

32267

CASE 3-9126/+

Int. Cl. C08K

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

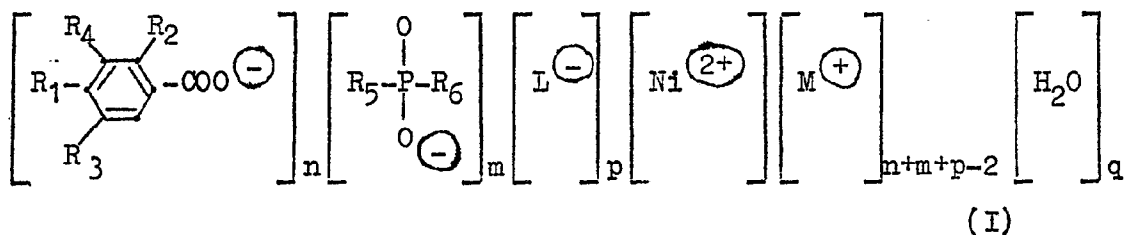
por PROCEDIMIENTO DE ESTABILIZADORES NIQUÉLICOS PARA POLÍ-
MEROS SINTÉTICOS", a favor de la firma suiza CIBA GEIGY AG,
residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento son nuevos complejos de níquel de ácidos hidroxibenzoicos, su preparación, su em-
pleo como estabilizadores actínicos y/o como receptores
de colorante para los substratos poliméricos y asimismo,
5. a título de artículo industrial, los polímeros que contengan los compuestos reivindicados.

Los nuevos compuestos tienen la fórmula I



- en la que
o bien
- R_1 significa un grupo hidroxílico y
 R_2 significa hidrógeno
5. o bien
- R_1 significa hidrógeno y
 R_2 significa un grupo hidroxílico;
 R_3 y R_4 , independientemente uno de otro, significan hidrógeno o alquilo;
10. R_5 significa alquilo, cicloalquilo, aralquilo, arilo; grupos de aralquilo o arilo mono-, di- o tri-substituidos por hidroxilo alquilo, cloro y/o grupos alcoxicos; alcóxido, cicloalcóxido, aralcóxido, arilóxido o bien aralcóxido o arilóxido mono- o di-substituidos en el radical arílico por alquilo, cloro y/o alcóxido;
15. R_6 significa hidrógeno, alquilo cicloalquilo, aralquilo, arilo; grupos de aralquilo o arilo mono-, di- o tri-substituidos por hidroxilo, alquilo cloro y/o grupos alcoxicos; alcóxido, cicloalcóxido, aralcóxido, arilóxido o bien aralcóxido o arilóxido mono- o di-substituidos en el radical arílico por alquilo, cloro y/o alcóxido;
20. L significa el anión monovalente de un ácido carboxílico;
25. M^+ significa un ión de metal alcalino;
 \underline{n} y \underline{m} significan 1 ó 2;

p significa 0 ó 1 a 2;

y

q significa 0 a 2.

Se prefieren los compuestos de la fórmula I en

5. los que

R₁ significa un grupo hidroxílico;

R₂ significa hidrógeno;

R₃ y R₄, independientemente uno de otro, significan hidrógeno o alquilo de 1 a 5 átomos de carbono;

10.

R₅ significa alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, ciclohexilo aralquilo de 7 a 11 átomos de carbono arilo de 6 a 10 átomos de carbono, grupos de aralquilo o arilo mono-, di- o tri-substituídos por hidroxilo, alquilo de

15.

1 a 4 átomos de carbono, cloro y/o grupos alcoxílicos de 1 a 4 átomos de carbono y en los que el radical aralquílico contiene de

20.

7 a 11 átomos de carbono mientras que el radical arílico contiene de 6 a 10 átomos de carbono; alcoxilo de 1 a 12 átomos de carbono; ciclohexoxilo, aralcoxilo de 7 a 11 átomos de carbono, ariloxilo de 6 a 10 átomos de carbono; o bien aralcoxilo o ariloxilo

25.

substituídos en el radical arílico por metilo, cloro y/o metoxilo y en los que el radical aralcoxílico contiene de 7 a 11 átomos de carbono mientras el radical ariloxílico contiene de 6 a 10 átomos de carbono;

- R_6 significa hidrógeno, alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, ciclohexilo, aralquilo de 7 a 11 átomos de carbono, arilo de 6 a 10 átomos de carbono, aralquilo o arilo mono-, di- o tri-substituidos por hidroxilo, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, cloro y/o grupos alcoxílicos de 1 a 4 átomos de carbono y en los que el radical aralquílico contiene de 7 a 11 átomos de carbono mientras que el radical arílico contiene de 6 a 10 átomos de carbono; alcoxilo de 1 a 12 átomos de carbono, ciclohexoxilo, aralcoxilo de 7 a 11 átomos de carbono, ariloxilo de 6 a 10 átomos de carbono; o aralcoxilo o ariloxilo substituidos en el radical arílico por metilo, cloro y/o metoxilo y en los que el radical aralcoxílico contiene de 7 a 11 átomos de carbono mientras el radical ariloxílico contiene de 6 a 10 átomos de carbono;
5. 10. 15. 20. L significa el anión de un ácido carboxílico alifático de 2 a 18 átomos de carbono;
- y
- M^+ significa un ión de sodio o de potasio.

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

- R_3 y R_4 significan butilo terciario;
- R_5 significa alquilo de 2 a 12 átomos de carbono, ciclohexilo bencilo, fenilo; bencilo o fenilo substituidos por hidroxilo y por butilo

terciario; o alcoxilo de 1 a 8 átomos de carbono;

5. R_6 significa hidrógeno, alquilo de 2 a 12 átomos de carbono, ciclohexilo, fenilo o alcoxilo de 2 a 8 átomos de carbono;

y

- L significa el anión del ácido acético o el anión del ácido 2-etilcaprónico.

10. Entre los compuestos de la fórmula I preferidos especialmente destacan como sumamente valiosos aquellos en los que

R_5 significa dodecilo, butoxilo o bien fenilo o bencilo substituidos por hidroxilo y por butilo terciario;

15. R_6 significa hidrógeno o alcoxilo de 2 a 4 átomos de carbono;

L significa el anión del ácido etilcaprónico;

M+ significa el ión de sodio;

n y m significan 1;

20. p significa 0;

y

q significa 0 a 1,5.

