



Case 3-8410/+

Int. Cl. C 07C // C 08F

418810

PATENTE  
DE  
INVENCION

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

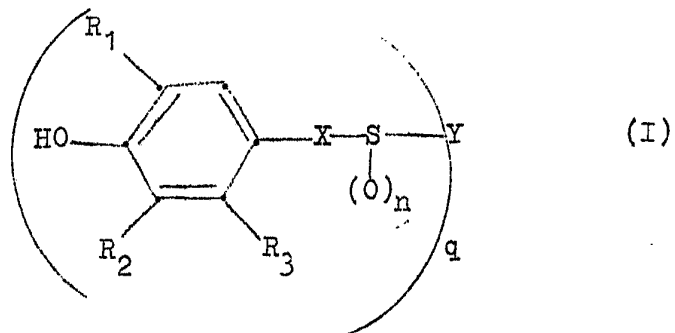
MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invencion se refiere a nuevos compues-  
tos, los métodos para su preparacion, su utilizacion para es-  
tabilizar material organico contra la descomposicion termo-  
oxidativa, así como el material organico estabilizado con su  
ayuda.

5.

Los nuevos compuestos corresponden a la fórmula  
general I

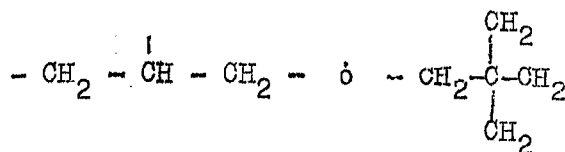
10.





en la que

- $R_1$  y  $R_2$  significan, independientemente entre sí, alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, cicloalquilo con 6 a 8 átomos de carbono o aralquilo con 7 a 9 átomos de carbono ,
5.  $R_3$  significa hidrógeno o metilo,
- X significa alquileno con 3 a 18 átomos de carbono, en donde el radical de fenol y el átomo de azufre están separados por 2 ó 3 átomos de carbono,
10. Y significa alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, cicloalquilo con 5 a 8 átomos de carbono, aralquilo con 7 a 9 átomos de carbono, oxaalquilo con 3 a 21 átomos de carbono, tialquilo con 3 a 21 átomos de carbono, mercaptoalquilo con 2 a 18 átomos de carbono, alcoxicarbonilalquilo con 3 a 21 átomos de carbono, carboxialquilo con 2 ó 3 átomos de carbono, hidroxialquilo con 2 a 8 átomos de carbono, aciloxialquilo con 4 a 20 átomos de carbono, alquileno con 2 a 18 átomos de carbono, oxaalquileno con 4 a 18 átomos de carbono, tialquileno con 4 a 18 átomos de carbono, hidroxialquileno con 3 a 21 átomos de carbono, aciloxialquileno con 5 a 23 átomos de carbono, alcoxialquileno con 4 a 22 átomos de carbono o uno de los grupos
- 15.
- 20.
- 25.



en donde

5. los heteroátomos en el radical Y de azufre o los átomos de azufre están separados entre sí mediante por lo menos 2 átomos de carbono, n significa 0, 1 ó 2 y q significa 1, 2, 3 o 4.
10. Es conocido que los compuestos tio de fenoles impedidos estéricamente se utilizan en calidad de estabilizadores frente a la descomposición termooxidativa de polímeros. Estos compuestos muestran sin embargo la desventaja de que en la utilización práctica conducen a decoloraciones indeseadas de los substratos.
15. Ahora se ha encontrado sorprendentemente que los compuestos de la fórmula I representan estabilizadores característicos frente a la descomposición termooxidativa de los polímeros.
20. Con respecto a los compuestos similares previamente conocidos su ventaja consiste en que en la utilización práctica, en especial en la acción de la luz solar y a desprendimiento de gases industriales, llamadas "condiciones de perturbación atmosférica por el gas" no conducen a descoloraciones del substrato y de los substratos de por sí incoloros; es decir los compuestos según la invención de
25. la fórmula I muestran la combinación técnica deseada de la acción antioxidativa y la estabilidad al color característicos de los polímeros estabilizados con ellos.



En la definición de los compuestos de la fórmula I,  $R_1$ ,  $R_2$  y/o Y pueden ser grupos de alquilo. En el ámbito indicado puede tratarse por ejemplo de metilo, etilo, iso-propilo, butilo, secubutilo, tercibutilo, amilo, terciamilo, secuamilo, hexilo, octilo, terciocilo, decilo, dodecilo, tetradecilo u octadecilo.

$R_1$ ,  $R_2$  y/o Y pueden significar también grupos de cicloalquilo, que están dentro de los límites indicados, por ejemplo, ciclohexilo, alfa-metilciclohexilo o ciclooctilo.

$R_1$ ,  $R_2$  y/o Y pueden ser asimismo grupos de aralquilo, como bencilo, alfa-feniletilo o alfa, alfa-dimetilbencilo.

Si en los radicales X e Y en la definición de la fórmula I se trata de un alquileno, dentro del ámbito indicado puede ser por ejemplo etileno, propileno, trimetileno, tetrametileno, hexametileno, octametileno, decametileno u octadecametileno.

Y en la significación de oxaalquilo con 3 a 21 átomos de carbono puede significar por ejemplo 3-oxabutilo, 3-oxapentilo, 3-oxaheptilo, 3-oxapentadecilo o 3-oxaheneicosilo y en la significación de tialquilo con 3 a 21 átomos de carbono, Y puede significar por ejemplo 3-tiabutilo, 3-tiapentilo, 3-tiaheptilo, 3-tiaundecilo, 3-tiapentadecilo, 3-tianonadecilo y 3-tiaheneicosilo.

Si Y es un mercaptoalquilo con 2 a 18 átomos de carbono, puede ser 2-mercaptoetilo, 3-mercaptopropilo, 12-mercaptoundecilo o 18-mercaptooctadecilo.

17 SEP.



Si Y tiene la significación de alcoxicarbonilalquilo con 3 a 21 átomos de carbono, puede significar metoxicarbonilmetilo, secubutoxicarbonilmetilo, 2-etil-hexoxicarbonilmetilo, dodeciloxicarbonilmetilo, octadeciloxicarbonilmetilo, metoxicarboniletilo, butoxicarboniletilo, dodeciloxicarboniletilo u octadeciloxicarboniletilo.

Y en calidad de carboxialquilo con 2 a 3 átomos de carbono es carboximetilo o carboxietilo.

En calidad de hidroxialquilo con 2 a 18 átomos de carbono, Y es por ejemplo 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo, 12-hidroxiundecilo, o 18-hidroxi octadecilo.

En caso de que Y signifique aciloxialquilo con 4 a 20 átomos de carbono, se trata para "acilo" por ejemplo del radical de un ácido carboxílico alifático o aromático, con 2 a 18 átomos de carbono, por ejemplo un ácido alcánico como ácido acético, ácido propiónico, ácido caprónico, ácido láurico, o ácido esteárico o un ácido benzoico insustituido o sustituido, como ácido benzoico, ácido p-tercitolbenzoico o ácido p-terciotilbenzoico, Aciloxialquilo es por ejemplo 2-acetoxietilo, 2-propioniloxietilo, 2-capriloxietilo, 2-lauriloxietilo, 2-esteariloxietilo, 3-acetoxipropilo, 3-propioniloxipropilo, 3-lauriloxipropilo, 3-capriloxipropilo, 3-esteariloxipropilo o 3-benzoiloxipropilo.

Y en calidad de oxalquileno con 4 a 18 átomos de carbono puede significar el radical bivalente del 3-oxapentano, 3-oxaheptano, 3-oxaundecano o 3-oxapentadecano e Y en calidad de tialquileno con 4 a 18 átomos de carbono puede significar el radical bivalente del 3-tiapentano, 3-tiaheptano, 3-tiaundecano, 3-tiapentadecano, 3-tianonade-



cano o 4-tiadecano.

Y en la significación como hidroxialquileno con 3 a 21 átomos de carbono es por ejemplo 3-hidroxitrimetileno o 3-hidroxitetrametileno.

5. Cuando Y es aciloxialquileno con 5 a 23 átomos de carbono, significa acilo de preferencia y el radical de un ácido carboxílico alifático, como un ácido alcánico con 2 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de tales ácidos son el ácido acético, el ácido propiónico, el ácido caprónico, el ácido láurico, el ácido esteárico o el ácido aráquico.
- 10.

Ejemplos de aciloxialquilenos son el 2-acetoxitrimetileno, 2-propioniloxitrimetileno o 3-estearoiloxitetrametileno.

15. Si Y significa alcoxialquileno con 4 a 22 átomos de carbono, es por ejemplo 2-metoxitrimetileno, 2-dodeciloxitrimetileno, 3-dodeciloxitetrametileno o 3-octadeciloxitetrametileno.

