaciones se basan en una escala cromática empírica, en la que 5 significa ausencia de color, 4, significa una ligera decoloración apenas perceptible y 3, 2 y 1 significan decoloración sucesivamente más intensa.
- 5.

Tabla 4

Estabilizador Nº	Color de la probeta en el estado de suministro	Envejecimiento tér- mico a 150°C (días hasta el "brittle point")	
10.	sín aditivo	5	1
	1	5	30
	2	5	28
	3	5	27
	4	5	21
	9	5	30
15.	11	5	13
	13	5	14
Productos de comparación			
20.	14	3	10
	14+15(0,5%)	3	10
	16	3	8
	16+15(0,5%)	5	99
	17	5	6
	18	3	11

Se aplican en seco a un granulado de poliamida 12 (viscosidad relativa = 1,9; 0,5% en m-cresol) los aditivos roseñados en la Tabla 5, en las condiciones allí indicadas, y se vuelven a granular las mezclas a 260°C en

5. una extrusora monohelicoidal. De los granulados se forman por extrusión en una máquina de fundición inyectada (de la firma Arburg), a 240°C, varillas de tracción de 1 mm de espesor (dimensión del estribo: 30 x 6 mm).

10. La prueba de la actividad de los aditivos añadidos a las probetas se efectúa por envejecimiento térmico a 150°C en un horno de circulación de aire. La degradación termooxidativa del material durante el envejecimiento térmico se sigue de tres maneras diferentes:

15. a) medición periódica de la viscosidad relativa de una solución al 0,5% en m-cresol (Tabla 5, columnas 2 a 6);
- b) averiguación del tiempo hasta alcanzar el "brittle point", tal como se ha descrito en el Ejemplo 13 (Tabla 5, columna 7);
20. c) determinación periódica de la resistencia a la tracción y averiguación del tiempo hasta que la tensión de estiramiento desciende al 80% de su valor inicial (Tabla 5, columna 8).

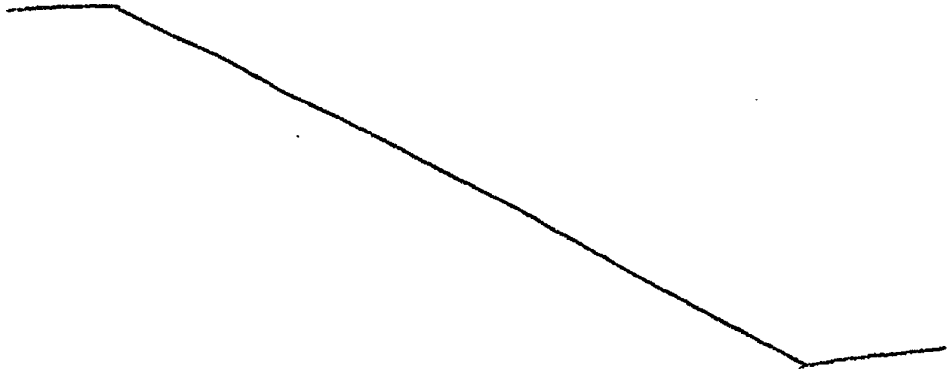


Tabla 5

Estabilizador Nº (concentración)	a) Viscosidad relativa de la solución después de días de envejecimiento termico a 150°C					b) Días hasta el "brittle point"	c) Días hasta el 80% de tensión residual de estiramiento
	0	5	10	20	30		
sin aditivo	1,90	1,4	-	-	-	1	1
1(0,5%)	1,85	1,80	1,68	1,58	-	17	21
1(1,0%)	1,85	1,82	1,78	1,70	1,62	30	27
9(1,0%)	1,90	1,84	1,79	1,72	1,61	31	28
Productos de comparación							
14(1,0%)	1,84	1,75	1,61	1,50	-	10	12
14(1,0%)+	1,85	1,76	1,63	1,55	-	11	13
15(0,5%)			1				
17(1,0%)	1,87	1,61	1,42	-	-	6	6
23(0,5%)+ 24(0,5%)	1,85	1,51	-	-	-	4	4

15. Como se desprende de la Tabla 5, con los estabilizadores conformes a este invento se logra, según todos los tres criterios, mayor acción termoestabilizadora que con un estabilizador de los corrientes en el comercio.

Ejemplo 15

20. Se incorporan homogéneamente a poliamida 12 (viscosidad relativa = 1,9; 0,5% en m-cresol), valiéndose de una máquina Labor-Gelimat (de la firma Draiswerke), los aditivos reseñados en la Tabla 6, en concentración de 1,0%, y se prensan estas mezclas a 250°C para formar placas de 1 mm

de osposor. De las placas prensadas se estampan tiras de ensayo de 1 cm de anchura. Las probetas sin adición de aditivo necesarias para los fines de comparación se prepararon de manera análoga.

5. La prueba de la estabilidad del color (tendencia al amarilleo) de los aditivos añadidos a las tiras de ensayo se efectúa por exposición en un aparato "Xenotest". Para juzgar la intensidad de las decoloraciones aparecidas se empleó una escala cromática empírica, en la que 5 significa ausencia de color, 4 significa una ligera decoloración apenas perceptible y 3, 2, y 1 significan decoloración sucesivamente más intensa. La Tabla 6 contiene los índices cromáticos obtenidos directamente después de la incorporación y los obtenidos después de una exposición de 1000 horas.
- 10.
- 15.

