

CASE 3-8240/4

CO8F

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

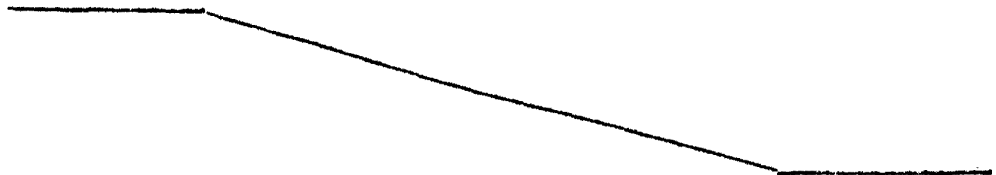
por "PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION DE POLIMEROS
SINTETICOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG,
residente en BASILEA (Suiza).

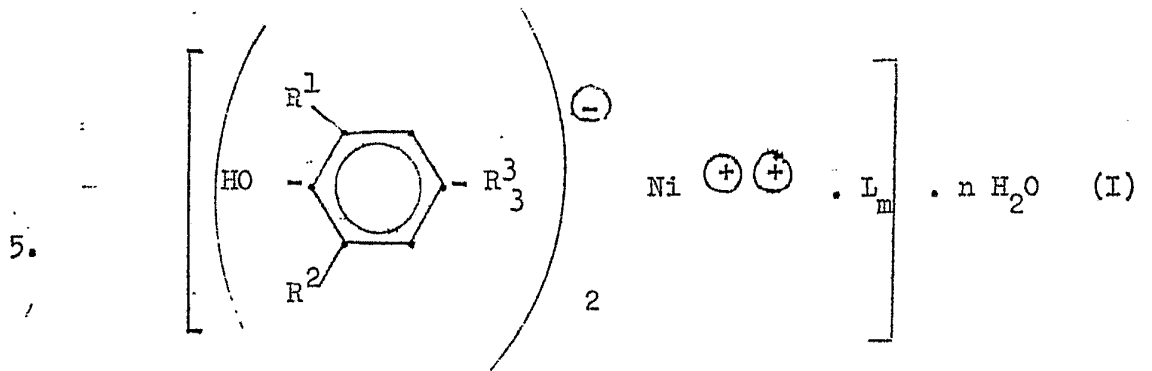
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Objeto de este invento son nuevos complejos de níquel de ácidos hidroxibenzoicos, su preparación, su empleo como estabilizadores actínicos y/o como receptores de colorantes para los substratos poliméricos, lo mismo que, como artículo industrial, los polímeros que contengan los compuestos reivindicados.
- 5.

Los nuevos compuestos tienen la fórmula I:





en la que

10. R^1 significa hidrógeno o alquilo con 1 a 5 átomos de carbono; de los substituyentes

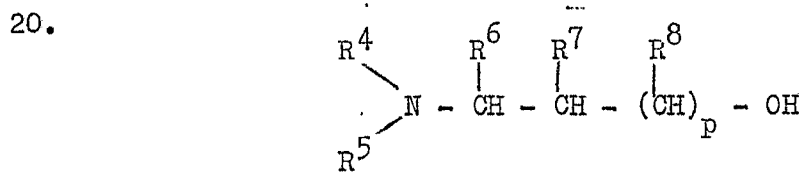
R^2 y R^3 , uno significa un radical alquílico con 3 a 8 átomos de carbono y el otro significa $-\text{COO}^{(-)}$;

15. \underline{m} significa un número por valor de 1 a 2;

\underline{n} significa un número por valor de 0 a 2; y

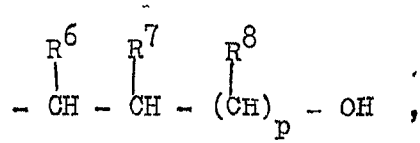
L significa un ligando

a) de la fórmula

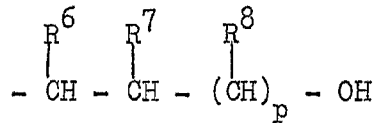


donde

25. R^4 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 5 a 10 átomos de carbono, arilo con 6 a 10 átomos de carbono o un radical de la fórmula



5. R⁵ significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o el radical de la fórmula



o bien

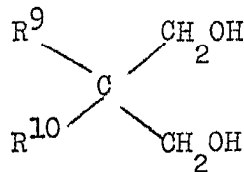
10. R⁴ y R⁵, junto con el átomo de nitrógeno, significan el radical de un heterociclo saturado, pentagonal o hexagonal, de la serie pirrolidínica, piperidínica, piperacínica o morfolínica;

15. R⁶, R⁷ y R⁸ significan hidrógeno o uno de ellos significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono; y p significa 0 ó 1;

o bien

b) de la fórmula

20.