25. Cuando R_3 , R_4 , R_5 o R_6 son alquilo, puede tratarse de grupos alquílicos lineales o ramificados; por ejemplo, de metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo normal, hexilo normal, octilo normal, 2-etilhexilo, dodecilo normal o octadecilo normal. Cuando R_5 o R_6 significan aralquilo o aralquilo substituido, puede tratarse, por ejemplo, de bencilo, 4-metilbencilo, 4-isopropilbencilo, 3-clorobencilo,

- 4-metoxibencilo, 4-hidroxi-3,5-di-terciobutilbencilo, 2,4-diclorobencilo, 2-cloro-4-metilbencilo, 1- o 2-naftilmetilo, feniletilo o 2-naftiletilo. En el significado de arilo o de arilo substituído, en el caso de R_5 o R_6 puede tratarse, por ejemplo, de fenilo, difenilo, naftilo, 4-metilfenilo, 3-clorofenilo, 3,4-diclorofenilo, 4-metoxinaftilo-1, 4-butoxifenilo, 3-cloro-4-metilfenilo o 3-etoxifenilo. Cuando R_5 o R_6 significan cicloalquilo, puede tratarse, por ejemplo, de ciclopentilo o ciclohexilo. Cuando R_5 o R_6 significan un radical alooxílico o cicloalcoxílico, puede tratarse, por ejemplo de un radical de metoxilo, etoxilo, isopropoxilo, butoxilo, hexoxilo, 2-etilhexoxilo o ciclohexoxilo. R_5 o R_6 en el significado de aralcoxilo o de aralcoxilo substituído pueden ser, por ejemplo, un radical de benzoxilo, 4-clorobenzoxilo, 2,4-diclorobenzoxilo, 3-metilbenzoxilo o 2-feniletoxilo. R_5 o R_6 en el significado de ariloxilo o de ariloxilo substituído pueden ser, por ejemplo, un grupo de fenoxilo 4-clorofenoxilo, 4-terciobutilfenoxilo, 4-terciocetilfenoxilo o 1- o 2-naftoxilo, 4-metoxifeniloxilo.

- L^- es, según la definición, el anión monovalente de un ácido carboxílico alifático. Los ácidos carboxílicos pueden estar insaturados y llevar substituyentes, como, por ejemplo, grupos de éter o de éster.
25. Ejemplos de ácidos carboxílicos apropiados son: el ácido acético, el ácido glicólico, el éster monohexílico del ácido diglicólico, el ácido láctico, el ácido 2-etilcaprónico, el éster monobutílico del ácido

maleico, el éster monododecílico del ácido triodiglicólico, el ácido láurico, el ácido oleico y el ácido esteárico.

- M+, en el significado de catión de metal alcalino puede ser Na+, K+, Li+, Rb+ o Cs+. El contenido de agua expresado por $[H_2O]_q$ en la fórmula I es atribuible la mayoría de las veces a un contenido de agua de las sales metálicas empleadas como material de partida. Según sean las condiciones de aislamiento y de secado, esta agua puede aparecer en parte como ligando del átomo central M+ y en parte también estar incluida como agua de cristalización en el producto final. Por ello el coeficiente q puede tener, dentro de los límites indicados, tanto el valor de un número entero como el valor de un número fraccionario.

- Los compuestos de la fórmula I son, lo mismo como compuestos individuales que como mezclas, estabilizadores excelentes para los polímeros contra la degradación inducida por la luz y buenos receptores para los colorantes quelatizables.

- Se conocía ya la estabilización de las poliolefinas con simples benzoatos de níquel. Sin embargo, los nuevos complejos de níquel tienen sorprendentemente respecto a estas sales mejor termoestabilidad. Por lo tanto, es posible manipularlos a temperatura más alta sin que las poliolefinas se decoloren, como ocurría con los benzoatos de níquel conocidos antes.

Además, los nuevos complejos de níquel muestran acción antiactínica más intensa que la de los benzoatos de níquel ya conocidos, a pesar de tener menor contenido de níquel que éstos. Pero sobre todo son superiores a los

benzoatos de níquel conocidos en el sector de la estabilización de las poliolefinas, porque los compuestos de la fórmula I conformes a este invento se disuelven con facilidad en este substrato y no tienen tendencia a rezumar.

5. Se han dado a conocer también como estabilizadores para las poliolefinas complejos de níquel con tiobisfenoles y aminas. Respecto a estos compuestos, los nuevos complejos de níquel de la fórmula I manifiestan una acción antiactínica mucho menor.
10. En concepto de substratos poliméricos que es posible resguardar de la degradación con los complejos de níquel de la fórmula I cabe citar principalmente las poli-alfa-olefinas, como el polietileno, el polietileno reticulado el polipropileno el poliisobutileno, 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-butadieno-estireno; los copolímeros de las olefinas 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, con hexadieno, dicitlopentadieno o etiliden-norborneno); y las mezclas de los homopolímeros citados antes, como, por ejemplo, las mezclas de polipropileno y polietileno, de polipropileno y polibuteno-1 y de polipropileno y poliisobutileno. Se prefieren en este aspecto el polipropileno, lo mismo que sus mezclas y los copolímeros que contienen unidades propilénicas, y el polietileno.

- 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. De preferencia se añade a éste de 0,05 a 1,5 % en peso, y con especial preferencia de 0,1 a 0,8 % en peso, calculado respecto al material que se ha de estabilizar. La incorporación es posible después de la polimerización; por ejemplo, por mezcla de uno a lo menos de los compuestos de la fórmula I, y eventualmente otros aditivos, en la fusión según los métodos corrientes en la técnica, antes del moldeo o durante él, o también por aplicación de los compuestos disueltos o dispersos al eventualmente con evaporación ulterior del disolvente.
- 5.
- 10.

- Los compuestos de la fórmula I pueden también incorporarse en forma de una "masterbatch" o preparación generatriz, que contenga el estabilizador de níquel, por ejemplo, en concentración de 2,5 a 25 % en peso, al polímero que se ha de estabilizar.
- 15.

- En el caso del polietileno reticulado, estos compuestos se añaden antes de la reticulación. Como otros aditivos junto con los cuales es posible añadir los estabilizadores utilizables en virtud de este invento cabe señalar:
- 20.

1. Antioxidantes

1.1. 2,6-dialquilfenoles simples, como, por ejemplo :

- 25.
- el 2,6-di-tercibutil-4-metilfenol
 - el 2-tercibutil-4,6-dimetilfenol
 - el 2,6-ditercibutil-4-metoximetilfenol y
 - el 2,6-dioctadecil-4-metilfenol.

- 1.2. Derivados de hidroquinonas alquiladas, como, por ejemplo :
la 2,5-di-tercibutil-hidroquinona
la 2,6-di-tercibutil-hidroquinona
5. la 2,5-terciamil-hidroquinona
el 2,5-di-tercibutil-4-hidroxi-anisol
el 3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-anisol
el fosfito de tris-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi -
fenilo)
10. el estearato de 3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilo
y
el adipato de bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-
fenilo).
- 1.3. Eteres tiodifenílicos hidroxilados, como, por
15. ejemplo :
el 2,2'-tio-bis-(6-tercibutil-4-metilfenol)
el 2,2'-tio-bis-(4-octilfenol)
el 4,4'-tio-bis-(6-tercibutil-3-metilfenol)
el 4,4'-tio-bis-(3,6-di-secuamil-fenol)
20. el 4,4'-tio-bis-(6-tercibutil-2-metilfenol)
y
el disulfuro de 4,4'-bis-(2,6-dimetil-4-hidroxi-
fenilo).
- 1.4. Alquiliden-bisfenoles, como, por ejemplo :
25. el 2,2'-metilen-bis-(6-tercibutil-4-metilfenol)
el 2,2'-metilen-bis-(6-tercibutil-4-etilfenol)
el 4,4'-metilen-bis-(6-tercibutil-2-metilfenol)
el 4,4'-metilen-bis-(2,6-di-tercibutil-fenol)
el 2,6-di-(3-tercibutil-5-metil-2-hidroxibencil)-