Tabla 6

Estabilizador №	Calificación del color	
	Después de incorpora- ción	Después de 1000 horas en el Xenotest
20.	1	5
	2	5
	3	5
	4	5
	5	5
25.	6	5
	7	5
	8	5
	9	5

Tabla 6 (Continuación)

Estabilizador Nº	Calificación del color		
	Después de incorpora- ción	Después de 1000 horas en el Xenotest	
5.	10	5	5
	11	5	5
	12	5	5
	13	5	5
Productos de comparación			
10.	14	3	2
	14+15(0,5%)	4	3
	16	3	3
	18	3	1
	19	4	2
15.	20	3	2
	21	2	2

Ejemplo 16

Se aplican en seco a un granulado de poliamida 12 (viscosidad relativa = 1,9; 0,5% en m-cresol) los aditivos reseñados en la Tabla 7, en concentración de 1%, y se vuelven a granular las mezclas a 260°C en una extrusora monohelicoidal. De los granulados se producen en una máquina para fundición inyectada (de la firma Arburg), a 240°C varillas de tracción de 1 mm de espesor (Dimensión del estribo: 30 x 6 mm).

La prueba de la actividad de los aditivos añadidos a las probetas se efectúa por envejecimiento térmico a 160°C en un horno de circulación de aire. La degradación termooxidativa del material durante el envejecimiento térmico se sigue de dos maneras diferentes:

5.

a) medición periódica de la viscosidad relativa de una solución al 0,5% en m-cresol (Tabla 7, columnas 2 a 7);

10.

b) determinación periódica de la resistencia a la tracción y averiguación del tiempo hasta que la tensión de estiramiento desciende al 80% de su valor inicial (Tabla 7, columna 8).

Tabla 7

Estabilizador nº (Concentración: 1%)	a) Viscosidad relativa de la solución después de envejecimiento térmico a 160°C por						b) Días hasta el 80% de tensión residual de estiramiento
	0	3	5	7	9	12	
sin aditivo	1,95	1,5	-	-	-	-	0,5
1	1,90	1,84	1,80	1,76	1,72	1,66	20
4	1,95	1,84	1,77	1,74	1,70	1,65	18

Ejemplo 17

20.

Se aplican en seco a granulado desecado de poliamida 6 (viscosidad relativa = 2,9; 1% en ácido sulfúrico concentrado) los aditivos reseñados en la Tabla 8, en concentración de 0,5%, y se vuelven a granular las mezclas en una extrusora monohelicoidal, a 260°C. De los granulados se

25.

preparara luego, igualmente a 260°C, hojas de prensa de 0,3

mm y de estas hojas de prensa se recortan tiras de ensayo de 1 cm de anchura.

5. La prueba de la actividad de los aditivos añadidos a las probetas se efectúa mediante envejecimiento térmico a 165°C en un horno de circulación de aire. La degradación termooxidativa del material durante el envejecimiento térmico se sigue por medición periódica de la viscosidad relativa de una solución al 1% en ácido sulfúrico al 96% y averiguando el tiempo en que la viscosidad relativa desciende de 2,9 a un valor de 2,0. (Tabla 8).
- 10.

Tabla 8

Estabilizador Nº	Tiempo de envejecimiento térmico a 165°C para que la viscosidad relativa de la solución disminuya de 2,9 a 2,0 (en horas)
15. sin aditivo	5
1	50
Productos de comparación	
14	12
16	40
17	30
20. 19	40
21	20
25	12

Ejemplo 18

25. En un aparato sacudidor se mezclan intensamente durante 10 minutos 100 partes de polipropileno (índice de

fusión: 3,2 g/10 minutos, 230°C/2160 g) con 0,2 partes de uno de los aditivos reseñados en la Tabla 9 que sigue.

La mezcla resultante se amasa durante 10 minutos a 200°C en un plastógrafo Brabender y la masa así obtenida se prensa a continuación en una prensa para placas, a 260°C de temperatura de éstas, para formar placas de 1 mm de espesor, de las cuales se recortan tiras de 1 cm de anchura y 17 cm de longitud.

La prueba de la actividad de los aditivos añadidos a las tiras de ensayo se realiza mediante envejecimiento térmico en un horno de circulación de aire, a 135°C y 149°C, utilizando como comparación una tira de ensayo sin aditivos. De cada formulación se utilizan 3 tiras de ensayo. Como punto final se define la descomposición incipiente, fácilmente visible, de la tira de ensayo. Los resultados están expresados en días!

Tabla 9

Estabilizador Nº	Días hasta la descomposición incipiente	
	149°C	135°C
20. sin aditivo	1/2	1
1	8	52
9	15	98
Productos de comparación		
20	5	40
25. 17	2	10

Ejemplo 19

Las probetas que se han descrito en el Ejemplo 18 se sometieron además a ensayo de la estabilidad del color, y ello:

5.
  - a) Después de la incorporación (Tabla 10, columna 2);
  - b) Después de 500 horas de exposición en un aparato Xenotest de la firma Hanau (Tabla 10, columna 3);
  - c) Después de una semana de tratamiento en agua hirviente (Tabla 10, columna 4).