donde

25. R⁹ significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, -OH, -NH₂, -CH₂OCH₂C(CH₂OH)₃ o -CH₂-OH; y

R¹⁰ significa hidrógeno, -CH₂OH o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono;

o bien

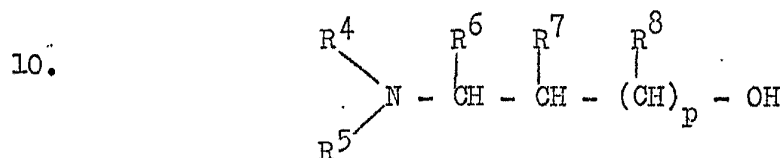
R^2 y R^3 , uno significa un radical alquílico con 3 ó 4 átomos de carbono y el otro significa $-COO^-$;

m significa un número por valor de 1 a 2, y en especial de 1 a 1,5;

5. n significa un número por valor de 0 a 2, y en especial de 0,3 a 0,8; y

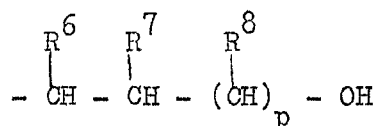
L significa un ligando

a) de la fórmula

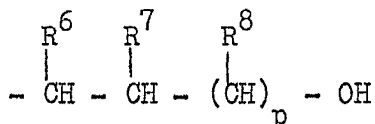


donde

15. R^4 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, ciclohexilo, fenilo o un radical de la fórmula



20. R^5 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 (y en particular 1 ó 2) átomos de carbono o un radical de la fórmula



25.

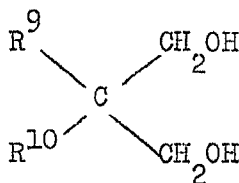
o bien

R^4 y R^5 , junto con el átomo de nitrógeno, significan el radical de un heterociclo saturado, pentagonal o hexagonal, de la serie pirrolidínica, piperidínica, piperacínica o morfolínica;

R^6 , R^7 y R^8 significan hidrógeno o uno de ellos significa metilo; y

p significa 0 ó 1;
o bien

5. b) de la fórmula



10.

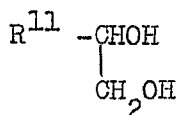
donde

R^9 significa hidrógeno, metilo, $-OH$, NH_2 o $-CH_2OH$; y

R^{10} significa hidrógeno, $-CH_2OH$ o metilo;
o bien

15.

c) de la fórmula



20.

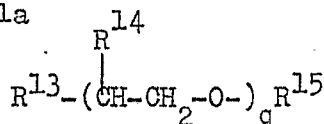
donde

R^{11} significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o $-CH_2OR^{12}$; y

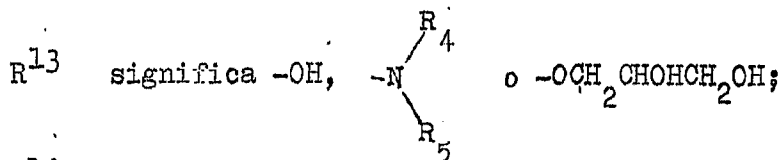
R^{12} significa hidrógeno, alquilo con 1 a 12 (y en particular 8 a 12) átomos de carbono o fenilo;

25.

d) de la fórmula



donde

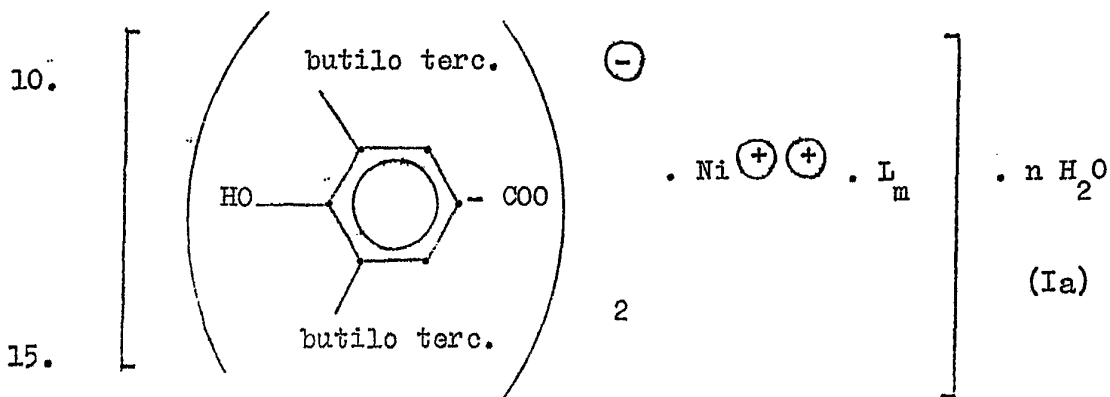


R^{14} significa hidrógeno o metilo;

5. R^{15} significa hidrógeno o metilo; y

q representa 2 ó 3.

Se prefieren especialmente los compuestos de la fórmula Ia



en la que

\underline{m} significa un número por valor de 1 a 2;

\underline{n} significa un número por valor de 0 a 2;

y

20.

L tiene la misma definición que en los compuestos preferidos de a) (con $p = a$ 0) o b), c) o d).

Se ha descubierto, sorprendentemente, que

25.

los compuestos de la fórmula I, tanto individualmente como en mezclas, constituyen buenos estabilizadores para los polímeros contra la degradación inducida por la luz y buenos receptores cromáticos para los colorantes quelatizables.