- 4-metilfenol
- el 2,2'-metilen-bis-[4-metil-6-(alfa-metilciclohexil)-
-fenol]
- el 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxi-fenil)-butano
5. el 1,1-bis-(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metilfenil)-
butano
- el 2,2-bis-(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metilfenil)-
butano
- el 2,2-bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)-pro -
10. pano
- el 1,1,3-tris-(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metilfenil)-
butano
- el 2,2-bis-(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-n.
dodecilmercapto-butano
15. el 1,1,5,5-tetra-(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metil-
fenil)-pentano y
- el bis-[3,3-bis-(3'-tercibutil-4'-hidroxifenil)-bu-
tirato] de etilenglicol.
- 1.5. Compuestos de O-, N- y S-bencilo, como, por ejemplo :
20. el éter 3,5,3',5'-tetra-tercibutil-4,4'-dihidroxi-
dibencílico
- el éster octadecílico del ácido 4-hidroxi-3,5-di-
metilbencil-mercaptoacético
- la tri-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-amina
25. y
- el tereftalato de bis-(4-tercibutil-3-hidroxi-2,6-
-dimetilbencil)-ditiol.
- 1.6. Esteres malónicos hidroxibencilados, como, por ejem-
plo :

- el éster dioctadecílico del ácido 2,2-bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-malónico
- el éster dioctadecílico del ácido 2-(3-tercibutil-4-hidroxi-5-metilbencil)-malónico
5. el éster didodecilmercapto-etílico del ácido 2,2-bis-(3,5-ditercibutil-4-hidroxibencil)-malónico
- y
- el éster di-[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenílico] del ácido 2,2-bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil)-malónico.
- 10.
- 1.7. Aromáticos hidroxibencílicos, como, por ejemplo :
- el 1,3,5-tri-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno
- el 1,4-di-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil)-2,3,5,6-tetrametil-benceno y
15. el 2,4,6-tri-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-fenol.
- 1.8 Compuestos de s-triacina, como, por ejemplo :
- la 2,4-bis-octilmercapto-6-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxianilino)-s-triacina
20. la 2-octilmercapto-4,6-bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxianilino)-s-triacina
- la 2-octilmercapto-4,6-bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenoxi)-s-triacina
25. la 2,4,6-tris-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenoxi)-s-triacina
- la 2,4,6-tris-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifeniletíl)-s-triacina y
- el isocianurato de 1,3,5-tris-(3,5-di-tercibutil-

-4-hidroxi-bencilo).

- 1.9. Amidas del ácido beta-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)-propiónico, como, por ejemplo :
5. la 1,3,3-tris-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil-propionil)-hexahidro-s-triacina y
la N,N'-di-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil -propionil)-hexameten-dianina.
- 1.10. Esteres del ácido beta-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)-propiónico con alcoholes monovalentes o poli-
10. valentes, como por ejemplo, con :
- metanol, etanol octadecanol, 1,6-hexandiol, 1,9-nonandiol, etilenglicol, 1,2-propandiol, dietilenglicol, tiodietilenglicol, neopentilglicol, pentaeritrita, 3-tia-undecanol, 3-tia-pentadecanol,
15. trimetil-hexandiol, trimetiloletano, trimetilolpropano, isocianurato de tris-hidroxietilo y 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo(2,2,2)-octano.
- 1.11. Esteres del ácido beta-(5-tercibutil-4-hidroxi-3-metilfenil)-propiónico con alcoholes monovalentes
20. o polivalentes, como por ejemplo con :
- metanol, etanol, octadecanol, 1,6-hexandiol, 1,9-nonandiol, etilenglicol, 1,2-propandiol, dietilenglicol, tiodietilenglicol, neopentilglicol, pentaeritrita, 3-tia-undecanol, 3-tia-pentadecanol, trimetil-hexandiol, trimetiloletano, trimetilolpropano, isocianurato de tris-hidroxietilo y 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo(2,2,2)-octano.
25. 1.12. Esteres del ácido 3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil-acético con alcoholes monovalentes o polivalentes,

- como, por ejemplo, con :
- metanol, etanol, octadecanol, 1,6-hexandiol, 1,9-nonandiol, etilenglicol, 1,2-propandiol, dietilenglicol, tiodietilenglicol, neopentilglicol, pentaeritrita, 3-tia-undecanol, 3-tia-pentadecanol, trimetilhexandiol, trimetiloetano, trimetilolpropano, isocianurato de tris-hidroxi-etilo y 4-hidroxi-etil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo(2,2,2)-octano.
- 5.
- 1.13. Acilaminofenoles, como, por ejemplo:
10. la amida del ácido N-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-esteárico y
la N,N'-di-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-tio-bis-acetanida.
- 1.14. Fosfonatos de bencilo, como, por ejemplo :
15. el éster dietílico del ácido 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil-fosfónico
el éster dietílico del ácido 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil-fosfónico
el éster dioctadecílico del ácido 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil-fosfónico y
20. el éster dioctadecílico del ácido 5-tercibutil-4-hidroxil-3-metilbencil-fosfónico.
- 1.15. Derivados de aminoarilo, como, por ejemplo :
25. la fenil-1-naftilamina
la fenil-2-naftilamina
la N,N'-difenil-p-fenilendiamina
la N,N'-di-secubutil-p-fenilendiamina
la N,N'-di-2-naftil-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-octil-iminodibencilo y

la 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada.

2. Absorbedores de luz ultravioleta y agentes antiactínicos.

5. 2.1. 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazoles, como por
ejemplo, el derivado de
5'-metilo,
3',5'-di-tercibutilo,
5'-tercibutilo,
10. 5'-(1,1,3,3-tetrametilbutilo)
5-cloro-3',5'-di-tercibutilo,
5-cloro-3'-tercibutil-5'-metilo,
3'-secubutil-5'-tercibutilo,
3'-alfa-metilbencil-5'-metilo,
15. 3'-alfa-metilbencil-5'-metil-5-cloro,
4'-hidroxilo,
4'-metoxilo,
4'-octoxilo,
3',5'-di-tercianilo,
20. 3'-metil-5'-carbonetoxietilo y
5-cloro-3',5'-di-tercianilo.
- 2.2. 2,4-bis-(2'-hidroxifenil)-6-alkil-s-triacinas,
como por ejemplo, el derivado de
6 -etilo,
25. 6-heptadecilo o
6-undecilo.
- 2.3. 2-hidroxi-benzofenonas, como, por ejemplo, el deri -
vado de
4-hidroxilo,