10. Para la Tabla 10 se empleó una escala cromática empírica en la que 5 significa ausencia de color, 4 significa una ligera decoloración apenas perceptible y 3, 2 y 1 significan decoloración sucesivamente más intensa.

Tabla 10

15. Estabilizador No	Calificación del color según la escala de 1 a 5		
	Después de la incorporación	Después de la exposición	una semana en agua hirviente
1	4	5	4
20. 9	4	5	4
Productos de comparación			
20	2	3	1
17	4	4	4

Ejemplo 20

25. En un aparato sacudidor se mezclan durante 10

minutos 100 partes de polipropileno (índice de fusión: 3,2 g/10 minutos, 230°C/2160 g) con 0,1 parte de uno de los aditivos reseñados en la Tabla 11 que sigue y 0,3 partes de tiodipropionato de dilaurilo.

5. La mezcla obtenida se amasa durante 10 minutos a 200°C en un plastógrafo Brabender y la masa resultante se comprime a continuación en una prensa para placas, a 260°C de temperatura de éstas, para formar placas de 1 mm de espesor, de las que se recortan tiras de 1 cm de anchura y 17 cm de longitud.

10. La prueba de la actividad de los aditivos añadidos a las tiras de ensayo, se efectúa mediante envejecimiento térmico en un horno de circulación de aire, a 135°C y 149°C, empleando como comparación una tira de ensayo que contiene únicamente 0,3 partes de tiodipropionato de dilaurilo. Para cada formulación se utilizan 3 tiras de ensayo. Como punto final se define la descomposición incipiente, fácilmente visible, de la tira de ensayo. Los resultados están expresados en días.

20. Tabla 11

Estabilizador Nº	Días hasta la descomposición incipiente	
	149°C	135°C
sin aditivo	5	11
1	20	95
9	28	115
Productos de comparación		
20	13	65
17	8	37

25.

Ejemplo 21

Se disuelven en frío 0,25 partes cada vez de los aditivos de la Tabla 12 en 100 partes de una solución al 25% de poliuretano (ESTANE 5707, de la firma Goodrich).

5. De estas soluciones se extienden sobre una placa de vidrio, con un aparato extensor de película, películas de unas 400 micras de espesor, las cuales, después de unos 10 minutos de secado en circulación de aire a 140°C, se secan formando películas de un espesor final de 100 micras.
10. Los estabilizadores se hallan por tanto en concentración de 1,0% en las películas. Muestras de estas películas se exponen sobre un fondo de cartón blanco en un aparato Xenotest, para determinar el amarillero incipiente, perceptible a la vista. Los resultados de la Tabla 12 están expresados en horas.
- 15.

Tabla 12

Estabilizador Nº	Tiempo de exposición en el aparato Xenotest hasta ama- rilleo claramente percepti- ble (en horas)	Observaciones	
20.	sin aditivo	100	
	1 (0,5%)	300	
	1	400	
	1 + 22	700	
Productos de comparación			
25.	14	250	
	14 + 22	500	
	15 + 22	300	

Tabla 12 (Continuación)

Estabilizador Nº	Tiempo de exposición en el aparato Xenotest hasta ama- rilleo claramente percepti- ble (en horas)	Observaciones
17	200	
17 + 22	400	
5. 19	150	
19 + 22	250	
24	200	intolerable
24 + 22	400	intolerable
16	150	intolerable
10. 16 + 22	250	intolerable
25 + 22	250	intolerable
22	200	

15. Como se desprende de la Tabla 12, el estabilizador conforme a este invento depara excelente protección del amarilleo para las películas de poliuretano, y ello tanto si se le aplica solo como si se le aplica con coaditivos.

Ejemplo 22

Protección del poliacrilonitrilo (PAN) contra el amarilleo

20. A 70°C, se disuelven durante 4 horas 0,5 partes del Estabilizador 1 junto con 25 partes de PAN en 75 partes de dimetilformamida (DMF). En la comparación visual, la solución estabilizada muestra ya un color manifiestamente más claro que la solución sin aditivo. De esta solución  
25. se extienden sobre una placa de vidrio películas de unas

500 micras y se secan éstas a 125°C en 10 minutos.

Las películas desecadas se evalúan igualmente sobre fondo blanco, para determinar su grado de amarilleo.

Tabla 13

	Decoloración
5. Color de comparación sin aditivo 0,5% del Estabilizador 1	amarilla blanca con visos amarillo muy debil

10. Se obtienen los mismos resultados si en lugar de dimetilformamida se emplean otros disolventes, como, por ejemplo, mezcla de carbonato de etileno y agua (80 : 20).

Ejemplo 23

Estabilización de resina ABS

15. Se esparce sobre resina ABS no estabilizada 0,3% del Estabilizador 1 y se granula la mezcla a 240°C en una extrusora monohelicoidal. Para comparación, se prepara de la misma manera un granulado sin adición de Estabilizador 1. Los granulados se extruyen de la manera ordinaria en una máquina de fundición inyectada, a 250°C, para formar plaquitas. Las placas se envejecen en horno de circulación de aire, a 80°C y durante 10 días, y luego se juzga el comportamiento cromático.
- 20.