Entre los compuestos de la fórmula I son ventajosos aquellos, en los cuales

20.  $R_1$  y  $R_2$  significan independientemente entre sí, alquilo con 1 a 5 átomos de carbono,  
 $R_3$  significa hidrógeno o metilo,  
X significa alquileno con 3 a 18 átomos de carbono, en donde el radical de fenol y el átomo de azufre están separados mediante 2 ó 3 átomos de carbono,
25. Y significa alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, cicloalquilo con 5 a 7 átomos de carbono, aralquilo con 7 a 9 átomos de carbono, tial-



- quilo con 3 ó 4 átomos de carbono, mercaptoalquilo con 2 a 18 átomos de carbono, alcoxicarbonilalquilo con 3 a 21 átomos de carbono, carboxialquilo con 2 ó 3 átomos de carbono,
5. hidroxietilo, aciloxietilo, con 4-20 átomos de carbono, alquileno con 2 a 18 átomos de carbono o el radical  $-\text{CH}_2-\underset{|}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$ , en donde los heteroátomos en el radical Y de azufre están separados mediante por lo menos 2 átomos de carbono,
10. n significa 0, 1 ó 2 y  
q significa 1, 2 ó 3.

Son en especial ventajosos los compuestos de la fórmula I, en la que

15.  $R_1$  y  $R_2$  significan, independientemente entre sí, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, como metilo o terciobutilo,  
 $R_3$  significa hidrógeno o metilo, ventajosamente hidrógeno,
20. X significa alquileno con 3 a 5 átomos de carbono, en donde el radical de fenol y el átomo de azufre están separados mediante 2 ó 3 átomos de carbono, como  $\text{CH}_3$   
 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\underset{|}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\underset{|}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$ ,
25.  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$   $\text{CH}_3$   $\text{CH}_3$   
 $-\text{CH}_2-\underset{|}{\text{CH}}-$ ,  $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  o  $-\underset{|}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$   
 $\text{CH}_3$   
Y significa alquilo con 8 a 18 átomos de carbono, bencilo, propileno,

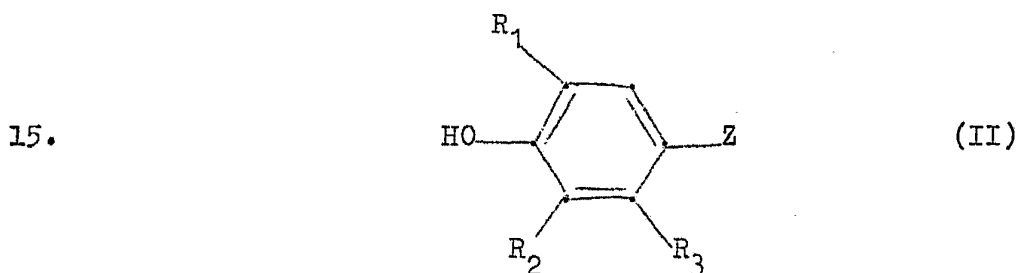


5. mercaptoalquilo con 3 átomos de carbono, 2-hidroxi-etilo, alcoxicarbonilalquilo con 3 a 21 átomos de carbono, carboxialquilo con 2 ó 3 átomos de carbono, el radical  $-\text{CH}_2-\underset{|}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$ , en donde los heteroátomos en el radical Y de azufre están separados mediante por lo menos 2 átomos de carbono,

n significa 0, 1 ó 2 y

q significa 1, 2 ó 3.

10. Los compuestos de la fórmula I, en los que n significa 0, se preparan mediante reacción de un mol de un compuesto de la fórmula II

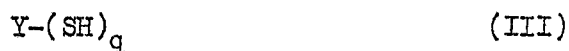


en la que

20.  $R_1, R_2$  y  $R_3$  son como se ha definido bajo la fórmula I y

Z significa el radical de un alqueno con 3 a 18 átomos de carbono, en donde el doble enlace en el alqueno se encuentra en conjugación o en posición alílica al núcleo fenílico,

25. con un mol de un compuesto de la fórmula



en la que

Y y q son como se ha definido en la fórmula I,



a temperaturas de 50-160<sup>o</sup> C en presencia de un formador de radical.

- Es sorprendente que los fenoles de la fórmula II bajo las condiciones indicadas se puedan llevar a reacción
5. con compuestos mercapto de la fórmula III, aún cuando el formador de radical que se llega a utilizar conduzca normalmente a la formación de aroxilos estables o productos sucesivos, por ejemplo productos de isomerización o de disproporción.
10. Como formadores de radical pueden entrar en consideración por ejemplo: peróxido de di-tercibutilo, peróxido de di-benzoilo, hidroperóxido de tercibutilo, 1,1-bis tercibutilperoxi-etano, 2,2-bis tercibutilperoxi-butano, peróxido de óxido de mesitilo, azo-bis-isobutironitrilo o
15. la luz de una fuente de rayos ultravioleta.
- Los compuestos, en los cuales n significa 1 ó 2, se preparan al hacer reaccionar compuestos de la fórmula general I, con n igual a 0, con un agente de oxidación inorgánico u orgánico en un disolvente a temperaturas de 0 a
20. 100<sup>o</sup>C.
- En calidad de agentes de oxidación pueden entrar en consideración por ejemplo, peróxido de hidrógeno, perácidos, como ácido peracético o ácido ftalomonoperacético o sulfato potásico.
25. Son disolventes por ejemplo el ácido acético, la acetona, los éteres, el anhídrido de ácido acético, el metanol o las mezclas de estos disolventes con agua.
- Son estabilizadores de la fórmula I por ejemplo :
- 2,6-di-tercibutil-4(4-tia-hexadecil)fenol,



- 2-metil-6-tercibutil-4(4-tia-docosil)fenol,  
2,6-di-tercibutil-4(4-tia-docosil)fenol,  
1,3-bis[3-metil-5-tercibutil-4-hidroxi-fenil]4-tia-butil]propano,  
5. 1,3-bis[3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil]4-tia-butil]propano,  
1,3-bis[3,5-di-iso-propil-4-hidroxi-fenil]4-tia-butil]propano,  
1,2,3-tris[3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil]4-tia-butil]propano,  
10. 1,2,3-tris[3-metil-5-tercibutil-4-hidroxi-fenil]4-tia-butil]propano,  
1,2,3,4-tetra[3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil]4-tia-pentil]metano,  
15. 1,2,3,4-tetra[3-metil-5-tercibutil-4-hidroxi-fenil]4-tia-pentil]metano,  
éster octadecílico del ácido 6[3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil]3-tia-caprónico,  
éster octadecílico del ácido 6[3-metil-5-tercibutil-4-hidroxi-fenil]3-tia-caprónico,  
20. éster octadecílico del ácido 7[3-metil-5-tercibutil-4-hidroxi-fenil]4-tia-enántico,  
éster octadecílico del ácido 7[3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil]4-tia-enántico,  
25. 6[3-metil-5-tercibutil-4-hidroxi-fenil]3-tia-hexil-stearato,  
6[3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil]3-tia-hexil-stearato,  
nitrilo del ácido 6(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil]4-tia-caprónico,  
2,6-di-tercibutil-4(4,7-di-tia-nonadecil)fenol,



- 2,6-di-tercibutil-4-(4-tia-2-metildocosil)fenol,  
1,3-bis[2,6-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil]4-tia-2-metil-  
butil-propano,  
1,2,3,4-tetra[2,6-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil]-4-tia-2-  
5. metil-pentil-metano,  
éster octadecílico del ácido 6[2,6-di-tercibutil-4-hidroxi-  
fenil]-3-tia-5-metil-caprónico,  
éster octadecílico del ácido 7[2,6-di-tercibutil-4-hidroxi-  
fenil]-4-tia-6-metil-enántico,  
10. 6[2,6-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil]-3-tia-5-metil-hexil-  
estearato,  
3(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)propil-dodecil-sulfona,  
3(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)propil-octadecil-sulfona,  
3(3-metil-5-tercibutil-4-hidroxi-fenil)2-metil-propil-octa-  
15. decilsulfona,  
3(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)propil-carbooctadecilo -  
xi-metilsulfona,  
3(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)2-metilpropil-carboocta-  
deciloximetilsulfona,  
20. 3(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)propil-carbooctadecil-  
oxietilsulfona,  
3(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)2-metil-propil-carboocta-  
deciloxietilsulfona.