- 4-metoxilo,
- 4-octoxilo,
- 4-decilo xilo,
- 4-dodecilo xilo,
- 5. 4-benciloxilo,
- 4,2',4'-trihidro xilo o
- 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxilo.
- 2.4. 1,3-bis-(2'-hidroxi-benzoil)-bencenos, como, por ejemplo :
- 10. el 1,3-bis-(2'-hidroxi-4'-hexilo xi-benzoil)-ben ceno
- el 1,3-bis-(2'-hidroxi-4'-octilo xi-benzoil)-ben ceno
- y
- el 1,3-bis-(2'-hidroxi-4'-dodecilo xi-benzoil)-ben ceno.
- 15. 2.5. Esteres de ácidos benzoicos, eventualmente substituídos como, por ejemplo :
- el salicilato de fenilo
- el salicilato de octilfenilo
- la di-benzoil-resorcina
- 20. la bis-(4-tercibutilbenzoil)-resorcina
- la benzoil-resorcina
- el éster 2,4-di-tercibutil-fenílico del ácido 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoico
- el éster 2,4-di-tercibutil-octadecílico del ácido 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoico o
- 25. el éster 2-metil-4,6-di-tercibutil-fenílico del ácido 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoico.
- 2.6. Acrilatos, como, por ejemplo :
- el éster etílico o isooctílico del ácido alfa-cia-

- no-beta,beta-difenil-acrílico
el éster metílico del ácido alfa-carbonetoxi-cinámico -
nico,
el éster metílico o butílico del ácido alfa-ciano-
-beta-metil-p-metoxi-cinámico y
5. la N-(beta-carbonetoxi-vinil)-2-metil-indolina.
- 2.7. Aminas impedidas estéricamente, como, por ejemplo :
la 4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina
la 4-estearoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina
10. el sebacato de bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidilo)
y
la 3-n.octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triaza-espiro-
(4,5)decan-2,4-diona.
- 2.8. Diamidas de ácido oxálico, como, por ejemplo :
15. la 4,4'-di-octiloxi-oxanilida
la 2,2'-di-octiloxi-5,5'-di-tercibutil-oxanilida
la 2,2'-di-dodeciloxi-5,5'-di-tercibutil-oxanilida
la 2-etoxi-2'-etil-oxanilida
la N,N'-bis-(3-dimetilaminopropil)-oxalamida
20. la 2-etoxi-5-tercibutil-2'-etil-oxanilida y su mez -
cla con la 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-tercibutil-oxani-
lida y
las mezclas de oxanilidas orto- y para-metoxi-di -
substituídas y orto- y para-etoxi-disubstituídas.
25. 3. Fosfitos, como, por ejemplo :
el fosfito de trifenilo
los fosfitos de difenil-alquilo
los fosfitos de fenil-dialquilo
el fosfito de tri-(nonilfenilo)

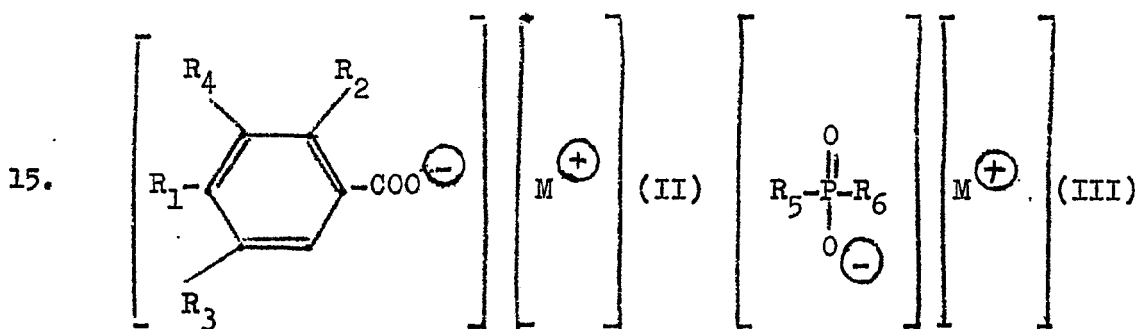
- el fosfito de trilaurilo
- el fosfito de tricetadecilo
- el 3,9-di-isodeciloxi-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfa-espiro(5,5)undecano y
- 5. el fosfito de tri-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenilo).
- 4. Compuestos destructores del peróxido, como, por ejemplo :
 - los ésteres (por ejemplo, el éster láurico, esteárico, mirístico o tridecílico) del ácido beta-tio-di-propiónico
 - 10. las sales (por ejemplo, la sal zincica) del 2-mercaptobencimidazol y la difeniltiourea.
 - 5. Coestabilizadores básicos, como, por ejemplo :
 - 15. la melamina
 - la benzoguanamina
 - la polivinilpirrolidona
 - la dicianidamida
 - el cianurato de triálilo
 - 20. los derivados de urea
 - los derivados de hidracina
 - las aminas
 - las poliamidas
 - los poliuretanos y
 - 25. las sales alcalinas y alcalinotérreas de ácidos grasos superiores (por ejemplo, estearato de calcio, estearato de zinc, estearato de magnesio, ricinato de sodio ó palmitato de potasio)
 - 6. Agentes de nucleación, como, por ejemplo :

el ácido 4-tercibutilbenzoico
 el ácido adípico y
 el ácido difenilacético.

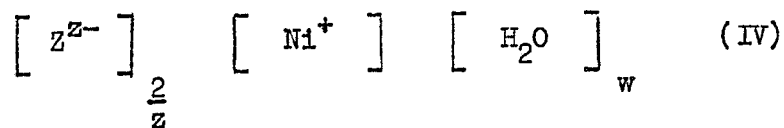
7. Otros aditivos, como. por ejemplo :

5. plastificantes, reguladores de la fluencia, emulgentes, materias de relleno, hollin, amianto, cao-
 lin, talco, fibras de vidrio, pigmentos, ignifugan-
 tes y antiestáticos.

10. Los compuestos de la fórmula (I) pueden prepa-
 rarse en términos generales por reacción de una mezcla
 de las sales alcalinas de las fórmulas (II) y (III).



20. con una sal de níquel de la fórmula (IV)



25. en un disolvente y en la relación de (II) : (III) : (IV)
 = n : m : 1. Los símbolos R_1 a R_6 y M^{+1} en las fórmulas
 II a IV, lo mismo que \underline{n} y \underline{m} , tienen el mismo significado
 que en la fórmula I. Z^{z-} significa un anión cualquiera,
 inorgánico u orgánico, de carga z^- , cuya sal de níquel
 de la fórmula IV es soluble en el medio de reacción. El

índice w puede asumir los valores de 0 a 6.

- La preparación de los ácidos libres correspondientes a las sales alcalinas de la fórmula II está descrita en la patente norteamericana núm. 3.189.690. Las sales alcalinas pueden incluirse tales como son o prepararse directamente en el medio de reacción por neutralización de los ácidos correspondientes. Lo mismo cabe decir de las sales alcalinas de la fórmula III, cuyos ácidos libres son asequibles por procedimientos conocidos; por ejemplo, tal como se describe en Houben-Weyl, volumen 12/1, págs. 220 y siguientes, 294 y sigs. y 408 y sigs. y volumen 12/2, págs. 5 y sigs. y 226 y sigs.