Tabla 14

	Color de las placas		
	Estado en el momento del suministro	Después de 10 días a 80°C	
	sin estabilizador	beige amarillento	amarillo pardusco
5.	0,3% de Estabilizador 1	beige claro	beige claro

Con la adición de 0,3% de Estabilizador 1 se mejora el color de la resina ABS en el estado de suministro y se evita la decoloración durante el envejecimiento en el horno.

10.

Ejemplo 24

Estabilización contra la degradación del polipropileno durante la elaboración

Se mezclan homogéneamente los estabilizadores de la Tabla 15 que sigue, en las concentraciones allí indicadas, con polipropileno en polvo ("Propathene HF20", de la firma ICI) y se granulan consecutivamente las mezclas 5 veces en una extrusora monohelicoidal, a 260°C de temperatura máxima y con 100 revoluciones por minuto. Después de cada una de las extrusiones primera, tercera y quinta se mide el índice de fusión (MI) del material (2160 g de carga a 230°C; g/10 minutos). La degradación del polímero se exterioriza en una rápida subida del índice de fusión.

15.

20.

Tabla 15

Estabilizador Nº (Concentración)	MI/2160 g a 230°C, en g/10 minutos				
	Estado en el su- ministro	Primera ex- trusión	Tercera, extrusión	Quinta ex- trusión	
5.	sin estabiliza- dor	2,50	5,30	27,2	38,5
	1 (0,1%)	2,50	3,16	4,80	6,55
	1 (0,05%)	2,50	3,95	6,34	9,40
	14(0,05%) + 1(0,05%)	2,50	3,58	4,90	6,94
	24(0,05%) } + 1(0,05%)	2,50	2,50	4,64	7,05
	16(0,05%) } + 1(0,05%)	2,50	2,50	4,36	6,46
10.	19(0,05%) } + 1(0,05%)	2,50	2,92	4,96	7,54
	25(0,05%) } + 1(0,05%)	2,50	4,11	5,22	8,25
Productos de comparación					
15.	14 (0,1%)	2,50	4,10	7,37	10,7
	24 (0,1%)	2,50	4,44	8,26	13,40
	16 (0,1%)	2,50	3,87	6,82	10,4
	19 (0,1%)	2,50	4,26	8,10	12,76
	25 (0,1%)	2,50	5,95	8,10	10,45

20. Como se desprende de los índices de la Tabla 15, el Estabilizador 1 conforme a este invento mejora la estabilidad del polímero durante la elaboración, tanto por sí solo como en combinación con antioxidantes fenólicos corrientes.

Además de mantener la constancia del índice de fusión, el Estabilizador 1 producto, después de extrusión repetida, una manifiesta mejora del color en comparación con el material no estabilizado.

5.

### Ejemplo 25

#### Estabilización de EPDM

##### a) Preparación de las probetas

10. En el plastógrafo Brabender, provisto de amasadora de rodillo tipo 50 EC, se homogeneizan durante 10 minutos, a 150°C y con 60 revoluciones por minuto, 100 partes de caucho de etileno-propileno no estabilizado, con 0,1 parte cada vez de los estabilizadores que se indican en la Tabla 16. Las mezclas así estabilizadas se comprimen en una prensa para placas, a 120°C y durante 5 minutos, para formar placas de 1 mm de espesor. La placa de caucho no estabilizado que se utiliza para comparación se prepara de la misma manera.

15.

##### b) Comprobación

20. Como criterio de la acción protectora de los estabilizadores incorporados se toma el contenido de gel comprobable después de almacenamiento al aire a temperaturas elevadas. Para ello, las muestras de ensayo obtenidas antes se mantienen sobre soportes de aluminio en un gorno de circulación de aire, a 100°C, y se investiga al cabo de 5 y de 10 días su contenido de gel, procediendo de la manera siguiente:

25.

Se recorta en trozos de 3 x 3 x 1 mm, aproximadamente, alrededor de 1 g de las muestras y se disuelven los trozos en 100 cc de n-hexano durante una noche y a la tem-

- peratura del ambiente. Se filtran estas soluciones por lana de vidrio, se lavan por 3 veces con 100 cc de n-hexano las partículas de gel retenidas por la lana de vidrio, se concentran hasta sequedad las soluciones filtradas y se seca hasta peso constante. El contenido de gel de una muestra se obtiene luego mediante el cálculo siguiente:

$$\text{Contenido de gel en \%} = \frac{E - A}{E} \cdot 100$$

En esta fórmula significan:

- E = Peso total de la muestra investigada  
 A = Peso de la porción disuelta de la muestra investigada.

En la tabla 16 que sigue se resumen los resultados de la determinación del gel después de envejecimiento en el horno.

15.

Tabla 16

Estabilizador Nº	Contenido de gel en %, después de envejecimiento a 100°C en el aire			
	5 Días	10 Días	15 Días	20 Días
sin estabilizador	2	84	83	81
1	0	0	1	1
11	0	1	1	2
Productos de comparación				
15	4	65	85	85
23	5	85	84	80
24	0	3	10	15

25.

Ejemplo 26

Estabilización de poliestireno re-  
sistente al impacto

- Se mezclan en seco en un aparato mezclador 100 partes de poliestireno resistente al impacto (que contiene alrededor de 8 partes de polibutadieno) con 0,1 parte cada vez de los estabilizadores indicados en la Tabla 17, y a continuación se homogeneizan estas mezclas a 220°C y durante 30 minutos en un plastógrafo Brabender (amasadora de rodillos 50 EC). Con el material obtenido se prensan a 220°C placas de 1 mm y se determina visualmente la decoloración que se ha producido a causa del tratamiento en el plastógrafo Brabender. Con fines de comparación se somete al mismo tratamiento polímero no estabilizado. Los resultados se compendian en la Tabla 17 que sigue.
- 5.
- 10.
- 15.