Los compuestos de la fórmula I se utilizan en ca-  
25. lidad de estabilizadores para substratos orgánicos. Pueden  
por ejemplo entrar en consideración como tales :

1. Polímeros que se derivan de hidrocarburos insaturados sencillos o dobles, como poliolefinas, por ejemplo polietileno, que eventualmente puede estar reticulado,



- polipropileno, poliisobutileno, polimetilbuteno-1, polimetilpenteno-1, polibuteno-1, poliisopreno, polibutadieno, poliestireno, poliisobutileno, copolímeros de los monómeros que se basan los homopolímeros citados, como copolímeros de etileno y propileno, copolímeros de propileno y buteno-1, copolímeros de propileno e isobutileno, copolímeros de estireno y butadieno, así como terpolímeros de etileno y propileno con un dieno, como por ejemplo hexadieno, dicitoclopentadieno o mezclas de etilidennorbornanos de los homo-polímeros arriba citados, como por ejemplo mezclas de polipropileno y poliestileno, polipropileno y polibuteno-1, polipropileno y poliisobutileno.
5. 2.- Polímeros vinílicos conteniendo halógeno, como cloruro de polivinilo, cloruro de polivinideno, fluoruro de polivinilo, pero también policloropreno y cauchos clorados.
10. 3.- Polímeros, que se derivan de ácidos alfa,beta-insaturados y sus derivados, como poliacrilatos y polimetacrilatos, poliacrilamidas y poliacrilonitrilo, así como sus copolímeros con otros compuestos vinílicos, como acrilonitrilo/butadieno/estireno, acrilonitrilo/estireno y copolimerizados de acrilonitrilo/estireno/éster acrílico.
15. 4.- Polímeros que se derivan de alcoholes insaturados y aminas o bien sus derivados acílicos o acetales, como alcohol polivinílico, acetato, estearato, benzoato, maleato de polivinilo, polivinilbutiral, ftalato po-
- 20.
- 25.



- lialflico, polialilmelamina y sus copolímeros con otros compuestos vinílicos, como copolímeros de etileno/acetato de vinilo.
5. Homopolímeros y copolímeros, que se derivan de epóxidos, como óxido de polietileno o los polimerizados, que se derivan de éteres bisglicidílicos.
5. 6. Poliacetales, como polioximetileno y polioxietileno, así como aquellos polioximetilenos, que en calidad de comonomero contienen óxido de etileno.
10. 7. Oxidos de polifenileno.
8. Poliuretanos y poliureas.
9. Policarbonatos.
10. Polisulfonas.
11. Poliamidas y copoliamidas, que se derivan de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o ácidos aminocarboxílicos o las lactamas correspondientes, como poliamida 6, poliamida 6/6, poliamida 6/10, poliamida 11, poliamida 12.
15. 12. Poliésteres, que se derivan de ácidos dicarboxílicos y de alcoholes y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o las lactonas correspondientes, como tereftalato de polietilenglicol, tereftalato de poli-1,4-dimetilol-ciclohexano.
20. 13. Polimerizados reticulados, que se derivan de aldehidos por una parte y de fenoles como ureas y melaminas por otra parte, como resinas de fenol-formaldehido, de urea-formaldehido y de melamina-formaldehido.
25. 14. Resinas alquídicas, como resinas de glicerina y ácido ftálico y sus mezclas con resinas de melamina-formaldehido.



15. Resinas de poliésteres insaturados, que se derivan de copoliésteres de ácidos dicarboxílicos saturados o insaturados con alcoholes polivalentes, así como compuestos vinílicos como agentes de reticulación, como también sus modificaciones difícilmente combustibles, conteniendo halógeno.
- 5.
16. Polímeros naturales, como celulosa, goma, proteínas, así como sus derivados homólogos a polímeros alterados químicamente, como acetato, propionato y butirato de celulosa, o bien los éteres de celulosa, como metilcelulosa.
- 10.
- 17.- Materias monómeras de alto peso molecular, por ejemplo aceites minerales, grasas aceites y ceras vegetales y minerales, o aceites, ceras y grasas a base de ésteres sintéticos.
- 15.

Los compuestos de la fórmula I se incorporan a los substratos en una concentración de 0,01 a 5% en peso calculada sobre el material a estabilizar.

- De preferencia se incorporan en estos de 0,05 a 2,0, ventajosamente en especial de 0,1 a 1,0% en peso de los compuestos, calculado sobre el material a estabilizar.
- 20.
- La incorporación puede efectuarse por ejemplo mezclando por lo menos uno de los compuestos de la fórmula I y eventualmente otros aditivos según los métodos usuales en la técnica, antes o durante la conformación, o también mediante introducción de los compuestos disueltos o dispersados sobre el polímero, eventualmente bajo evaporación posterior del disolvente.
- 25.

En el caso del polietileno reticulado los com -



puestos se adicionan antes de la reticulación.

- Los compuestos de la fórmula I pueden también adicionarse antes o durante la polimerización, con lo cual mediante una incorporación viable en las cadenas del polímero se obtienen substratos estabilizados, en los cuales los estabilizadores no son volátiles o aptos para la extracción.

Como otros aditivos, que pueden incorporarse junto a los estabilizadores, son de citar:

1. Antioxidantes de la serie hidroxialílica, como por ejemplo
10. A. 2,6-dialquilfenoles simples, por ejemplo
  - 2,6-ditercibutil-4-metilfenol,
  - 2-tercibutil-4,6-dimetilfenol,
  - 2,6-ditercibutil-4-metoximetilfenol,
  - 15. 2,6-dioctadecil-4-metilfenol.
- B. Derivados de hidroquinonas alquiladas, como por ejemplo
  - 2,5-ditercibutil-hidroquinona,
  - 2,5-diterciamil-hidroquinona,
  - 2,6-ditercibutil-hidroquinona,
  - 20. 2,5-ditercibutil-4-hidroxi-anisol,
  - 3,5-ditercibutil-4-hidroxi-anisol,
  - Tris(3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil)-fosfito,
  - 3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil-estearato,
  - di-(3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil)-adipato,
  - 25. C. Eteres tiodifenílicos hidroxilados, como por ejemplo.
    - 2,2'-tiobis-(6-tercibutil-4-metilfenol),
    - 2,2'-tiobis-(4-octilfenilo),
    - 4,4'-tiobis-(6-tercibutil-3-metilfenol),

31 SEP.



4,4'-tiobis-(3,6-di-secuamilfenol),  
4,4'-tiobis-(6-tercibutil-metilfenilo)  
disulfuro de 4,4'-bis-(2,6-dimetil-4-hidroxifenilo),

D. Alquiliden-bisfenoles, como por ejemplo

5. 2,2'-metileno-bis-(6-tercibutil-4-metilfenol),  
2,2'-metilen-bis-(6-tercibutil-4-etilfenol),  
4,4'-metilen-bis-(6-tercibutil-2-metilfenol),  
4,4'-metilén-bis-(2,5-di-tercibutilfenol),  
2,6-di-(3-tercibutil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-  
10. metilfenol,  
2,2'-metilen-bis- $\overline{4}$ -metil-6-(alfa-metilciclohexil)-  
fenol $\overline{7}$ ,  
1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)-butano,  
1,1-bis-(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metilfenil)-butano,  
15. 2,2-bis-(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metilfenil)-butano,  
2,2-bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propano,  
1,1,3-tris-(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metilfenil)-  
butano,  
2,2-bis-(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-n-  
20. -dodecilmercapto-butano,  
1,1,5,5-tetra-(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metilfenil)-  
pentano,  
Bis- $\overline{3}$ ,3-bis-(3'-tercibutil-4'-hidroxifenil)-butirato $\overline{7}$   
de etilenglicol.
25. E. Compuestos O-, N- y S-bencílicos, como por ejemplo  
Eter 3,5,3',5'-tetra-tercibutil-4,4'-dihidroxidiben-  
cílico,  
éster octadecílico del ácido 4-hidroxi-3,5-dimetil-  
bencil-mercaptoacético,



Tri-(3,5-di-terciobutil-4-hidroxibencil)-amina,  
bis-(4-terciobutil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)-ditiol-  
tereftalato.

F. Esteres malónicos hidroxibencilados, como por ejemplo

5. Ester dioctadecílico del ácido 2,2-bis-(3,5-di-terciobutil-2-hidroxibencil)-malónico,  
éster dioctadecílico del ácido 2-(3-terciobutil-4-hidroxi-5-metilbencil)-malónico,  
10. éster didodecil-mercapto-etílico del ácido 2,2-bis-(3,5-di-terciobutil-4-hidroxibencil)-malónico,  
éster di-(4-terciocetilfenílico) del ácido 2,2-bis-(3,5-di-terciobutil-4-hidroxibencil)-malónico,

G. Aromatos hidroxibencilicos, como por ejemplo

15. 1,3,5-tri-(3,5-di-terciobutil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetil-benceno,  
1,4-di-(3,5-di-terciobutil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametil-benceno,  
2,4,6-tri-(3,5-di-terciobutil-4-hidroxibencil)-fenol.