Se conocía ya la estabilización de las poliolefinas con benzoatos de níquel simples. Respecto a estas

sales, los nuevos complejos de níquel tienen, sorprendentemente, mucho mejor termoestabilidad. En consecuencia, se los puede utilizar a temperatura notablemente más alta sin que las poliolefinas se colorean como ocurre con los benzoatos de níquel, ya conocidos. Se sabe también que las poliolefinas pueden estabilizarse por medio de complejos de tio-bis-fenol/níquel/alcanolamina. Respecto a estos compuestos, los nuevos complejos de níquel presentan mucho mejor acción antiactínica.

5. $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{14}$ y R^{15} pueden ser grupos alquílicos conformes a la definición que se ha hecho.

10. Dentro de los límites establecidos por la fórmula I, puede tratarse en tal caso de metilo, etilo, propilo normal, isopropilo, butilo normal, butilo secundario, butilo terciario, amilo normal, amilo terciario, hexilo normal, octilo normal, decilo normal, dodecilo normal, tetradecilo normal, hexadecilo normal u octadecilo normal.

15. R^4 y R^5 , junto con el átomo de nitrógeno, pueden constituir el radical de un heterociclo

- de la serie pirrolidínica; como, por ejemplo, pirrolidina o 3-pirrolidinol;
- de la serie piperidínica, como, por ejemplo, piperidina, 2,6-dimetil-piperidina, 4-hidroxipiperidina o 4-metilpiperidina;
- de la serie piperacínica; como, por ejemplo, N-metilpiperacina, piperacina o N-2-hidroxietil-piperacina;
- o de la serie morfolínica; como, por ejemplo, morfolina, 2,5-dimetil-morfolina y 3,5-dimetil-morfolina.

20.

25.

- Mediante los compuestos de la fórmula I se protegen contra la degradación los polímeros, y preferentemente los polímeros alfa-olefínicos, como el polipropileno, el polietileno (eventualmente, reticulado), el poliisobutileno, el polimetilbuteno-1, el polimetilbuteno-1, el polimetilpenteno-1, el polibuteno-1, el poliisopreno y el polibutadieno; y además el poliestireno y sus copolimerizados, como, por ejemplo, los copolímeros de poliacrilonitrilo/estireno o los copolímeros de poliacrilonitrilo/estireno o los copolímeros de poliacrilonitrilo/butadieno/estireno; los copolímeros de los monómeros que constituyen la base de dichos homopolímeros, como los copolímeros de etileno/propileno y los copolímeros de propileno/buteno-1, lo mismo que los terpolímeros de etileno y propileno con un dieno, como, por ejemplo, hexadieno, dicitoclopentadieno o etilidén-norborneno; las mezclas de los homopolímeros citados antes, como, por ejemplo, mezclas de polipropileno y polietileno, de polipropileno y polibuteno-1 o de polipropileno y poliisobutileno. Se da preferencia al polipropileno y a sus mezclas y a los copolímeros que contienen unidades propilénicas.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Los compuestos de la fórmula I se incorporan a los substratos en concentración de 0,01 a 5 % en peso, calculado respecto al material que se ha de estabilizar.
25. De preferencia se incorpora de 0,05 a 1,5 % en peso, y con especial preferencia de 0,1 a 0,8 % en peso, de los compuestos respecto al material que se ha de estabilizar.

La incorporación puede realizarse después de la polimerización; por ejemplo, mezclando a la fusión

uno a lo menos de los compuestos de la fórmula I y eventualmente otros aditivos, por los métodos corrientes en la técnica, antes del moldeo o durante él, o también aplicando al polímero los compuestos disueltos o dispersos, eventualmente con evaporación ulterior del disolvente.

5.

Los compuestos de la fórmula I pueden incorporarse también en forma de una masterbatch que contenga el estabilizador de níquel (por ejemplo, en concentración de 2,5 a 25 % en peso) al polímero que se haya de estabilizar.

10.

En el caso del polietileno reticulado, los compuestos se añaden antes de la reticulación. Como otros aditivos junto con los cuales pueden incorporarse los estabilizadores utilizables según este invento cabe citar:

15. 1. Antioxidantes de la serie amino- e hidroxí-arílica.

En el caso de estos últimos, merecen mención los compuestos fonólicos estéricamente impedidos, por ejemplo:

- el 2,2'-tio-bis-(4-metil-6-tercibutil-fenol)
- 20. el 4,4'-tio-bis-(3-metil-6-tercibutil-fenol)
- el 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-tercibutil-fenol)
- el 2,2'-metilen-bis-(4-etil-6-tercibutil-fenol)
- el 4,4'-metilen-bis-(2-metil-6-tercibutil-fenol)
- el 4,4'-butiliden-bis-(3-metil-6-tercibutil-fenol)
- 25. el 2,2'-metilen-bis-[4-metil-6-(alfa-metilciclohexil)-fenol]
- el 2,6-di-(2-hidroxi-3-tercibutil-5-metilbencil)-4-metil-fenol
- el 2,6-di-tercibutil-4-metilfenol