Tabla 17

Estabilizador Nº	Color, después de tratamiento en el plastógrafo Brabender, 30 minutos/220°C
sin estabilizador	amarillo pardusco, opaco
1	blanco, opaco (no hay alteración del color en comparación con una muestra no tratada en el Brabender)

20.

Ejemplo 27

Estabilización de poliestireno

- Se mezclan en seco en una mezcladora 100 partes cada vez de granulado de poliestireno, de transparencia, de vidrio, con los aditivos siguientes:
- 25.

- 5.
- |             |   |
|-------------|---|
| Mezcla I:   | ningún aditivo  |
| Mezcla II:  | 0,25 partes de Estabilizador nº 22 (antiactínico)                     |
| Mezcla III: | 0,25 partes de Estabilizador nº 1                                     |
| Mezcla IV:  | 0,15 partes de Estabilizador nº 22<br>0,1 parte de Estabilizador nº 1 |

10. Se granulan estas mezclas en una extrusora y a continuación en una máquina para fundición inyectada, se extruyen a 280°C, placas de unos 1,5 mm de espesor.

15. Las placas obtenidas se someten a exposición durante 1500 horas en un aparato Xenotest (tipo 150) y se determina el amarilleo que así aparece, a base del factor de amarilleo VF, de la manera siguiente:

$$VF = \frac{\Delta^{T_{420}} - \Delta^{T_{680}}}{T_{560}} \cdot 100$$

En esta fórmula significan:

20.  $\Delta^T$  las pérdidas de transmisión que se presentan a causa de la exposición, medidas en las longitudes de onda de 420 y respectivamente 680 milimicras; y
25.  $T_{560}$  el índice de transmisión porcentual de una muestra no sometida a exposición medido en la longitud de onda de 560 milimicras.

Los factores de amarilleo calculados a partir de las mediciones de transmisión de las muestras expuestas están compendiados en la tabla 18 que sigue.

Tabla 18

Mezcla Nº	Factor de amarilleo después de 1500 horas en el Xenotest 150
I	20,6
II	3,3
5. III	12,4
IV	1,7

Los resultados demuestran que la substitución parcial del agente antiactínico (Estabilizador nº 22) por el Estabilizador nº 1 aporta mejor protección contra el amarilleo que cualquiera de los componentes individuales.

Ejemplo 28

Estabilización contra la reticulación del polietileno de presión baja y peso molecular alto durante la elaboración

15. Se mezclan homogéneamente 0,05% de Estabilizador 1 con el polvo de polietileno (de peso molecular 250.000 aproximadamente) y se granula en una extrusora monohelicoidal, a 200°C de temperatura máxima y con 100 revoluciones por minuto. Para comparar, se prepara de la misma manera un granulado sin adición de estabilizador 1. En 20. el material de partida y en el granulado de la extrusora se determina el índice de fusión (MI).

25. El deterioro oxidativo del material polimérico por el recargo térmico durante la extrusión produce una reticulación del polímero y se manifiesta por viscosidad

muy elevada de la fusión polimérica y en consecuencia índice de fusión muy disminuído. (Tabla 19).

Tabla 19

5.	MI (10 kg a 230°C), g/10 minutos	
	Estado en el suministro	Después de extrusión.
	sin estabilizador	0,5
	0,05% de Estabilizador 1	0,1
		0,5

Además de mantener constante el índice de fusión, el Estabilizador 1 aporta después de la granulación una mejora manifiesta del color en comparación con el material no estabilizado.

Ejemplo 29

Estabilización de polietileno de peso molecular muy alto contra la reticulación durante los esfuerzos termo-mecánicos

Se mezclan en seco 0,3 partes del Estabilizador nº 1 con 100 partes de polietileno de peso molecular alto (peso molecular 1 000 000 más o menos) y a continuación se amasa en un plastógrafo Brabender a 240°C y con 40 revoluciones por minuto durante un total de 7 minutos. La mezcla así tratada se prensa, formando una placa, y se investiga el contenido de gel de ésta. Para ello, el material, en forma de virutas finas, se extrae durante 10 horas con xileno y se determina el residuo que queda después de la extracción, el cual representa la porción de gel reticulada

insoluble. Para comparación, se trata de la misma manera una mezcla sin estabilizador. Los resultados están resumidos en la Tabla 20 que sigue.