H. Compuestos de s-triazina, como por ejemplo

20. 2,4-bis-octilmercapto-6-(3,5-di-terciobutil-4-hidroxianilino)-s-triazina,  
2-octilmercapto-4,6-bis-(3,5-di-terciobutil-4-hidroxianilino)-s-triazina,  
2-octilmercapto-4,6-bis-(3,5-di-terciobutil-4-hidroxifenoxi)-s-triazina,  
25. 2,4,6-tris-(3,5-di-terciobutil-4-hidroxifenoxi)-s-triazina,  
2,4,6-tris-(3,5-di-terciobutil-4-hidroxifeniletil)-s-triazina,



1,3,5-tris-(3,5-ditercibutil-4-hidroxibencil)-isocianurato.

- I. Amidas del ácido 3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil-propiónico, como por ejemplo
5. 1,3,3-tri-(3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil-p-opionil)-hexahidro-s-triazina,  
N,N'-di-(3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil-propionil)-hexametilenodiamina.
- K. Esteres del ácido 3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil propiónico con alcoholes monovalentes o polivalentes, como por ejemplo
10. Metanol, etanol, octadecanol; 1,6-hexandiol; 1,9-nonandiol, etilenglicol; 1,2-propandiol, dietilenglicol, tiodietilenglicol, neopentilglicol, 3-tia-undecanol, 3-tia-pentadecanol, trimetilhexandiol, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritrita, isocianurato trishidroxietílico, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]-octano.
- 15.
- L. Esteres del ácido 5-tercibutil-4-hidroxi-3-metilfenil propiónico con alcohol monovalentes o polivalentes, como por ejemplo
20. Metanol, etanol, octadecanol; 1,6-hexandiol; 1,9-nonandiol, etilenglicol; 1,2-propandiol, dietilenglicol, tiodietilenglicol, neopentilglicol, 3-tia-undecanol, 3-tia-pentadecanol, trimetilhexandiol, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritrita, isocianurato trishidroxietílico, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]-octano.
- 25.
- M. Esteres del ácido 3,5-ditercibutil-4-hidroxifenilacético con alcoholes monovalentes o polivalentes, como por



ejemplo

5. Metanol, etanol, octadecanol; 1,6-hexandiol; 1,9-nonandiol, etilenglicol, 1,2-propandiol, dietilenglicol, diodietilenglicol, neopentilglicol, 3-tia-undecanol, 3-tia-pentadecanol, trimetilhexandiol, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritrita, isocianurato-trishidroxietílico, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2,2,2]-octano.

N. Acilaminofenoles, como por ejemplo

10. Amida de ácido N-(3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil)-esteárico,  
N,N'-di-(3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil)-tiobisacetamida.

O. Fosfonatos bencílicos, como por ejemplo

15. Ester dimetílico de ácido 3,5-ditercibutil-4-hidroxibencil-fosfónico,  
éster dietílico del ácido 3,5-ditercibutil-4-hidroxibencil-fosfónico,  
éster dioctadecílico del ácido 3,5-ditercibutil-4-hidroxibencil-fosfónico,  
éster dioctadecílico del ácido 5-tercibutil-4-hidroxibencil-3-metilbencil-fosfónico.
20. 2. Antioxidantes de la serie aminoarílico, sobre todo derivados de anilina y naftilamina, así como sus derivados heterocíclicos, por ejemplo :

25. Fenil-1-naftilamina,  
fenil-2-naftilamina,  
N,N'-difenil-p-fenilenodiamina,  
N,N'-di-2-naftil-p-fenilenodiamina,  
N,N'-di-secubutil-p-fenilenodiamina,  
6-etoxi-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina,



6-dodecil-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina,  
mono- y diotiliminodibencilo,  
2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada.

2. Absorbedores de ultravioleta y agentes protectores

5. contra la luz, como

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

2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol,

2-(2'-hidroxi-3',5'-di-tercibutilfenil)-benzotriazol,

2(2'-hidroxi-5'-tercibutilfenil)-benzotriazol,

10. 2-(2'-hidroxi-3',5'-tercibutilfenil)-5-cloro-benzotriazol,

2-(2'-hidroxi-3'-tercibutil-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazol,

2-(2'-hidroxi-3'-secubutil-5'-tercibutilfenil)-benzotriazol,

15.

2-(2'-hidroxi-3'-[alfa-metilbencil]-5'-metilfenil)-benzotriazol,

2-(2'-hidroxi-3'-[alfa-metil-bencil]-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazol,

20.

2-(2'-hidroxi-4'-octoxifenil)-benzotriazol,

2-(2'-hidroxi-3',5'-di-terciamilfenil)-benzotriazol,

2(2'-hidroxi-3'-metil-5'-carbometoxietilfenil)-benzotriazol,

2-(2'-hidroxi-3',5'-di-terciamilfenil)-5-clorobenzotriazol,

25.

2-(2'-hidroxi-5'-[1,1,3,3-tetrametilbutil]-fenil)-benzotriazol,

2-(2'-hidroxi-4'-hidroxifenil)-benzotriazol,

2-(2'-hidroxi-4'-metoxifenil)-benzotriazol,



- b) 2,4-bis-(2'-hidroxifenil)-6-alquil-s-triazinas, por ejemplo el derivado de 6-etilo o 6-undecilo,
- c) 2-hidroxi-benzofenonas, por ejemplo el derivado de 4-hidroxilo, 4-metoxilo, 4-octoxilo, 4-decilo, 4-dodecilo, 4,2',4'-tri-hidroxilo o 2'-hidroxil-4,4'-dimetoxilo,
5. d) 1,3-bis-(2'-hidroxibenzoil)-bencenos, por ejemplo el 1,3-bis-(2'-hidroxil-4'-hexiloxi-benzoil)-benceno, el 1,3-bis-(2'-hidroxil-4'-octoxi-benzoil)-benceno,
10. e) ésteres arílicos de ácidos benzoicos eventualmente substituídos, como por ejemplo salicilato fenílico, salicilato octilfenílico,
15. di-benzoilresorcina, bis-(4-tercibutilbenzoil)-resorcina, benzoil-resorcina, éster 2,4-di-tercibutil-fenílico de ácido 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoico,
20. éster octadecílico de ácido 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoico, éster 2-metil-4,6-di-tercibutilfenílico de ácido 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoico.
- f) acrilatos, por ejemplo
25. éster etílico o bien isoocílico del ácido alfa-ciano-beta,beta-difenilacrílico, éster metílico del ácido alfa-carbometoxi-cinámico, éster metílico o bien butílico del ácido alfa-ciano-beta-metil-p-metoxi-cinámico,



N-(beta-carbometoxi-vinil)-2-metil-indolina

- g) Compuestos de níquel, por ejemplo  
complejos de níquel del 2,2'-tiobis-(4-terciocetilfenol), como los complejos 1:1 y 1:2, eventualmente con otros ligandos, como n-butilamina,
5. complejos de níquel, de la bis-(4-terciocetilfenil)-sulfona como en el complejo 2:1, eventualmente con otros ligandos como ácido 2-etilcaprónico, ditiocarbamatodibutílico de níquel, sales de níquel
10. de ésteres monoalquílicos del ácido 4-hidroxi-3,5-di-terciobutilbencil-fosfónico, como el éster metílico, etílico o butílico, de complejo de níquel de la 2-hidroxi-4-metil-fenil-undecilcetonoxima, el 4-hidroxi-benzoato-3,5-di-terciobutílico de níquel.
15. h) Diamidas de ácido oxálico, por ejemplo  
4,4-di-octiloxioxanilida,  
2,2'-di-octiloxi-5,5'-di-terciobutil-oxanilida,  
2,2'-di-dodeciloxi-5,5'-di-terciobutil-oxanilida.
- 3.- Desactivadores metálicos, como
20. oxanilida,  
dihidrazida de ácido isoftálico,  
bis-fenilhidrazida de ácido sebácico,  
dihidrazida de ácido bis-bencilidenoxálico,  
dihidrazida de ácido N,N'-diacetil-adípico,
25. dihidrazida de ácido N,N'-bis-saliciloil-oxálico,  
N,N'-bis-saliciloil-hidrazina,  
N,N'-bis-(3,5-di-terciobutil-4-hidroxifenil-propionil)-  
-hidrazina.
- 4.- Fosfitos, como