- el 1,1,3-tris-2-metil-(4-hidroxi-5-tercibutil-fenil)-
butano
- el 1,3,5-trimetil-2,4,6-tri-(3,5-di-tercibutil-4-
hidroxi-bencil)-benceno
5. los ésteres del ácido beta-4-hidroxi-3,5-di-tercibutil-
fenil-propiónico con alcoholes monovalentes o
polivalentes (como metanol, etanol, octadecanol,
hexandiol, nonandiol, tiodietilenglicol, trimetilol-
etano o pentaeritrita)
10. la 2,4-bis-octilmercapto-6-(4-hidroxi-3,5-di-tercibu-
tilanilino)-s-triacina
- la 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-6-
octilmercapto-s-triacina
- el 1,1-bis-(4-hidroxi-2-metil)-5-tercibutil-fenil)-
3-dodecil-mercaptobutano
15. los ésteres (como el éster dimetílico, el dietílico
o el dioctadecílico) del ácido 4-hidroxi-3,5-
di-tercibutilbencil-fosfónico
- el éster dioctadecílico de ácido (3-metil-4-hidroxi-
5-tercibutilbencil)-malónico
20. el éster octadecílico del ácido S-(3,5-dimetil-4-
hidroxifenil)-tioglicólico y
- los ésteres (como el éster didodecílico, el éster
dioctadecílico y el éster 2-dodecil-mercaptoetílico)
25. del ácido bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-
malónico.

Entre los derivados aminoarílicos cabe señalar
los derivados de anilina y naftilamina, lo mismo que sus
derivados heterocíclicos; por ejemplo:

- la fenil-1-naftilamina
la fenil-2-naftilamina
la N,N'-difenil-p-fenilendiamina
la N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina
5. 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 di-octiliminodibencilo y
la 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada,
10. en cuyo caso, sin embargo, en el empleo combinado del compuesto de la fórmula I con los compuestos amínicos citados antes, a causa de la tendencia de estos últimos a la decoloración, el polímero estabilizado no tiene ya tan buenas propiedades de color.
15. 2. Absorbedores de luz ultravioleta y agentes antiactínicos.
Como:
a) 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazoles, por ejemplo el derivado de
20. 5'-metilo,
3',5'-di-tercibutilo,
5'-tercibutilo,
5-cloro-3,
5'-di-tercibutilo,
25. 5-cloro-3'-tercibutil-5'-metilo,
3',5-di-terciamilo,
3'-metil-5'-beta-carbometoxietilo y
5-cloro-3',5-di-terciamilo;
- b) 2,4-bis-(2'-hidroxifenil)-6-alkuil-s-triacinas, como

- el derivado de
6-etilo o
6-undecilo,
5. c) 2-hidroxi-benzofenonas, como el derivado de
4-hidroxiilo,
4-metoxilo,
4-octoxilo,
4-deciloilo,
4-dodeciloilo.
10. 4,2',4'-trihidroxiilo o
2'-hidroxi-4,4'-dimetoxilo,
- d) 1,3-bis-(2'-hidroxi-benzoil)-bencenos, como
el 1,3-bis-(2'-hidroxi-4'-hexiloilo-benzoil)-ben-
ceno,
15. el 1,3-bis-(2'-hidroxi-4'-octoilo-benzoil)-
benceno y
el 1,3-bis-(2'-hidroxi-4'-dodeciloilo-benzoil)-
benceno,
- e) los ésteres arílicos de ácidos benzoicos, eventualmen-
20. te substituídos, como
el salicilato de fenilo,
el salicilato de octilfenilo,
la benzoil-resorcina,
la dibenzoil-resorcina,
25. el éster 2,4-di-tercibutil-fenílico de ácido
3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-benzoico o
el éster 2,4-di-tercibutil-octadecílico de
ácido 3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-benzoico;

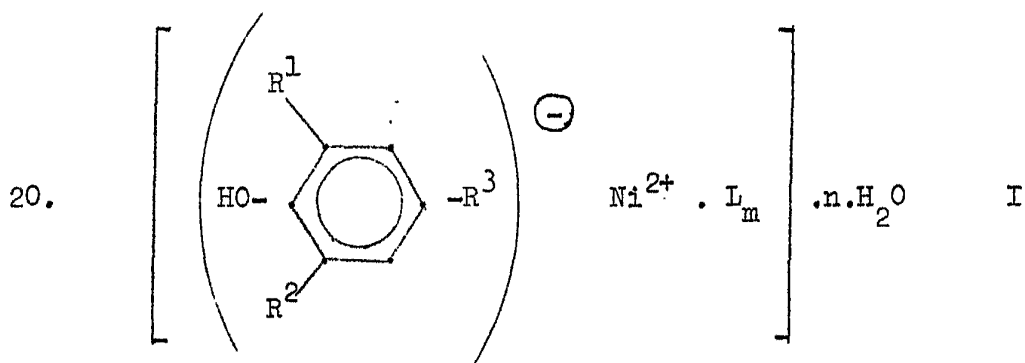
- f) acrilatos, como
- el éster etílico o isoocetílico de ácido alfa-ciano-beta, beta-difenilacrílico,
 - el éster metílico de ácido alfa-carbometoxi-cinámico,
 - el éster metílico o butílico de ácido alfa-ciano-beta-metil-p-metoxi-cinámico y
 - la N-(beta-carbometoxi-vinil)-2-metil-indolina;
- g) diamidas de ácido oxálico, como
- la 4,4'-di-octiloxi-oxanilida,
 - la 2,2'-di-octiloxi-5,5'-tercibutil-oxanilida o
 - la 2,2'-di-dodeciloxi-5,5'-di-tercibutil-oxanilida.
3. Agentes de nucleación. Como:
- el ácido 4-tercibutil-benzoico,
 - el ácido adípico o
 - el ácido difenil-acético.
4. Compuestos destructores del peróxido. Como:
- los ésteres (por ejemplo, el éster láurico, esteárico, mirístico o tridecílico) del ácido beta-tiodipropiónico,
 - las sales (por ejemplo, la sal cálcica) del 2-mercaptobencimidazol o
 - la difenil-tiourea.
5. Otros aditivos. Como:
- plastificantes,
 - antiestáticos,
 - auxiliares de la tinción,