Tabla 20

5.	Estabilizador Nº	Contenido de gel después del tratamiento en el Brabender, 7 minutos/240°C, 40 revoluciones/minuto. %
	sin adición y sin amasamiento	0
	sin adición, con amasamiento	44
10.	con 0,3% de Estabilizador 1 y amasamiento	0
	con 0,3% de Estabilizador 14 y amasamiento	8

Ejemplo 30

15. Estabilización de cloruro de polivinilo

Se mezclan durante 5 minutos a 165°C, en una candelaria de laboratorio, 70 partes en peso de cloruro de polivinilo preparado por el procedimiento de suspensión (Solvic 239) con 30 partes en peso de ftalato de dioctilo, 0,44 partes en peso de laurato de cadmio, 0,66 partes en peso de laurato de bario y 0,3 partes en peso de un coestabilizador. Las hojas obtenidas de este modo se someten a una prueba térmica en un horno mantenido a la temperatura constante de 180°C, tomando de ellas muestras en interva-

20.

los de 15 minutos y determinando el grado de descomposición. En calidad de coestabilizador se utiliza el Estabilizador 1 o bisfenol A. La Tabla 21 que sigue contiene el grado de descomposición reconocible visualmente en el caso del Estabilizador según este invento y en el caso del Estabilizador de comparación bisfenol A:

5.

Tabla 21

Coestabilizador	Hoja laminada	15'	30'	45'	60'	75'	90'	105'	120'	135'
Estabilizador 1	incolora	incolora	incolora	incolora	incolora	débilmente amarilla	débilmente amarilla	débilmente amarilla	parda amarillenta	negra
Bisfenol A	incolora	incolora	incolora	débilmente amarilla	débilmente amarilla	débilmente amarilla	parda amarillenta	negra		

Como se desprende de la tabla, con el estabilizador según este invento se consigue una acción termóestabilizante mucho mayor que con un Estabilizador de los corrientes en el comercio.

15.

Ejemplo 31

Estabilización de tereftalato de polietileno

En una autoclave de agitación se transesterifican 235 partes de tereftalato de dimetilo, en presencia de 0,04 partes de acetato de cinc y 0,06 partes de trióxido de antimonio, con 170 partes de etilenglicol, a temperatura de 150 a 210°C y destilando por medio de una columna

20.

5. apropiada el metanol que se va desprendiendo. Para la policondensación consecutiva, se calienta gradualmente el producto de la transesterificación, agitando y a 285°C, al mismo tiempo que se reduce paulatinamente la presión hasta 0,5 Torr, y se mantienen estas condiciones por 5 horas. De esta manera resulta un poliéster con viscosidad relativa de 1,65 (1% en m-cresol, 25°C) y color propio amarillento.

10. Si se repite el procedimiento descrito antes pero añadiendo 0,26 partes del Estabilizador 1 (disuelto en etilenglicol) hacia la mitad más o menos del tiempo de policondensación, se obtiene, una vez transcurrido el tiempo acostumbrado de reacción, un poliéster con 1,60 de viscosidad relativa, pero cuyo color propio es notablemente más claro que el de la muestra de comparación que no lleva aditivo.

15. Lo mismo cabe decir de los filamentos hilados a partir de ambas muestras de poliéster.

### Ejemplo 32

#### Protección del tereftalato de dimetilo contra el amarilleo

20. En un tubo de vidrio se mantiene bajo nitrógeno, durante 20 horas y a 200°C, el tereftalato de dimetilo con los aditivos indicados en la Tabla 22, en concentración de 0,01%. Los amarilleos que aparecen con este tratamiento se enjuician de acuerdo con una escala cromática empírica, en la cual 5 significa ausencia de color, 4 significa un amarilleo ligero apenas perceptible, y 3, 2 y 1 significan coloración amarilla cada vez más intensa.

25.

Tabla 22

Aditivos	Nota de amarilleo
sin aditivo	1
fosfito de tris-nonilfenilo	2
5. éster dietílico de ácido 4-hidroxi-3,5-di-terciobutilbencil-fosfórico	3-4
Estabilizador 1	5

Ejemplo 33

10. En un aparato sacudidor se mezcla intensamente durante 10 minutos 100 partes de polipropileno (índice de fusión, 20 g/10 minutos; 230°C/21.60 g) con 0,2 partes del Estabilizador nº 24 y 0,5 partes del Estabilizador nº 8.

15. La mezcla resultante se amasa en un plastógrafo Brabender, a 200°C y durante 10 minutos, y la masa así obtenida se comprime a continuación en una prensa así obtenida se comprime a continuación en una prensa de precisión, a 260°C de temperatura de las placas, para formar hojas de 0,1 mm de espesor, las cuales se mantienen luego en un

20. horno durante 1 hora, a 150°C exactamente, y a continuación se templan en agua corriente (temperatura, unos 13°C). De las hojas así obtenidas se recortan probetas de 44 x 60 mm.

25. La prueba del Estabilizador nº 8 para averiguar su eficacia contra las influencias nocivas de la exposición del polímero se realiza en un aparato de exposición del tipo "Xenotest 150", de la firma Hanau, utilizando como comparación una hoja que contiene únicamente el Es-

5. estabilizador nº 24. Para determinar el punto final, se recortan de las hojas expuestas varillas de tracción en forma de palanqueta, de 40 mm de longitud, cuyo alargamiento se comprueba periódicamente. Se alcanza el punto final tan pronto como el alargamiento residual desciende hasta el 50% del valor inicial.

Tabla 23

Estabilizador Nº	Horas hasta el 50% de alargamiento residual
24 (0,2 %)	800
10. 24 (0,2 %) + 8 (0,5 %)	2070

15. Los resultados demuestran que la adición de 0,5% del Estabilizador nº 8 produce una resistencia del polipropileno a la luz que corresponde aproximadamente a 2,6 veces el índice de una muestra no estabilizada.