- fosfitotrifenílico,  
fosfitos difenilalquílicos,  
fosfitos fenildialquílicos,  
fosfito trinonilfenílico,  
5. fosfito trilaurílico,  
fosfito trioctadecílico,  
3,9-di-isodeciloxi-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfaes  
piro-(5,5)-undecano,  
fosfito tri-(4-hidroxi-3,5-di-terci-butilfenílico).
10. 5.- Compuestos de estructuras de peróxido, como  
ésteres del ácido beta-tiodipropiónico, por ejemplo  
el éter laurílico, estearílico, miristílico o tri-  
decílico,  
sales del 2-mercaptobenzimidazol, por ejemplo la  
15. sal de zinc y la difeniltiourea para poliolefi-  
nas.
- 6.- Estabilizadores de poliamida, como  
sales de cobre en combinación con yoduros y/o otros  
compuestos de fósforo y sales de manganeso biva-  
20. lente.
- 7.- Coestabilizadores básicos, como  
polivinilpirrolidona,  
melamina,  
benzoguanamina,  
25. cianurato trialílico,  
diciandiamida,  
derivados de urea,  
derivados de hidrazina,  
aminas,



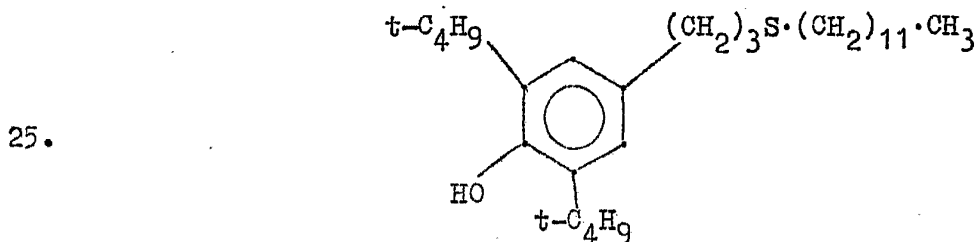
- poliamidas,  
poliuretanos,  
sales alcalinas y alcalinotérreas de ácidos grasos saturados e insaturados, superiores, como por ejemplo estearato de calcio.
- 5.
- 8.- Estabilizadores de cloruro de polivinilo, como compuestos orgánicos de estaño, compuestos orgánicos de plomo y sales de bario/cadmio de ácidos grasos.
- 9.- Agentes nucleantes, como
10. ácido 4-tercibutilbenzoico,  
ácido adípico,  
ácido difenilacético,
- 10.- Otros aditivos, como plastificantes, deslizantes, por ejemplo monoestearato de glicerina, emulgentes, antiestáticos, ignífugos, pigmentos, negro de humo, amianto, fibra de vidrio, caolín, talco.
- 15.

La invención se aclara en detalle en los ejemplos siguientes. Los tantos por ciento (%) significan en ellos tantos por cientos sobre el peso y las partes significan partes en peso.

20.

EJEMPLO 1

Preparación de



49,2 g (0,20 moles) de 4-allyl-2,6-di-tercibutilfenol se calientan a 115-120°C bajo atmósfera de nitrógeno



y agitación junto con 60,6 g (0,30 moles) de n-dodecilmercapto y 2 g de azo-iso-butironitrilo. La reacción se interrumpe después de 6 horas.

5. La destilación de la mezcla de reacción proporciona 2,6-di-tercibutil-4-(4-tia-hexadecil)fenol bruto de punto de ebullición<sub>0,01</sub>: 210-220°C como aceite ligeramente amarillento, que tras purificación cromatográfica en una columna de gel de sílice y cristalizado en metanol, proporciona cristales incoloros de punto de fusión 26-27°C (estabilizador nº1).
- 10.

EJEMPLO 2

- Si se trabaja como en el Ejemplo 1, pero sin embargo eligiendo los productos de partida, los compuestos 2.1.-2.21. obtenidos corresponden a las fórmulas relacionadas en la siguiente tabla 1.
- 15.

TABLA 1

Nº	Fórmula	Punto de ebullición/ punto de fusión (°C)
20. 2.1		p.e. <sub>0,01</sub> : 140-44 p.f.: 25-27 <sup>a</sup>
25. 2.2		p.e. <sub>0,11</sub> : 195-196
2.3		p.e.: -cromatografiado en SiO <sub>2</sub> ; aceite viscoso, incoloro.



TABLA 1 (cont.)

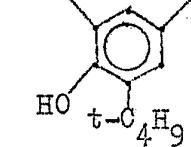
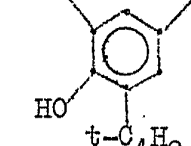
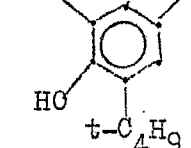
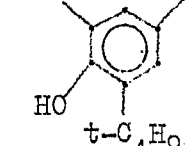
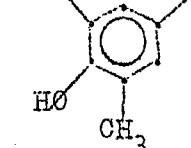
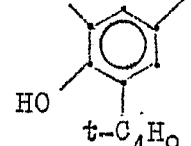
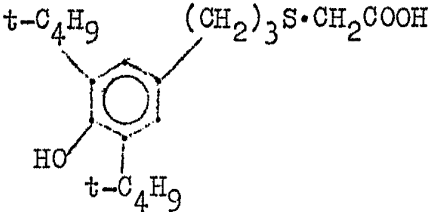
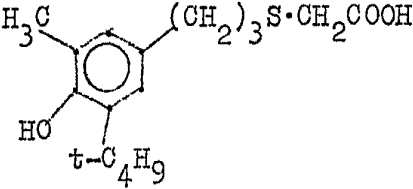
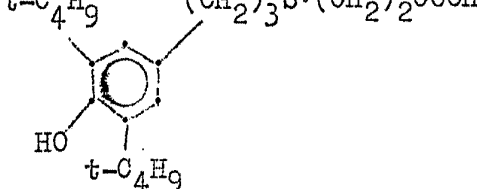
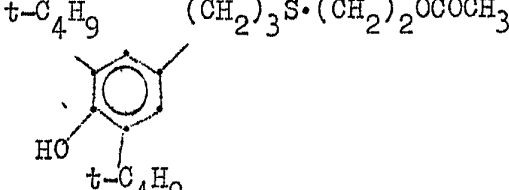
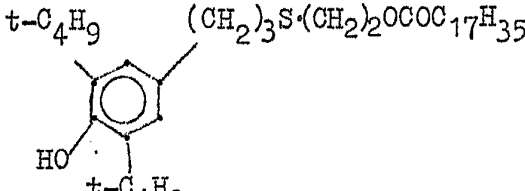
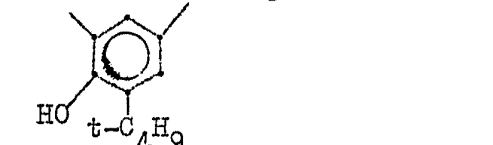
Nº	Fórmula	Punto de ebullición/ punto de fusión (°C)
5.	<p>2.4</p> <p><math>t-C_4H_9</math> <math>(CH_2)_3S \cdot (CH_2)_3SH</math></p> 	p.e. <sub>0,03</sub> : 189-192
10.	<p>2.5</p> <p><math>t-C_4H_9</math> <math>(CH_2)_3S \cdot (CH_2)_2OH</math></p> 	p.e. <sub>0,15</sub> : 164-165
15.	<p>2.6</p> <p><math>t-C_4H_9</math> <math>(CH_2)_3S \cdot CH_2COOCH_3</math></p> 	p.e. <sub>0,2</sub> : 180-182
20.	<p>2.7</p> <p><math>t-C_4H_9</math> <math>(CH_2)_3S \cdot CH_2COOC_{18}H_{37}</math></p> 	Destilado molecularmente a 210°/0,001 Torr; aceite viscoso, ligeramente amarillento
25.	<p>2.8</p> <p><math>t-C_4H_9</math> <math>(CH_2)_3S \cdot CH_2COOCH_3</math></p> 	p.e. <sub>0,5</sub> : 198-200
	<p>2.9</p> <p><math>t-C_4H_9</math> <math>(CH_2)_3S \cdot (CH_2)_2COOC_{18}H_{37}</math></p> 	p.e.: -cromatografiado en SiO <sub>2</sub> ; aceite viscoso, incoloro



TABLA 1 (cont.)