- Como disolvente para esta reacción se prestan, por ejemplo, el agua, los alcoholes (en particular, el metanol, el etanol y el isopropanol), el éter monocalcúlico de etilenglicol, el dioxano, el sulfóxido de dimetilo y las mezclas respectivas.

- En calidad de sales metálicas de la fórmula IV son aptos, por ejemplo, el hexahidrato de cloruro de níquel, el dihidrato de cloruro de níquel, el bromuro de níquel, el hexahidrato de sulfato de níquel, el tetrahidrato de acetato de níquel, el estearato de níquel y la sal níquelica del ácido 2-etilcaprónico.

- La reacción se desarrolla por calentamiento durante varias horas de la solución reaccional a temperatura de unos 30 a 130° C. Pero en ciertos casos sólo se requiere la mixturación de los componentes en uno de los disolventes que se han mencionado. Dado que en estos métodos de preparación las reacciones son por lo general reaccio-

nes de equilibrio, los compuestos de la fórmula I formados suelen aparecer en forma de mezclas, cuya composición se diferencia por valores distintos para n, m, p y q.

5. No obstante, los compuestos de la fórmula I pueden prepararse también a partir de los ácidos libres correspondientes a las sales alcalinas de las fórmulas II y III, haciendo reaccionar un equivalente de cada uno de estos ácidos con un equivalente (suspendido, por ejemplo, en un disolvente) de sal de níquel, como carbonato de níquel, bicarbonato de níquel o hidróxido de níquel recién precipitado.
10. Este método de preparación es apto sobre todo cuando estos ácidos libres dan reacción ácida suficientemente fuerte y cuando han de prepararse compuestos de la fórmula I en los que es $n = m = 1$.
- 15.

Como disolventes para este tipo de preparación son aptos, por ejemplo, el agua y los disolventes orgánicos como los éteres (por ejemplo, dioxano o éter dimetílico de etilenglicol), o las mezclas de agua con alcoholes (en particular, con etanol o isopropanol). La reacción se realiza ventajosamente por calentamiento en reflujo de la mezcla reaccional durante varias horas.

20.

El aislamiento de los complejos de la fórmula I se determina según la solubilidad de ellos y la solubilidad que tiene en el disolvente empleado la sal alcalina $[M^+][Z^-]$ que eventualmente se origina durante la reacción. Si el complejo es insoluble en dicho disolvente, se le puede aislar por filtración. Si la sal alcalina es insoluble, se la separa por filtración y se obtiene el complejo eva-

25.

porando la solución. Si ambos componentes son solubles, se evapora la solución y se aísla el complejo por extracción con un disolvente de escasa polaridad en el que la sal alcalina sea insoluble. Como tal disolvente son aptos, por ejemplo, el éter dietílico, el cloruro de metileno, el cloroformo, el benceno, el tolueno o el hexano.

5. Si el anión $[Z^{\ominus}]$ tiene poder de coordinación suficientemente fuerte, puede incorporarse en el complejo metálico como ligando L^{\ominus} . En concepto de ión antagonista puede entonces actuar como componente del complejo el catión alcalino $[M^{\ominus}]$. En estos casos no se aísla en la elaboración descrita antes ninguna sal alcalina porque ésta se ha vuelto componente del complejo soluble.

10. Los productos que con estas operaciones de aislamiento no se obtienen en muchos casos en forma pura, sino como mezclas de complejos de la fórmula I, son tan aptos para la estabilización de polímeros como los complejos homogéneos.

15. La preparación y el empleo de los compuestos de la fórmula I se describe con más detalle en los ejemplos que siguen. En ellos, los porcentajes (%) significan porcentajes en peso, y las partes, partes en peso.

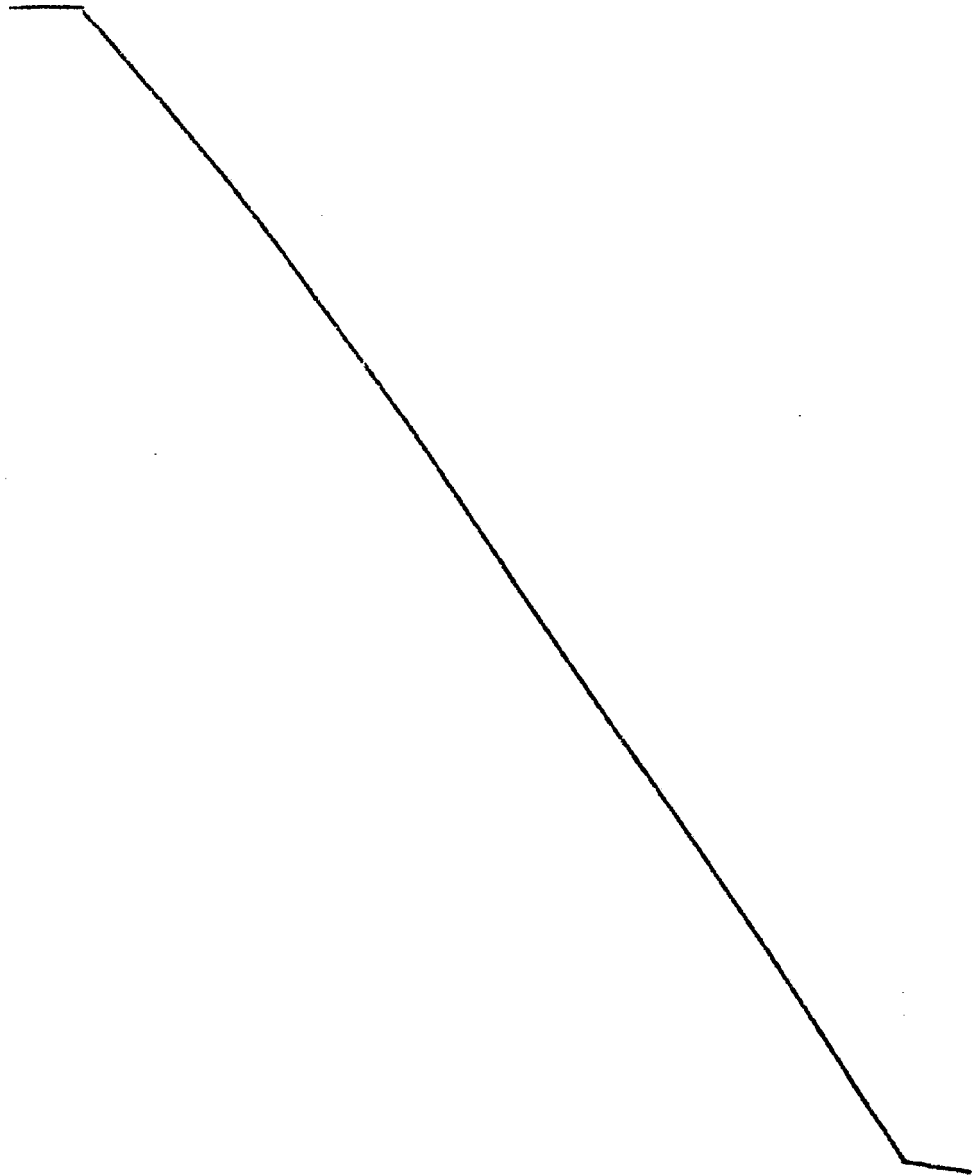
EJEMPLOS 1 a 3

20. Se disuelven 27,2 g (0,1 mol) de 3,5-di-terciobutil-4-hidroxibenzoato sódico y 0,1 mol de la sal sódica de la columna 2 de la Tabla I en la cantidad de agua indicada en la columna 3. Se instilan en la solución, a la temperatura del ambiente, 1,03 moles de las soluciones acuosas de sal de níquel cuya composición se define en la columna

25.

4 de la tabla. Se lava con agua el precipitado formado, se le seca durante 5 horas a 80° C y con presión de 11 mm de Hg y luego se le extrae a la temperatura del ambiente con el agente extractor indicado en la columna 5 de la tabla. El extracto, evaporado hasta sequedad, se seca a 80° C y con presión de 11 mm de Hg durante 16 horas.

Por este procedimiento se obtienen los complejos de níquel de la columna 6 de la Tabla I, cuyos datos analíticos y propiedades se exponen en las columnas 7 a 10.



T A B L A I

1 Ejemplo nº	2 Sal sódica del ligado	3 Agua, en cc, como disol- vente	4 Sal níquel- lica en co- de agua	5 Agen- te ex- trac- tor	6 Complejo de Ni de la composi- ción (x=3,5-di- tercibutil-4- hidroxibenzoa- to	7 Contenido % Ni	8 Contenido P	9 Solubilidades: (h) a tempera- tura de ebulli- ción (k) a la temperatura del ambiente	10 Color
1	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{ONa} \end{array}$	800	Acetato de Ni 4H ₂ O (100)	ben- ceno	NiXY, 3/4 H ₂ O Y = O-etil-d6 decil-fosfona- to	9.75	4.95	Etanol (k) Ligrofina (k)	Amari- llo claro
2		130	Acetato de Ni 4 H ₂ O (100)	ben- ceno	Mezcla de di- versos com- plejos del Ni 2 con los ligandos X, Y y H ₂ O Y=anión del ácido 3,5-di- tercibutil-4- hidroxibencil- fosfonoso	9.2	4.5	Etanol (k) Tolueno (k) Ligrofina (h)	verde
3		500	NiCl ₂ 6420 (50)	he- xa- no	NiXY.1 1/2 H ₂ O Y=O-etil-3,5- di-tercibutil- 4-hidroxiben- cil-fosfonato	8.9	4.4	Etanol (k) Eter (k) Hexano (k)	beige

EJEMPLO 4

5. Se disuelven en 500 cc de etanol 27,2 g (0,1 mol) de 3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-benzoato sódico y 16,0 g (0,1 mol) de la sal monosódica del ácido O-n.butil-fosforoso. Se añade una solución de 17,5 g (0,1 mol) de dihidrato de cloruro de níquel en 350 cc de etanol, se calienta en reflujo durante 15 minutos la suspensión formada y se separa por filtración el cloruro sódico precipitado. Se evapora el filtrado hasta sequedad y se extrae el residuo con cloruro de metileno, a la temperatura del ambiente. Después de evaporar el disolvente, se seca el extracto durante 16 horas a 80° C y con presión de 11 mm de Hg. De este modo se obtiene un compuesto de la composición :
10. $NiXY$ X = ión del 3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-benzoato
15. Y = anión del ácido O-n.butil-fosforoso.

Se trata de un polvo de color verdiamarillo, que contiene 13,0 % de níquel y 6,7 % de fósforo y es soluble a la temperatura del ambiente en etanol y tolueno.

EJEMPLO 5

20. De la misma manera que en el Ejemplo 4 es posible llegar, a partir de 3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-benzoato sódico y de la sal sódica del ácido O-n.dodecil-fosforoso, a un compuesto de la composición :
25. $NiXY \cdot H_2O$ X = ión del 3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-benzoato

e

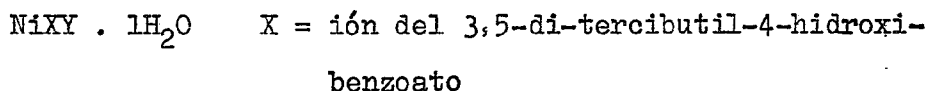
Y = anión del ácido O-n.dodecilfosforoso.

Se obtiene así un polvo verdiamarillo, que contiene 10,2 % de níquel y 5,7 % de fósforo. A la tempera -

tura del ambiente se disuelve en etanol, tolueno y ligroína.

EJEMPLO 6

5. De la misma manera que en el Ejemplo 4 es posible llegar, a partir de 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoato sódico y de la sal sódica del ácido 0,0-di-n.butilfosfórico, a un compuesto de la composición :



10.

e

Y = anión del ácido 0,0-di-n.butil-fosf3rico.

15.

El procedimiento descrito antes experimenta aqu3 modificaci3n 3nicamente en que para la extracci3n se emplea hexano en lugar del cloruro de metileno y en que se act3a en caliente.

20.

Se obtiene de este modo un polvo pardoamarillo, que contiene 11,4 % de n3quel y 5,8 % de f3sforo. A la temperatura del ambiente se disuelve en etanol, tolueno y ligroína.

EJEMPLO 7

25.

Se disuelven en 700 cc de etanol 27,2 g (0,1 mol) de 3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-benzoato s3dico y 32,0 g (0,2 moles) de la sal s3dica del 3cido 0-n.butil-fosforoso. Se a3ade una soluci3n de 17,5 g (0,1 mol) de dihidrato de cloruro de n3quel en 350 cc de etanol, se calienta en reflujo durante 30 minutos la suspensi3n formada y se separa por filtraci3n el cloruro s3dico precipitado. Se evapora el filtrado hasta los dos tercios y se le des-

hidrata acentrúpicamente con benceno. Después de la evaporación, se extrae el residuo con cloruro de metileno, a la temperatura del ambiente. El extracto concentrado se seca durante 16 horas a 80° C y con presión de 11 mm de Hg.

5. De esta manera se obtiene un compuesto de la composición:
 $NiXY_2Na \cdot 1 \frac{1}{2} H_2O$ X = ión del 3,5-di-tercibutil-

-4-hidroxi-benzoato

e

Y = anión del ácido O-n.butilfosforoso.

10.

Se trata de un polvo verdiamarillo que contiene 9,3 % de níquel y 10,1 % de fósforo. A la temperatura del ambiente se disuelve en etanol y cloruro de metileno, y en caliente, en tolueno.

15.

EJEMPLO 8

De la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 7 es posible llegar, a partir de 3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-benzoato sódico y de la sal sódica del ácido O-etil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil-fosfónico, a un compuesto de la composición :

20.

$NiXY_2Na \cdot 2 H_2O$ X = ión del 3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-benzoato

e

Y = anión del ácido O-etil-3,5-ditercibutil-4-hidroxi-bencil-fosfónico.

25.

Se trata de un polvo beige amarillento, que contiene 5,8 % de níquel y 6,4 % de fósforo. A la temperatura del ambiente se disuelve en etanol y tolueno, y en caliente, en ligroína.

EJEMPLO 9

Se suspenden en 500 cc de éter dimetílico de etilenglicol 25,0 g (0,1 mol) de ácido 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoico, 32,2 g (0,1 mol) de ácido 0,0-di-n.octil-fosfórico y 12,3 g (0,13 moles) de carbonato de níquel y se calienta en reflujo hasta que ya no es perceptible ningún desprendimiento de CO_2 del reactor. Se clarifica entonces la mezcla reaccional por filtración y se la evapora para secarla. Se recoge el residuo en benceno y se evapora éste, primeramente con presión externa y hacia el final en vacío. Se seca este residuo durante 16 horas a 80° y con presión de 11 mm de Hg, y de este modo se obtiene un compuesto de la composición:

$\text{NiXY} \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ X = ión del 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoato

e

Y = anión del ácido 0,0-di-n.octilfosfórico.

Se trata de una resina verde, dura, que contiene 9,1 % de níquel y 4,9 % de fósforo. A la temperatura del ambiente se disuelve en etanol, tolueno y ligroína.

EJEMPLO 10

Se disuelven en 240 cc de etanol 27,2 g (0,1 mol) de 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoato sódico y 29,2 g (0,1 mol) de la sal sódica del ácido 3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil-fosfonoso. A la temperatura del ambiente y en el curso de una hora se añaden 34,5 g (0,1 mol) de 2-etilcapronato de níquel disueltos en 85 cc de etanol y se evapora hasta sequedad la solución verde resultante. Se seca el residuo durante 16 horas a 80°C y con presión

de 11 mm de Hg, y se obtiene una substancia verdiamarilla, que contiene 6,6 % de níquel y 3,2 % de fósforo y es bien soluble en todos los disolventes orgánicos. Su composición se puede describir por la fórmula



en la que

- X significa el ión del 3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-benzoato,
10. Y significa el anión del ácido 3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil-fosfonoso y
- L significa el ión del 2-etil-capronato

EJEMPLO 11

- Se mezclan en una mezcladora de tambor 1000 partes de polvo de polipropileno (de índice de fusión 1,5 g/10 minutos, 230° C) con 1 parte de tetrakis-[3-(3',5'-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato] de pentaeritrita, 3 partes de tiodipropionato de dilaurilo (DLDP), 5 partes de un antiactínico de los reseñados en la Tabla II, y en los ensayos indicados, 5 partes de amarillo de cadmio (pigmento amarillo de sulfuro de cadmio). A continuación se homogeneiza en un plastógrafo Brabender a 200° C, durante 10 minutos. Luego se comprime la masa polimérica durante 6 minutos en una prensa caldeada, a las temperaturas indicadas en la tabla, para formar placas de 1 mm de espesor. El dictamen visual de las muestras respecto a la decoloración da los resultados siguientes :
- 25.

TABLA II

Agente antiac - tínico	sin amarillo de cadmio, aT			con amarillo de cadmio, aT:		
	260° C	280° C	300° C	260° C	280° C	300° C
5. 3,5-di-tercibu- til-4-hidroxi- benzoato de ni- quel	V	fuer- te V	fuer- te V	-	-	-
Compuesto según el ejemplo 1	i.o.	i.o.	V	lige- ra V	V	V
2	V	V	V	-	-	-
3	i.o.	i.o.	i.o.	i.o.	lige- ra V	lige- ra V
10. 4	"	"	"	"	i.o.	"
5	"	"	lige- ra V	-	-	-
6	"	lige- ra V	"	lige- ra V	V	V
7	"	i.o.	i.o.	-	-	-
8	"	"	lige- ra V	-	-	-
15. 9	"	"	i.o.	-	-	-
10	V	V	V	-	-	-

Abreviaturas :

i.o ninguna decoloración

20. V decoloración (grados: ligera V, v, fuer-
te V).

Ejemplo 12

25. Se mezclan homogéneamente durante 10 minutos en un plastógrafo Brabender, a 180° C, 100 partes de polietileno de densidad 0,917 con 0,1 ó respectivamente 0,3 partes de un agente antiactínico (IM) de la fórmula I. La masa así obtenida se comprime a 180° C en una prensa para placas, formando placas de 1 mm de espesor, y se investigan éstas visualmente en busca de porciones

no disueltas. Se cuelgan las placas a la temperatura del ambiente y se las examina periódicamente para comprobar si hay manifestaciones de rezumamiento. Los resultados están compendiados en la Tabla III.

5.

TABLA III

Agente antiactínico (IM)	Solubilidad		Compatibilidad(±)	
	0,1%deIM	0,3%deIM	0,1% deIM	0,3 %de IM
3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-benzoato de níquel	no disuelto	no disuelto	-	-
Compuesto según el ejemplo 6	disuelto	disuelto	> 70	50
Compuesto según el ejemplo 10	disuelto	disuelto	>70	>70

10.

(±) Compatibilidad: número de días después de los cuales no son perceptibles manifestaciones de rezumamiento.

15.

EJEMPLO 13

Se mezclan en una mezcladora de tambor 1000 partes de polvo de polipropileno (índice de fusión, 1,5/10 minutos, 230° C, 2160 g) con 1 parte de tetrakis-[3-(3', 5'-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato] de pentaeritrita y 2,5 partes de un compuesto de níquel de la Tabla IV que sigue y a continuación se granula en una extrusora a temperatura de 200 a 220° C.

20.

25.

El granulado resultante se convierte de la manera ordinaria, por medio de una extrusora con boquilla de ranura ancha, en una lámina que se corta en pequeñas bandas, las cuales se estiran luego a temperatura elevada, hasta 6 veces su longitud, y se enrollan en una bobina. El título de las bandas es de 700 a 900 deniers, y su resis-

tencia al desgarro, de 5,5 a 6,5 g/denier.

Las bandas de polipropileno así preparadas se aplican sin tensión a portamuestras y se exponen en el aparato Xenotest 150. Al cabo de diferentes tiempos se retiran cada vez 5 muestras y se determina su resistencia al desgarro. Como medida de la acción protectora de los diversos compuestos de níquel se toma el "factor de protección", definido de la manera siguiente :

10. "Factor de protección" =
$$\frac{\text{Tiempo de exposición de la muestra estabilizada a la luz, hasta pérdida del 50 \% de la resistencia al desgarro}}{\text{Tiempo de exposición de la muestra no estabilizada a la luz, hasta la pérdida del 50\% de la resistencia al desgarro}}$$

Los índices obtenidos se exponen en la Tabla IV que sigue :

TABLA IV

15.