Ejemplo 34

20. Se mezclan intensamente durante 10 minutos, en un aparato sacudidor, 100 partes del polvo de policarbonato ("Lexan 145-111", de la firma General Electric, que previamente se ha secado a 120°C en un horno de vacío durante 12 horas) con 0,1 parte del Estabilizador nº 1.

25. La mezcla obtenida se extruye en una extrusora monohelicoidal de laboratorio ("Million"), a 290°C de temperatura de la boquilla y con 110 revoluciones por minuto, y a continuación se granula. El granulado necesario para los fines de comparación, sin adición de estabilizador nº 1, se prepara de manera análoga. Antes de la elaboración

posterior, el granulado se seca en un horno de vacío a 120°C durante 12 horas.

- La prueba de la eficacia del Estabilizador añadido nº 1 contra el amarilleo del material en carga térmica extrema se efectúa en una máquina de laboratorio para fundición inyectada, a 315°C. El amarilleo se juzga de acuerdo con la escala Hunter (Wyszecki-Stiles, Colour Science, John Wiley, Nueva York, página 460), en las plaquitas de expresión resultante, después de tiempos crecientes de permanencia en el cilindro de inyección. El amarilleo está representado por los índices decrecientes de la escala de Hunter. (Tabla 24).

Tabla 24

15. Estabilizador Nº	Índices de Hunter después de los tiempos de permanencia en el cilindro que se indican					
	2 minutos	5 minutos	10 minutos	15 minutos	20 minutos	25 minutos
sin estabilizador	64	59	48	41	35	34
1 (0,1%)	81	81	80	82	80	80

20. Los resultados demuestran que el Estabilizador nº 1 suprime prácticamente por completo la tendencia al amarilleo del policarbonato a las altas temperaturas que son necesarias para la elaboración.

Ejemplo 35

25. Estabilización de copolímeros de estireno-butadieno  
(SBR)

a) Preparación de las probetas

5. En el plastógrafo Brabender se homogeneizan a 150°C y con 60 revoluciones por minuto, durante 10 minutos, 100 partes de un caucho de estireno-butadieno no estabilizado (emulsión SBR "Synpol 1500", de la Texas U.S. Chem. Corp. empleando cada vez 0,125 partes de uno de los estabilizadores indicados en la Tabla 25. Las mezclas así estabilizadas se comprimen en una prensa para placas, a 120°C y durante 5 minutos, para formar placas de 1 mm de espesor. La placa de caucho no estabilizada que sirve de comparación se prepara de la misma manera.

b) Comprobación

15. Como criterio de la acción protectora de los estabilizadores incorporados se utiliza el contenido de gel comprobado después de almacenamiento al aire a temperaturas elevadas. Para ello se mantienen sobre soportes de aluminio, en un horno de circulación de aire a 100°C, las muestras obtenidas y periódicamente (cada 10 horas aproximadamente) se investiga su contenido de gel, el cual se determina de la manera siguiente:

20. Se corta en trozos de 3 x 3 x 1 mm aproximadamente alrededor de 1 g de las muestras y se disuelve en 100 cc de n-hexano a la temperatura del ambiente, durante una noche. Se filtran estas soluciones por lana de vidrio, se lavan 3 veces con 20 cc de n-hexano las partículas de gel retenidas por la lana de vidrio, se concentran hasta sequedad las soluciones filtradas y se las seca hasta peso constante. El contenido de gel de una muestra se obtiene por medio del cálculo siguiente:

$$\text{Contenido de gel en \%} = \frac{E - A}{E} \cdot 100$$

En esta fórmula significan:

E = peso total de la muestra examinada

A = peso de la porción disuelta de la muestra examinada.

5.

Se define por punto final el tiempo después del cual aparece un ascenso repentino del contenido de gel después de un período de inducción característico para el aditivo investigado. (Tabla 25).

10.

Tabla 25

Estabilizador Nº (0,125%)	Período de inducción hasta la aparición repentina de un gran contenido de gel
sin estabilizador	5 horas
1	40 horas
2	35 horas
24	20 horas

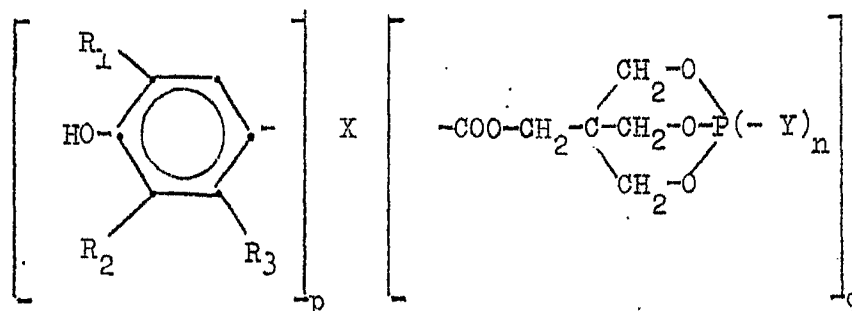
15.

N O T A

Se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 5846/71 del 22.4.71, 16044/71 del 3.11.71 y 3311/72 del 7.3.72.

20.

1. Procedimiento para la estabilización de material orgánico, caracterizado por incorporarse un compuesto de la fórmula general I



5.