Nº	Fórmula	Punto de ebullición/ punto de fusión (°C)
5.	2.10  $\text{t-C}_4\text{H}_9 \quad (\text{CH}_2)_3\text{S}\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$	p.e. 0,12: 205-206
10.	2.11  $\text{H}_3\text{C} \quad (\text{CH}_2)_3\text{S}\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$	p.e. 0,10: 198-200 p.f.: 69-69,5
15.	2.12  $\text{t-C}_4\text{H}_9 \quad (\text{CH}_2)_3\text{S}\cdot(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	p.e. 0,2: 200-203 p.f.: 94-95
20.	2.13  $\text{t-C}_4\text{H}_9 \quad (\text{CH}_2)_3\text{S}\cdot(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}_3$	p.e. 0,3: 196-197
25.	2.14  $\text{t-C}_4\text{H}_9 \quad (\text{CH}_2)_3\text{S}\cdot(\text{CH}_2)_2\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35}$	p.f.: 43-44
2.15	 $\text{t-C}_4\text{H}_9 \quad (\text{CH}_2)_3\text{S}\cdot(\text{CH}_2)_{17}\cdot\text{CH}_3$	p.f.: 49-50

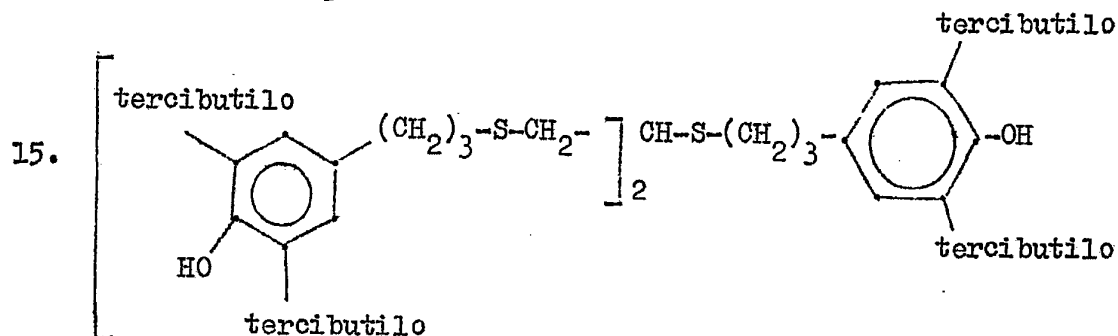


En igual forma pueden prepararse los compuestos siguientes :

- 2.16 nitrilo del ácido 6(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)4-tiacaprónico,
- 5. 2.17 nitrilo del ácido 6(3-metil-5-tercibutil-4-hidroxi-fenil)4-tiacaprónico,
- 2.18 2,6-di-tercibutil-4(4,7-di-tia-pentadecil)fenol,
- 2.19 2,6-di-tercibutil-4(4,7-di-tia-nonadecil)fenol,
- 2.20 2,6-di-tercibutil-4(4-tia-7-oxa-undecil)fenol,
- 10. 2.21 2,6-ditercibutil-4(4-tia-4-ciclohexil-butyl)-fenol,

EJEMPLO 3

Preparación de



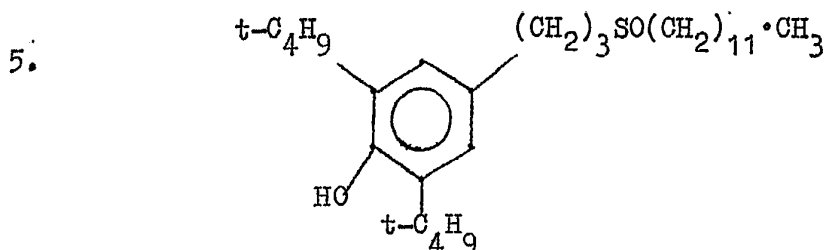
20. Se agita a 120-125°C durante 12 horas bajo agitación y atmósfera de nitrógeno una mezcla de 73,8 g (0,3 moles) de 4-alil-2,6-ditercibutilfenol, 11,6 g (0,083 moles) de 1,2,3-propantritol y 1,5 g de peróxido di-tercibutílico. Tras enfriado la mezcla de reacción se mantiene durante 2
25. horas bajo un vacío de 0,1 Torr a 160°C y el residuo se purifica cromatográficamente en una columna de gel de sílice. Se obtiene 1,2,3-tris[3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil]4-tia-butyl/propano como aceite viscoso, casi incoloro, cuya estructura se analizó mediante espectroscopia de H-NMR (esta-



bilizador número 3).

EJEMPLO 4

Preparación de

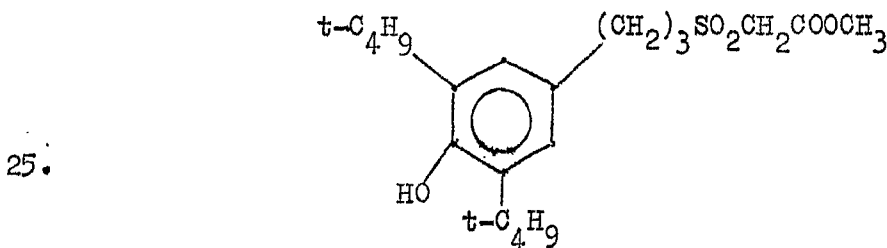


10. A una solución de 9 g (0,02 moles) de 2,6-di-tercibutil-4-(4-tia-hexadecil)fenol en 15 cc de acetona se añaden 2,2 cc de peróxido de hidrógeno al 30% y tras dos días de permanencia a temperatura ambiente se concentra la solución en vacío. Se obtiene sulfóxido 3(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)propil-dodecílico bruto como aceite incoloro, que tras purificación cromatográfica en una columna de gel de sílice, y cristalizado en acetona, proporciona cristales incoloros de punto de fusión 73-74°C (estabilizador núm. 4).

20.

EJEMPLO 5

Preparación de





5. A una solución de 30 g (0,085 moles) de éster metílico del ácido 6(3,5-di-terciobutil-4-hidroxifenil)3-tiacaprónico en 210 cc de ácido acético glacial se adicionan bajo refrigeración de hielo 25,6 cc de peróxido de hidrógeno al 30%, y tras tres días de permanencia a temperatura ambiente, se vierte la solución de reacción sobre hielo. El aceite precipitado se fija en cloruro de metileno, la fase orgánica se extrae sucesivamente con solución acuosa al 5% de bicarbonato sódico y agua y, tras secado sobre el sulfato sódico, se evapora el disolvente. Se obtiene 3(3,5-di-terciobutil-4-hidroxifenil)-propil-carbometoximetilsulfona, que, cristalizada en metanol/agua, proporciona cristales incoloros de punto de fusión 68-69° C (estabilizador número 5).

EJEMPLO 6

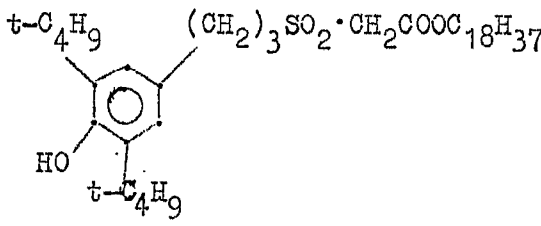
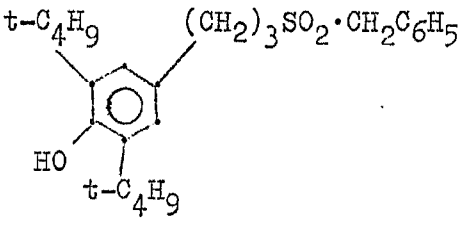
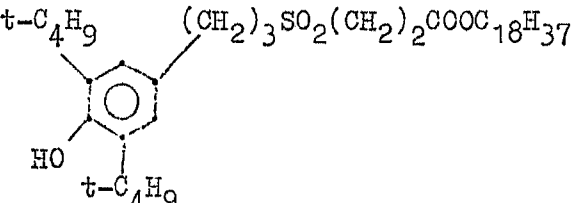
15. Si se trabaja como en el ejemplo 5, pero eligiendo los compuestos de partida, los compuestos obtenidos 6,1 a 6.5 corresponden a las fórmulas relacionadas en la tabla 2.

TABLA 2

Nº	Fórmula	Punto de fusión (°C)
20. 6.1		63-64
25. 6.2		61-62

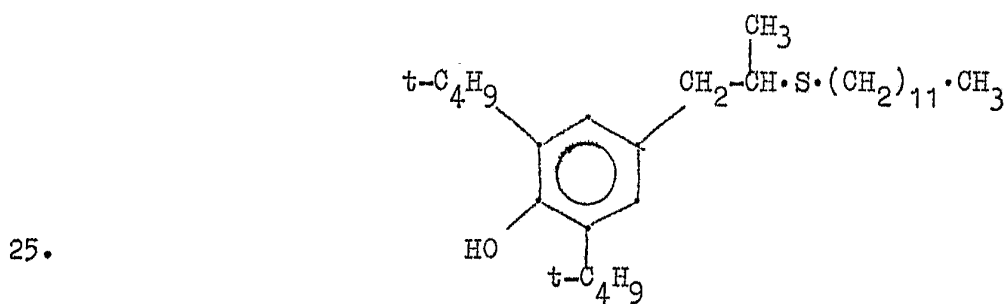


TABLA 2 (cont.)