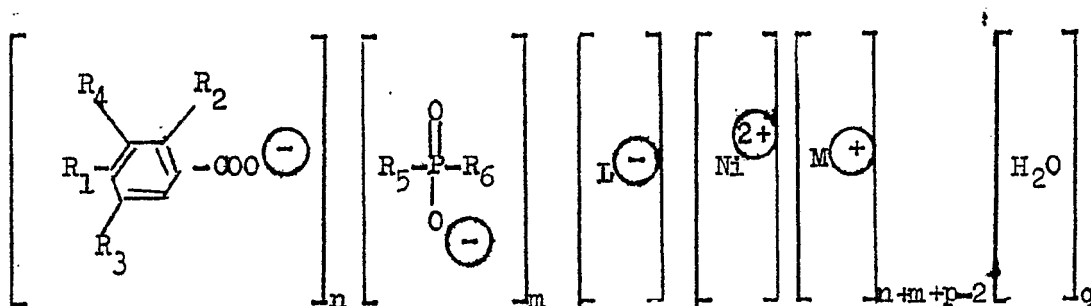
Agente antiactínico	Factor de protección	Tiempo de exposición hasta pérdida del 50% de la resistencia al desgarro
Ninguno	1,0	400
Compuesto según el Ejem.1	3,5	1400
" " " " 2	3,5	1420
" " " " 3	2,6	1050
" " " " 6	5,0	2000
" " " " 7	5,0	2000
" " " " 8	>3,5	>1400
" " " " 10	2,3	940

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se de -
claran nuevas y de propia invención las siguien -
tes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente
suiza nº 16.632/73 del 27 de noviembre de 1973.

5.

1.- Procedimiento para la preparación de esta -
bilizadores de níquel para polímeros sintéticos, cuyos es -
tabilizadores responden a la fórmula general (I)



15.

en la que

o bien

R_1 significa un grupo hidroxílico y

R_2 significa hidrógeno,

20

o bien

R_1 significa hidrógeno y

R_2 significa un grupo hidroxílico;

R_3 y R_4 independientemente uno de otro, significan hidrógeno o alquilo;

25.

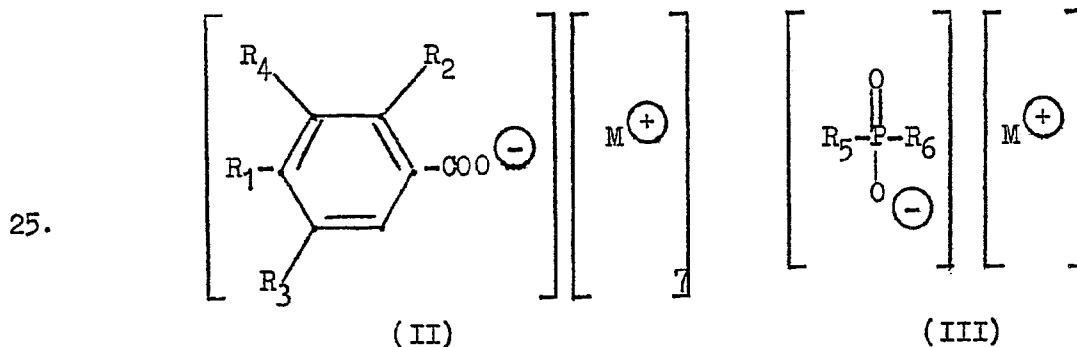
R_5 significa alquilo, cicloalquilo, aralquilo, arilo, grupos de aralquilo o arilo mono-, di- o tri-substituidos por hidroxilo, alquilo, cloro y/o grupos alcoxicos; alcoxilo, cicloalcoxilo, aralcoxilo, ariloxilo o bien

aralcoxilo o ariloxilo mono- o di-substituidos en el radical arilico por alquilo, cloro y/o alcoxilo;

5. R_6 significa hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, aralquilo, arilo, grupos de aralquilo o de arilo mono-, o di- o tri-substituidos por hidroxilo, alquilo, cloro y/o grupos alcoxicos; alcoxilo, cicloalcoxilo, aralcoxilo, ariloxilo o vien aralcoxilo o ariloxilo mono- o di-substituidos en el radical arilico por alquilo, cloro y/o alcoxilo;
10. L significa el anión monovalente de un ácido carboxílico;

- M^+ significa un ión de metal alcalino;
15. n y m significan 1 ó 2,
 p significa 0 ó 1 a 2;
 y
 q significa 0 a 2,

20. caracterizado porque se hace reaccionar una composición de las sales alcalinas de las fórmulas (II) y (III).



con una sal de níquel de la fórmula (IV)



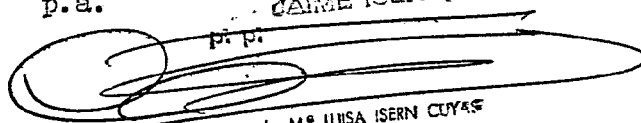
5. en un disolvente y en la relación de (II) : (III) : (IV) =
= n : m : 1, conduciéndose la reacción a temperatura am-
biente, u, ópcionalmente por calentamiento entre 30º y
130ºG, en cuyas fórmulas (II) a (IV), los símbolos R₁ a
R₆, M⁺¹, n y m tienen el mismo significado expresado an-
tes,
10. Z^{z-} significa un anión cualquiera, inorgánico u orgánico
de carga z⁻, cuya sal de fórmula (IV) es soluble en el
medio reaccional, y
w puede tomar los valores de 0 a 6.
15. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1,
caracterizado porque, en una variante de su realización,
se utilizan como materiales de partida los ácidos libres
correspondientes a las fórmulas (II) y (III) antes cita-
das, en suspensión con la sal de níquel y en la misma pro-
porción de equivalentes dada en la reivindicación 1, calen-
tando bajo reflujo
20. 3.- Procedimiento, según las reivindicaciones
precedentes, caracterizado porque en calidad de disolvente
se seleccionan el agua, los alcoholes preferentemente el
metanol, el etanol y el isopropanol, el éter monoalquílico
de etilenglicol, el dioxano, el sulfóxido de dimetilo y
las mezclas respectivas y, en particular para la reacción
con ácidos, el éter dimetilico de etilenglicol.
25. 4.- Procedimiento, según las reivindicaciones

- precedentes caracterizado por seleccionarse en calidad de sales de níquel de fórmula (IV), el hexahidrato de cloruro de níquel, el dihidrato de cloruro de níquel, el bromuro de níquel, el hexahidrato de sulfato de níquel,
5. el tetrahidrato de acetato de níquel, el estearato de níquel y la sal níquelica del ácido 2-etilcaprónico, y, en particular para la variante de reacción con ácidos, carbonato, bicarbonato o hidróxido de níquel recién precipitado.
10. 5.- Procedimiento para la preparación de estabilizadores de níquel para polímeros sintéticos.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 36 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

15.

Madrid, a 26 Noviembre 1974

p.a.

CAIME ISERN
p. p.

Firmado: M.^a LUISA ISERN CUYAS