(I)

en la que

- X significa el radioal de un alcano con 1 a 19 átomos de carbono en el que de átomos de carbono iguales no parten más de tres enlaces hacia los grupos carboxílicos y fenólicos, de un aralcano, alqueno, oxaalcano o tialcano con 2 a 19 átomos de carbono en cada caso en el que de átomos de carbono iguales no parten más de tres enlaces hacia los grupos carboxílicos y fenólicos, o el enlace directo.

10.

$R_1$  y  $R_2$  independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, cicloalquilo con 6 a 8 átomos de carbono o aralquilo con 7 a 9 átomos de carbono;

15.

$R_3$  significa hidrógeno o metilo;

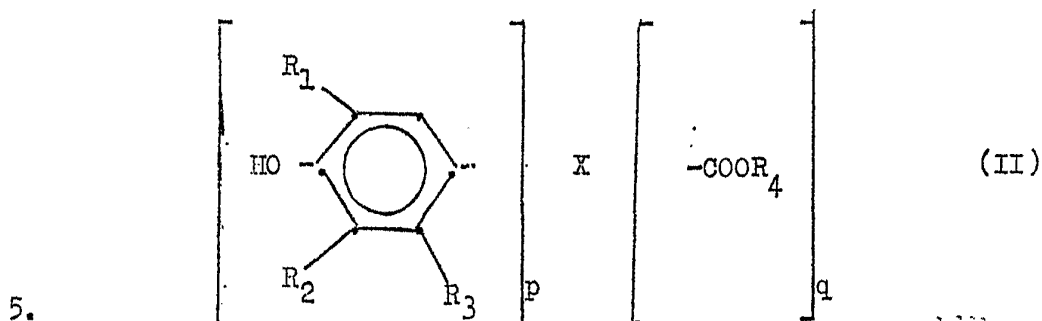
Y significa oxígeno o azufre;

p y q independientemente uno de otro, significan 1 ó 2;

n significa 0 ó 1,

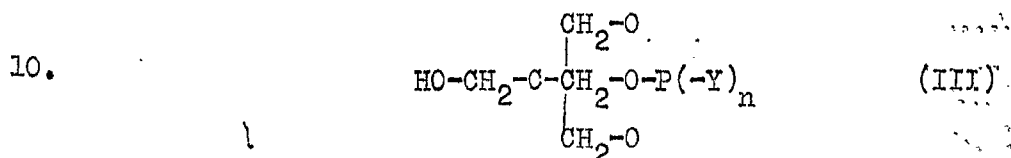
20.

formado haciendo reaccionar, 1 mol de un compuesto de la fórmula general II



en la que

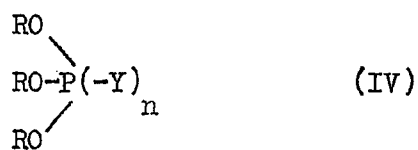
R<sub>4</sub> significa un grupo alquílico inferior con 1 ó 2 moles de un compuesto de la fórmula III



en presencia de cantidades catalíticas de un catalizador básico;

o bien

15. haciendo reaccionar 1 mol de un fosfito de la fórmula IV



en la que

20. R significa alquilo o arilo, con 1 mol de pentaeritrita y con 1/2 o 1 mol de un compuesto de la fórmula II, en cualquier orden de sucesión o simultáneamente, en presencia de un catalizador básico.

25. 2. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado por incorporarse un compuesto de la fórmula I, en que

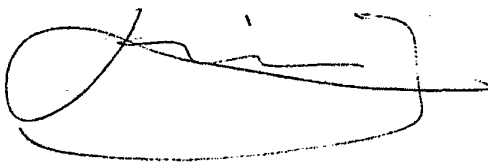
- X significa el radical dá un alcano con 1 a 19 átomos de carbono en el que de átomos de carbono iguales no parten más de tres enlaces hacia los grupos carboxílicos y fenólicos, de un alqueno, oxaalcano o tiaalcano con 2 a 19 átomos de carbonos en cada caso en el que de átomos de carbono iguales no parten más de tres enlaces hacia los grupos carboxílicos y fenólicos, o el enlace directo;
- 5.
10.  $R_1$  significa alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, cicloalquilo con 6 a 8 átomos de carbono o aralquilo con 7 a 9 átomos de carbono;
- $R_2$  significa hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, cicloalquilo con 6 a 8 átomos de carbono o araquilo con 7 a 9 átomos de carbono;
15.  $R_3$  significa hidrógeno;
- Y significa oxígeno o azufre;
- p y q independientemente uno de otro, significan 1 ó 2;
20. y
- $n$  significa 0 ó 1.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que el material orgánico es un polímero:
4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que el polímero es una poliamida.
25. 5. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que el polímero es una poliolefina.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado en que la poliolefina es polipropileno.

7. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado en que la poliolefina es poliéstireno.
8. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado en que la poliolefina es un terpolímero de etileno, propileno y un dieno.
9. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que el polímero es poliacrilonitrilo.
10. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que el polímero es un copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno.
11. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que el polímero es un polímero vinílico halogenado.
12. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que el polímero es un poliéster.
13. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que el polímero es un poliuretano.
14. Procedimiento para la estabilización de material orgánico.
20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 67 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 21 abril 1972

p.a.

JAIMÉ IBARRA



Firmado: LUIS REY PADILLA