Nº	Fórmula	Punto de fusión (°C)
5. 6.3	$\text{t-C}_4\text{H}_9 \quad (\text{CH}_2)_3\text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{COOC}_{18}\text{H}_{37}$ 	47,5-49
10. 6.4	$\text{t-C}_4\text{H}_9 \quad (\text{CH}_2)_3\text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 	148-149
15. 6.5	$\text{t-C}_4\text{H}_9 \quad (\text{CH}_2)_3\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_{18}\text{H}_{37}$ 	48-49

EJEMPLO 7

20. Preparación de



8,23 g (0,034 moles) de 4-(1-propenil)-2,6-di-tercibutilfenol de punto de ebullición<sub>12</sub>: 161-165°C, preparado a partir de 4-alil-2,6-di-tercibutilfenol, en corresponden-



5. cia de las indicaciones de J.Org.Chem. 29, 3014 (1964), se agitan bajo nitrógeno durante 10 horas a 115-120°C junto con 10,20 g (0,050 moles) de n-dodecilmercaptano y 1,2 g de bis-azo-isobutironitrilo. A continuación la mezcla de reacción se destila en vacío. Se obtiene 2,6-di-tercibutil-4--(3-tia-2-metilpentadecil)fenol de punto de ebullición<sub>0,06</sub>: 197-200°C como aceite viscoso, ligeramente amarillento, cuyos datos espectroscópicos de H-NMR y de masa concuerdan con la estructura indicada (estabilizador número 7).

10. EJEMPLO 8

Si se trabaja como bajo el Ejemplo 1, eligiendo los productos de partida, los compuestos obtenidos 8.1-8.5 corresponden a las fórmulas relacionadas en la siguiente tabla 3; además, los productos de partida relacionados en la tabla 4 se obtienen análogamente a la reacción para 4-alil-2,6-di-tercibutilfenol en la patente estadounidense 3.526.668.

TABLA 3

20.	Nº	Fórmula	Punto de ebullición (°C)
25.	8.1		175-176/ 0,33 Torr
	8.2		160-165/ 0,08 Torr



TABLA 3 (cont.)

Nº	Fórmula	Punto de ebullición (°C)
5. 8.3	$\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	170-173/ 0,07 Torr
10. 8.4		177-179/ 0,1 Torr
15. 8.5		Destilado mole- cularmente a 225°C/0,001Torr aceite viscoso

20.

TABLA 4

Nº	Fórmula	p.f./p.e. (°C)
25. 8.1		p.f. 67-68



TABLA 4 (cont.)

Producto de partida para el Ej.nº	Fórmula	p.f./p.e. (°C)
5.  8.2		p.e. 16: 162-163
10.  8.3		p.e. 16: 167-168
15.  8.4		p.e. 4: 117-120
20.  8.5		p.e. 12: 163-165

25.

EJEMPLO 9

Con los aditivos relacionados en la Tabla 5 se recubre en una concentración de 0,5% granulado de poliamidas 6 seca (viscosidad relativa = 2,9, 1% en ácido sulfúrico concentrado) y las mezclas recubiertas se granulan sobre



una extrusora de un solo husillo a 260°C. A partir de los granulados se prepara luego asimismo a 260°C, láminas prensadas de 0,3 mm y a partir de estas láminas prensadas se cortan a troquel tiras de ensayo de 1 cm. de ancho.

5. El ensayo sobre la actividad de los aditivos adicionados a las piezas a ensayar se realiza por envejecimiento al calor en un horno de aire circulante a 165°C. La descomposición termooxidativa del material durante el envejecimiento por calor se sigue mediante medición periódica de la viscosidad relativa de una solución al 1% en ácido sulfúrico al 96%, con lo que se determina el tiempo, después del cual la viscosidad relativa de 2,9 desciende a un valor de 2,0

TABLA 5

15.

Estabilizador ejemplo nº	Tiempo de envejecimiento por calor a 165°C para el descenso de la viscosidad de la solución $\eta_{rel}$ de 2,9 a 2,0 en horas
ninguno	9
1	48

20.

EJEMPLO 10

- 100 partes de polipropileno (índice de fusión 3,2 g/10 minutos, 230°C/2160 g) se mezclan intensamente durante 10 minutos con 0,2 partes de uno de los aditivos representados en la siguiente tabla 6. La mezcla obtenida se amasa durante 10 minutos a 200°C en un plastógrafo de Brabender, la masa con ello obtenida se prensa seguidamente en una prensa de platos múltiples a una temperatura de platos de 260°C para formar planchas de 1 mm de espesor, de las

25.



cuales se troquelan tiras de 1 cm de ancho y 17 cm de largo.

El ensayo sobre la actividad de los aditivos adicionados a las tiras de ensayo se realiza mediante envejecimiento por calor en un horno de aire circulante a 135°C

5. y 149°C, para lo cual se utilizan como comparación una tira de ensayo exenta de aditivo. Para ello se utilizan de cada formulación 3 tiras de ensayo. Como punto final se define la descomposición incipiente de la tira de ensayo, fácilmente visible.

10.

TABLA 6

Estabilizador ejemplo nº	Días hasta descomposición incipiente	
	149°C	135°C
ninguno	1	5
2.3	30	131
2.7	37	132
2.9	40	150
3	38	149

15.

EJEMPLO 11

100 partes de polipropileno (índice de fusión 3,2 g/10 minutos, 230°C/2160 g) se mezclan intensamente durante 10 minutos en un aparato sacudidor con 0,1 partes de uno de los aditivos relacionados en la siguiente tabla 7 y 0,3 partes de tiodipropionato dilaurílico.

25.

La mezcla obtenida se amasa durante 10 minutos a 200°C en un pastógrafo de Brabender, la masa con ello obtenida se prensa seguidamente en una prensa de platos múltiples a 260°C de temperatura de los platos para formar planchas



de 1 mm de espesor, de las cuales se troquelan tiras de 1 cm de ancho y 17 cm de longitud.

El ensayo según la actividad de los aditivos adicionados a las tiras de ensayos se realiza mediante envejecimiento por calor en un horno de aire circulante a 135°C

5. y 149°C, para lo cual se utiliza como comparación una tira de ensayo, que sólo contiene 0,3 partes de tiodipropionato dilaurílico. Para ello se utiliza de cada formulación 3 tiras de ensayo. Como punto final se define la descomposición incipiente de la tira de ensayo fácilmente perceptible.
- 10.

TABLA 7

Estabilizador ejemplo nº	Días hasta descomposición incipiente	
	149°C	135°C
ninguno	5	11
2.3	33	144
2.7	38	154
2.14	27	135
6.2	16	115

15.

EJEMPLO 12

Las piezas de ensayo descritas en el Ejemplo 10 se ensayaron además sobre su estabilidad al color, es decir:

- a) tras elaboración (Tabla 8, columna 2)
25. b) tras 500 horas de irradiación en un dispositivo Xenotest de la firma Hanau (Tabla 8, columna 3)
- c) después de 1 semana de tratamiento con agua hirviente (Tabla 8, columna 4).

Para la Tabla 8 se utilizó una escala de color em-



pírica, en la cual 5 significa falta de colorido, 4 significa una decoloración ligera apenas perceptible, 3, 2, 1 y <1 significan decoloración sucesivamente más intensa.

TABLA 8

5.

Estabilizador ejemplo nº	Valoración del color según la escala 1-5		
	Tras elaboración	Tras irradiación	Una semana de agua hirviente
2.3	4	4-5	4-5
2.7	4	4-5	4-5
2.9	4	4	4

10.

EJEMPLO 13

100 partes de polipropileno (índice de fusión 19 g/10 minutos; 230°C/2160 g) se mezclan intensamente durante 10 minutos en un aparato sacudidor con 0,1 parte de uno de los aditivos relacionados en la Tabla 9.

15.

La mezcla obtenida se extruye en una extrusora de un solo husillo de laboratorio ("Planvo") a una temperatura de la tobera de 260°C, 100 r.p.m. y un caudal de 50 g/min. y seguidamente se granula.

20.

El granulado obtenido se hila en un aparato de hilatura a una temperatura de tobera de 280°C para formar multifilamentos, que a continuación se estiran en proporción 1:5,5.

25.

Los filamentos obtenidos se someten en analogía a una norma AATCC, método de ensayo 23-1957, o "ensayo de decoloramiento por gases", que consiste en que las piezas de ensayo se someten a un gaseado de un quemador de gas butano a 60°C durante 24 horas.

El examen visual del color, muestra en varios ca-



5. sos, que las piezas de ensayo permanecen incoloras.