5. ignífugos,
pigmentos,
hollín,
amianto,
fibras de vidrio,
caolín,
talco y
propulsores.

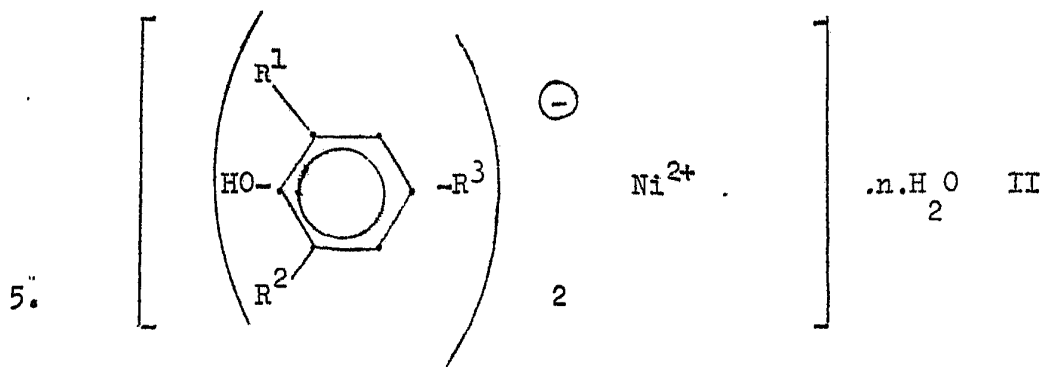
6. Coestabilizadores. Como:

10. sales de metales alcalinotérreos, y preferentemente sales de metales alcalinotérreos y ácidos carboxílicos, como, por ejemplo, estearato de calcio, palmitato de calcio, oleato de calcio y laurato de calcio.

15. La preparación de los compuestos I conformes a este invento



25. puede realizarse por diversos procedimientos. Así, por ejemplo, se puede disolver 1 mol del compuesto II
-



donde

R^1 , R^2 y R^3 tienen el mismo significado que se les ha atribuido en la fórmula I,

10.

en un disolvente orgánico y hacerse reaccionar la solución, aportando calor, con ligandos L, cuyo carácter y composición se derivan del significado expuesto en la fórmula I, para formar el compuesto I.

15.

En calidad de disolventes para esta reacción son aptos sobre todo los alcoholes (en particular, el metanol, el etanol y el isopropanol), el éter monometílico de etilenglicol, el éter monoetílico de etilenglicol, el dioxano, el tetrahidrofurano, el acetonitrilo y las mezclas de estos disolventes.

20.

Otra posibilidad para llegar al compuesto I consiste en mantener largo tiempo en reflujo sobre un separador de agua un compuesto II con ligandos L, en un disolvente orgánico.

25.

En consecuencia se emplean para este procedimiento disolventes con ayuda de los cuales pueda destilarse agua azeotrópicamente; como, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno, etcétera.

Por el primer procedimiento se obtiene un producto final con una cantidad determinada de

agua combinada en complejo, o sea con un determinado n en la fórmula I, empleando un compuesto de la fórmula II con un contenido correspondiente de agua.

5. Por ambos procedimientos mencionados antes se puede obtener también un compuesto de la fórmula I con una cantidad determinada de agua combinada en complejo si al final de la reacción el complejo aislado se seca hasta que los datos analíticos muestren la composición correcta. En tal caso es posible eventualmente añadir, antes del aislamiento del complejo, el agua que falte.
- 10.

La preparación de los compuestos de la fórmula II está descrita en la patente norteamericana nº 3.189.690.

15. El invento se describe con más detalle en los ejemplos que siguen. En ellos, los porcentajes (%) significan porcentajes en peso, y las partes, partes en peso.

Ejemplo 1

20. Se tratan a gotas con 7,5 partes de trietanolamina en 100 cc de etanol absoluto 28,7 partes de 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoato de níquel (que contiene 2,36% de agua ligada en complejo) disueltas en 250 cc de etanol absoluto. Se agita durante 15 horas a la temperatura del ambiente y a continuación se mantiene la mezcla dos horas en reflujo. Después de destilar en vacío el disolvente, se seca el residuo verde durante 20 horas, a 60° C y con 15 milibares. El complejo, constituido por 1
25. mol de benzoato de níquel, 1 mol de trietanolamina y agua, tiene la composición siguiente:

Calculado: Ni 8,0 %
 (Por 1,19 % de contenido de agua)

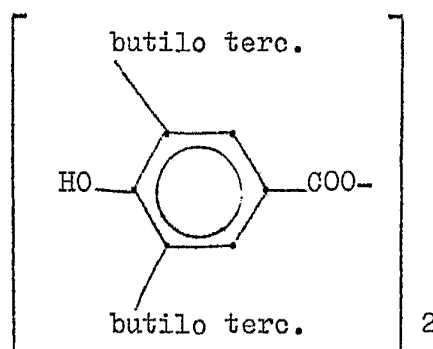
Hallado: Ni 8,16 %

Hallado: H₂O 1,19 %

5.

De manera análoga se prepararon los compuestos siguientes:

10.



Ni.L n H₂O

15.

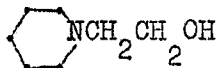

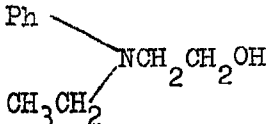
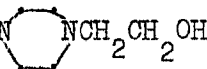
Nº	Ligando L	Calculado Ni en %	Hallado Ni en %	H ₂ O en %
2	NH(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	8,94	8,36	0,95
3	NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	9,42	9,00	1,15
20.	4 (CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	8,80	8,66	1,0
5	CH ₃ NHCH ₂ CH ₂ OH	9,16	8,97	1,34
6	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ OH	8,98	8,72	1,10
7	C ₄ H ₉ N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	8,13	8,01	1,25
8	H ₂ NCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	9,20	9,17	0,98
25.	9 (CH ₃) ₂ NCH ₂ CHOHCH ₃	8,74	8,51	1,18
10	N(CH ₂ CHOHCH ₃) ₃	7,77	7,38	1,01
11	Ph-N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	7,86	7,54	1,20
12	 NCH ₂ CH ₂ OH	8,47	8,37	1,16

TABLA (continuación)

Nº	Ligando L	Calculado Ni en %	Hallado Ni en %	H ₂ O en
5.	13 	8,46	8,05	1,58
	14 H ₂ NC(CH ₂ OH) ₃	8,54	8,31	1,42
10.	15 	8,04	7,83	1,08
	16 HOCH ₂ CH ₂ -N 	7,92	7,59	1,30
	17 H ₂ NCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH	8,71	8,57	1,78
	18 Ph-NHCH ₂ CH ₂ OH	8,36	8,09	1,22
15.	19 HOCH ₂ CHOHCH ₂ OH	8,80	9,01	1,02
	20 C ₈ H ₁₇ OCH ₂ CHOHCH ₂ OH	7,65	7,40	0,93
	21 C ₁₂ H ₂₅ OCH ₂ CHOHCH ₂ OH	7,12	6,80	0,77
	22 CH ₃ CH ₂ (OCH ₂ CH ₂) ₂ OCH ₂ CHOHCH ₂ OH	7,57	7,38	1,00

20. Ph significa fenilo

Ejemplo 2

25. Se mantiene durante 20 horas en reflujo en el separador de agua una mezcla de 57,3 partes de 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoato de níquel (que contiene 2,36 % de agua ligada en complejo), 29,8 partes de trietanolamina y 250 cc de benceno. Después de destilar en vacío el disolvente, se seca el residuo durante 20 horas a 60°C y con 15 milibares. El complejo, constituido por 1 mol de benzoato de níquel, 2 moles de

trietanolamina y agua, tiene la composición siguiente:

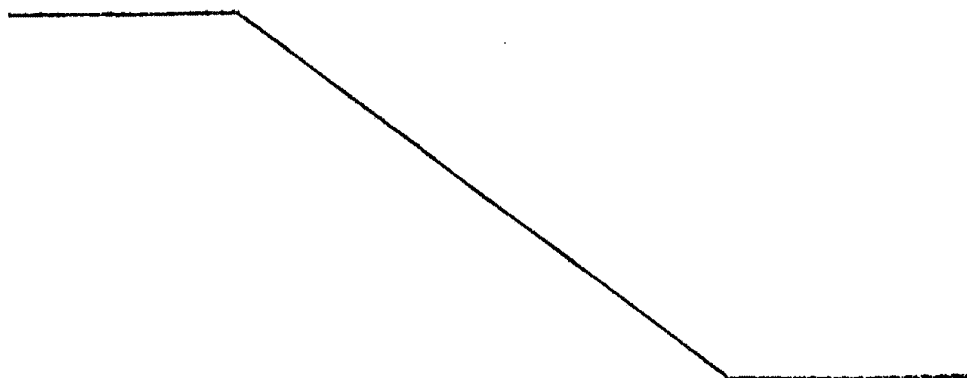
Calculado: Ni 6,8 %
(por un contenido de 1,19 % de agua)

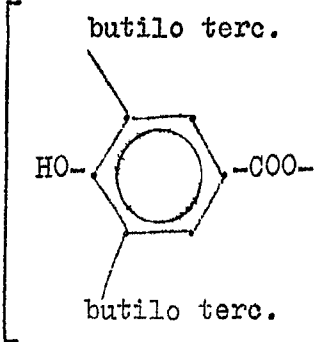
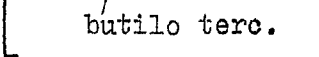
Hallado: Ni 6,41 %

5. Hallado: H₂O 0,37 %

Ejemplo 3

- En una mezcladora de tambor se mezclan 1000 partes de polipropileno en polvo (índice de fusión: 1,5 g / 10 minutos, 230° C, 2160 g) con 0,5 partes de éster pentaeritrítico de ácido tetrakis-beta-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propiónico, 3 partes de tiodipropionato de dilaurilo (DLTDP) y 5 partes de un antiactínico de la tabla que sigue y a continuación se homogeneiza la mezcla durante 10 minutos en un plastógrafo Brabender, a 200° C. La masa polimérica se comprime luego en placas de 1 mm de espesor en una prensa caldeada a 240° C, durante 6 minutos. La estimación visual de las probetas respecto a la decoloración da los resultados siguientes:
- 10.
- 15.
- 20.



Nº	Agente antiactínico	Aspecto de la placa después de 6 minutos a 240º C
5.	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="text-align: center; margin-right: 10px;"> <p>butilo terc.</p>  <p>butilo terc.</p> </div> <div style="margin-left: 10px;"> <p>Ni</p> <p>(sin li- gando; con 2,36 % de con- tenido de agua)</p> </div> </div>	decoloración gris
10.	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="text-align: center; margin-right: 10px;"> <p>butilo terc.</p>  <p>butilo terc.</p> </div> <div style="margin-left: 10px;"> <p>2</p> </div> </div>	
15.	<p>1</p> <p>2</p> <p>3</p> <p>4</p> <p>7</p> <p>10</p> <p>11</p> <p>19</p>	<p>ninguna decoloración</p> <p>ninguna decoloración</p> <p>débil velo gris</p> <p>ninguna decoloración</p> <p>ninguna decoloración</p> <p>débil velo gris</p> <p>ninguna decoloración</p> <p>ninguna decoloración</p>
20.	21	ninguna decoloración

Ejemplo 4

25. En una mezcladora de tambor se mezclan 1000 partes de polvo de polipropileno (índice de fusión: 1,5 g/10 minutos; 230º C, 2160 g) con 1 parte de éster octadecílico de ácido beta-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)-propiónico y 5 partes de un antiactínico de la tabla que sigue y a continuación se granula la mezcla en una coamasadora Buss a 200º C de temperatura.

5. El granulado resultante se convierte de la manera ordinaria en una lámina por medio de una extrusora con boquilla de ranura ancha y se corta la lámina en fajitas que a continuación se extienden a temperatura elevada con la relación de estiramiento de 1 : 6 y se enrolla (título de las fajitas: 700-900 deniers; resistencia al desgarró: 5,5 a 6,5 g/denier).

10. Las fajitas de polipropileno así preparadas se cuelgan sin tensión en una portamuestras y se exponen en el aparato Xenotest 150. Después de diversos períodos, se retiran cada vez 5 probetas y se determina su resistencia al desgarró. Se toma como medida de la acción protectora de los diversos agentes antiactínicos el tiempo de exposición después del cual la resistencia al desgarró de las fajitas ha retrocedido hasta el 40 % del valor inicial. Los índices obtenidos están reseñados en la tabla que sigue:

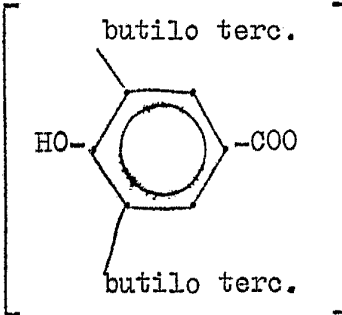
Nº	Agente antiactínico	Horas de exposición hasta el 50 % de resistencia al desgarró
20.		
25.	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>butilo terc.</p>  <p>butilo terc.</p> </div> <div style="margin: 0 10px;">Ni</div> <div style="text-align: center;"> <p>(sin ligando, con 2,36 % de contenido de agua)</p> </div> </div>	3850
1		3700
2		3600

Tabla (continuación)

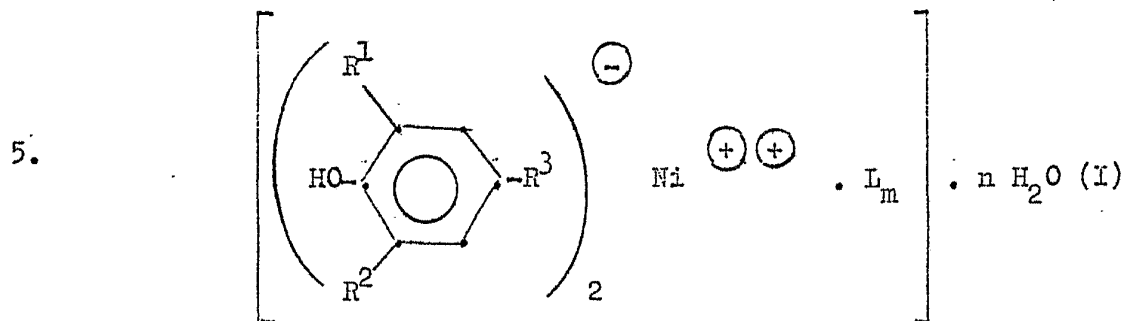
Nº	Agente antiactínico	Horas de exposición hasta el 50% de resistencia al desgarro
3		4050
4		3700
7		3800
9		3650
11		3600
19		3500
20		4000
22		3700

N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 9333/72 del 21 de Junio de 1972 y 6964/73 del 16 de Mayo de 1973.

1. Procedimiento para la estabilización de polímeros sintéticos, caracterizado porque, después de la etapa de polimerización, en fase fundida antes de su conformación sólida ó después de ella, y, eventualmte antes de la reticulación del polímero, se combina éste con una proporción seleccionada entre 0,01 y 5% en peso, de preferencia 0,05 a 1,5% y especialmente de 0,1 a 0,8% en peso, respecto al material a estabilizar, de a lo menos un complejo de níquel de ácidos hidroxibenzoicos, corres-

pendientes a la fórmula general I



10. on la que

R^1 significa hidrógeno o alquilo con 1 a 5 átomos de carbono;
de los substituyentes

R^2 y R^3 uno significa un radical alquílico con 3 a 8 átomos de carbono y el otro significa el radical -COO^{\ominus} ;

15.

m significa un número por valor de 1 a 2;

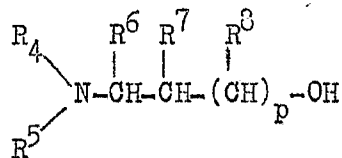
n significa un número por valor de 0 a 2;

y

20.

L significa un ligando

a) de la fórmula

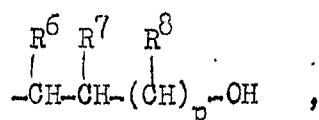


25.

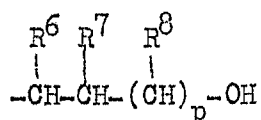
donde

R^4 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 5 a 10 átomos de

carbono, arilo con 6 a 10 átomos de carbono o un radical de la fórmula



5. R^5 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o un radical de la fórmula



10.

o bien

R^4 y R^5 , junto con el átomo de nitrógeno, significan el radical de un heterociclo saturado, pentagonal o hexagonal, de la serie pirrolidínica, piperidínica, piperacínica o morfolinica;

15.

R^6 , R^7 y R^8 significan hidrógeno o bien uno de ellos significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono;

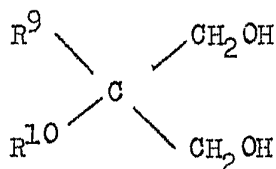
y

p significa 0 ó 1;

o bien

20.

b) de la fórmula



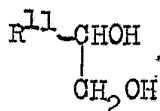
25.

donde

R^9 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, $-OH$, $-NH_2$, $-(CH_2OCH_2C(CH_2OH)_3)$ o

-CH₂OH; y
 R¹⁰ significa hidrógeno, -CH₂OH o alquilo con
 1 a 4 átomos de carbono;
 o bien

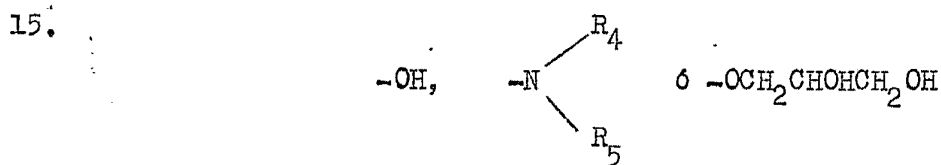
5. c) de la fórmula



donde

10. R¹¹ significa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos
 de carbono o -CH₂OR¹²; y
 R¹² significa hidrógeno, alquilo con 1 a 18 átomos
 de carbono o fenilo;
 o bien

d) de la fórmula



donde

20. R¹³ significa $-OH,$ $\begin{array}{c} R_4 \\ / \\ -N \\ \backslash \\ R_5 \end{array}$ ó $-OCH_2CHOHCH_2OH;$

R¹⁴ significa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos
 de carbono;

R¹⁵ significa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos
 de carbono; y

25. q significa 2 ó 3.

2. Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado en que el polímero es una poliolefina.

3. Procedimiento según la reivindicación 2,
caracterizado en que la poliolefina es el polipropileno.

5.

4. Procedimiento para la estabilización de
polímeros sintéticos.

Según se describe y reivindica en la presen-
te memoria descriptiva que consta de 27 hojas foliadas
y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 20 de Junio de 1973

p.a.

JAIME ISERN

p.p.

Firmado: JOSE F. NIETO