TABLA 9

Estabilizador ejemplo nº	Examen visual del color
ninguno	incoloro
octadecil-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato	amarillo
2,3	incoloro
4	incoloro

10.

EJEMPLO 14

De las planchas de ensayo de 1 mm de espesor descritas en el Ejemplo 10 se cortan con ayuda de un micrótopo virutas (recortes) de 25 micras de espesor. Estos recortes se comprimen entre rejas de acero inoxidable y los portadores de probeta así obtenidos se cuelgan en un horno de aire circulante y se envejece a 135°C o bien 147°C. Como producto final se define el tiempo, después del cual el polipropileno descompuesto en las rejas al golpearlas ligeramente cae en forma pulverizada (controles 1-2 por día). Los resultados se indican en horas y se compendian en la Tabla 10.

15.

20.

TABLA 10

Estabilizador ejemplo nº	Horas hasta la descomposición incipiente	
	147°C	135°C
ninguno	<10	<20
2.3	140	400
2.7	120	310

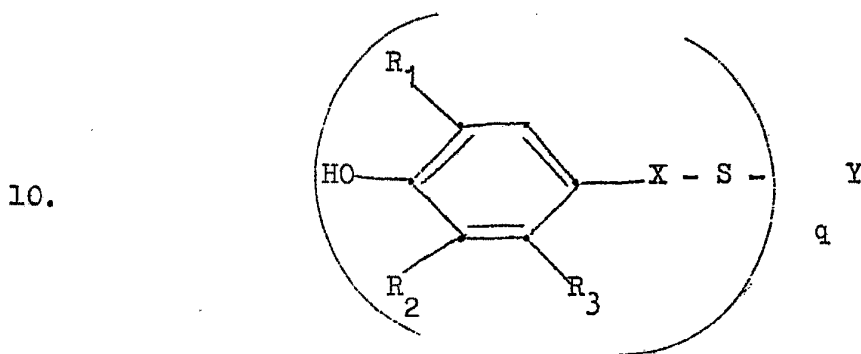
25.



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 nº 13646/72 del 18-9-72 y 10102/73 del 11-7-73

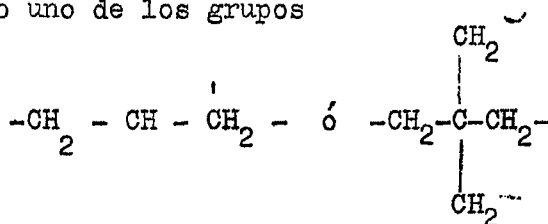
- 5. 1.- Procedimiento para la preparación de tialquilfenoles de la fórmula Ia



- 15. en la que
  - R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> significan, independientemente entre sí, alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, cicloalquilo con 6 a 8 átomos de carbono o aralquilo con 7 a 9 átomos de carbono,
- 20. R<sub>3</sub> significa hidrógeno o metilo,  
 X significa alquileno con 3 a 18 átomos de carbono, en donde el radical de fenol y el átomo de azufre están separados mediante 2 o 3 átomos de carbono,
- 25. Y significa alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, cicloalquilo con 5 a 8 átomos de car-

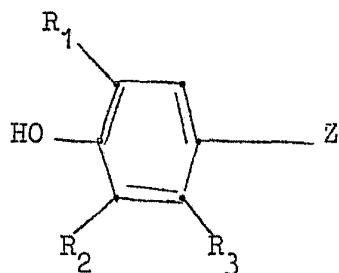


5. bono, aralquilo con 7 a 9 átomos de carbono, .oxaalquilo con 3 a 21 átomos de carbono, tia- alquilo con 3 a 21 átomos de carbono, mercap- toalquilo con 2 a 18 átomos de carbono, alcoxi- carbonilalquilo con 3 a 21 átomos de carbono, carboxialquilo con 2 ó 3 átomos de carbono, hidroxialquilo con 2 a 8 átomos de carbono, aciloxialquilo con 4 a 20 átomos de carbono, alquileno con 2 a 18 átomos de carbono, oxa- alquileno con 4 a 18 átomos de carbono, tia- alquileno con 4 a 18 átomos de carbono, hidro- xialquileno con 3 a 21 átomos de carbono, aci- loxialquileno con 5 a 23 átomos de carbono, alcoxialquileno con 4 a 22 átomos de carbono
- 10.
15. o uno de los grupos



20. en donde los heteroátomos en el radical Y de azufre a los átomos de azufre están separados entre si mediante por lo menos 2 átomos de carbono, y

25. q significa 1, 2, 3 ó 4  
 caracterizado porque se hace reaccionar a temperaturas de 50 - 160°C en presencia de un formador de radical un mol de un compuesto de la fórmula II



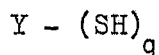
(II)

5. en la que

$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $p$  son como se ha definido bajo la fórmula Ia y

$Z$  significa el radical de un alqueno con 3 a 18 átomos de carbono,

10. en donde el doble enlace en el alqueno se halla o en conjugación o en posición alílica al núcleo de fenilo, con un mol de un compuesto de la fórmula III

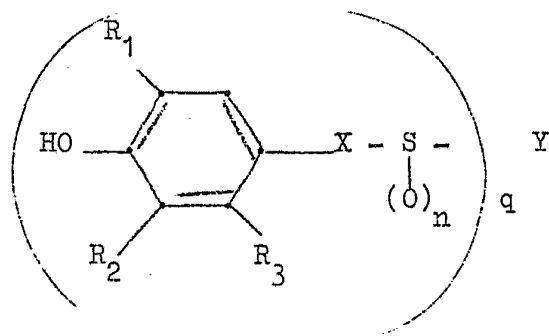


15. en la que

$Y$  y  $q$  son como se ha definido bajo la fórmula Ia.

2.- Procedimiento para la preparación de tialquil-fenoles de la fórmula Ib

20.



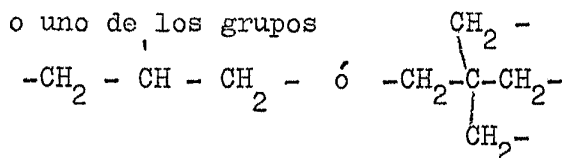
(Ib)

25.

en la que



- R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> significan, independientemente entre sí, alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, cicloalquilo con 6 a 8 átomos de carbono o aralquilo con 7 a 9 átomos de carbono,
- 5. R<sub>3</sub> significa hidrógeno o metilo,
- X significa alquileno con 3 a 18 átomos de carbono, en donde el radical de fenol y el átomo de azufre están separados por 2 ó 3 átomos de carbono,
- 10. Y significa alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, cicloalquilo con 5 a 8 átomos de carbono, aralquilo con 7 a 9 átomos de carbono, oxaalquilo con 3 a 21 átomos de carbono, tialquilo con 3 a 21 átomos de carbono, mercaptoalquilo con 2 a 18 átomos de carbono, alcoxicarbonilalquilo con 3 a 21 átomos de carbono, carboxialquilo con 2 ó 3 átomos de carbono, hidroxialquilo con 2 a 8 átomos de carbono, aciloxialquilo con 4 a 20 átomos de carbono,
- 15. alquileno con 2 a 18 átomos de carbono, oxaalquileno con 4 a 18 átomos de carbono, tialquileno con 4 a 18 átomos de carbono, hidroxialquileno con 3 a 21 átomos de carbono, aciloxialquileno con 5 a 23 átomos de carbono,
- 20. alcoxialquileno con 4 a 22 átomos de carbono
- 25.



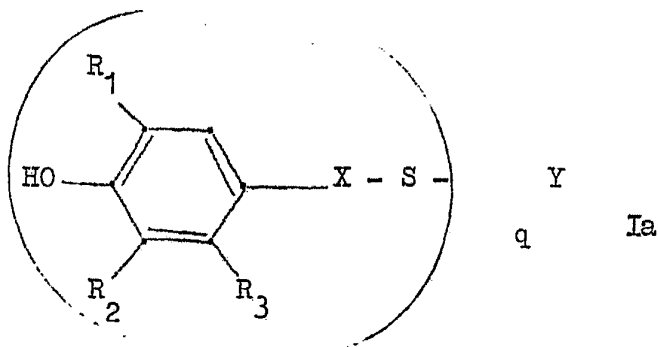


en donde los heteroátomos en el radical Y de azufre o los átomos de azufre están separados entre si mediante por lo menos 2 átomos de carbono,

n significa 1 ó 2, y

q significa 1, 2, 3 ó 4

caracterizado porque se hace reaccionar en un disolvente a 0 - 100°C un compuesto de la fórmula general Ia



con un agente de oxidación inorgánico u orgánico.

3.-Procedimiento para la preparación de tialquil-fenoles.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 44 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 17 SET. 1973

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIÑO