

433953

20



CAS 3-9238/4

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

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

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento son nuevos fenolace -
tales, el procedimiento para sintetizarlos, su empleo
para la protección de substratos sensibles a la oxida-
ción y, como artículo industrial, los substratos prote-
gidos con ayuda de ellos.

5.

Se conoce, por ejemplo por la patente alemana
1.201.349, la utilización de derivados de fenoles impe-
didos estéricamente como estabilizadores para materias
orgánicas (por ejemplo, polímeros) contra su degrada -
ción termooxidativa o su envejecimiento por la luz. Asi-

10.

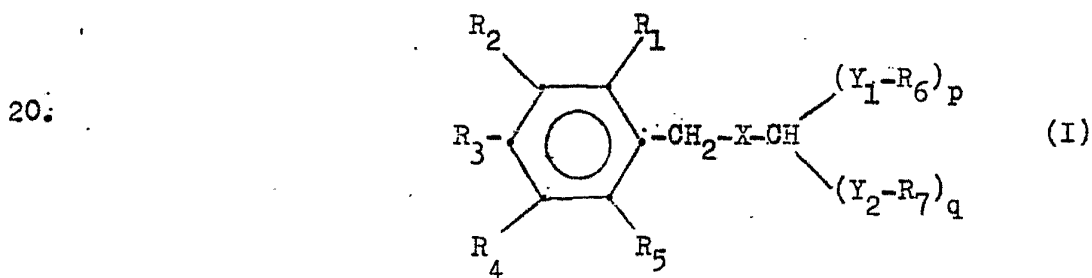


5. mismo se conoce, por ejemplo por la DOS 2.059.916, el empleo de acetales y tioacetales de p-hidroxibenzaldehídos alquilados. Sin embargo, la acción estabilizadora de la clase de compuestos últimamente citada es insuficiente. Por otra parte, muchos derivados fenólicos muestran el inconveniente de decolorar perjudicialmente el material orgánico que han de proteger, o bien ya durante la incorporación, o por acción de la luz, o por el contacto con gases de escape industriales, o aún al

10. contacto con agua caliente, lo cual limita considerablemente su aplicabilidad técnica. Sorprendentemente se han descubierto ahora nuevos compuestos que superan en mucho por su actividad a los derivados conocidos del p-hidroxibenzaldehído y que aún a temperaturas más altas se distinguen por estabilidad del color notablemente mejor.

15.

Los nuevos compuestos corresponden a la fórmula general I



en la que

25. R_1 y R_5 , independientemente uno de otro, significan hidrógeno o alquilo inferior, uno de los símbolos

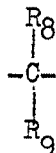
R_2 y R_3 significa hidroxilo, mientras el otro significa alquilo, cicloalquilo o aralquilo,



R₄ significa hidrógeno o, cuando R₃ representa hidroxilo, suplementariamente también alquilo, cicloalquilo o aralquilo,

X significa un grupo

5.



(donde

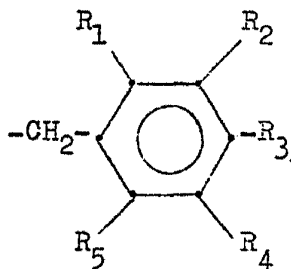
R₈ significa alquilo, aralquilo o fenilo

10.

y

R₉ significa alquilo, aralquilo, fenilo o el grupo

15.



20.

Y₁ e Y₂,

o bien junto con R₈ significa alquileno), independientemente uno de otro, significan oxígeno o azufre,

p significa 1 ó 2,

q significa 0 ó 1,

con la condición de que p + q sea igual a 2,

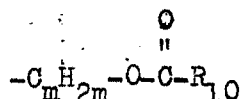
25.

R₆,

en el caso de ser q igual a 0, significa alquilo, cicloalquilo, aralquilo, tialquilo (en cuyo caso Y₁ esta ligado con un átomo de carbono en el radical tialquilico, que no lleva ningún otro heteroátomo), oxalquilo



5. (en cuyo caso Y_1 está ligado con un átomo de carbono en el radical oxaalquílico, que no lleva ningún otro heteroátomo), hidroxicarbonilalquilo, alcoxicarbonilalquilo, cicloalcoxicarbonilalquilo, aralcoxicarbonilalquilo, ariloxicarbonilalquilo o un grupo



(donde

10. \underline{m} significa 2 a 10 y
 R_{10} significa alquilo, alqueno, cicloalquilo, aralquilo, tialquilo, oxaalquilo o arilo)

15. o en el caso de ser q igual a 0 e Y_1 e Y_2 ser ambos azufre, R_6 significa también arilo o en el caso de ser q igual a 1, R_6 junto con R_7 significa también 1,2-alquileno, 1,3-alquileno, o-arileno o 1,8-naftileno.

Se prefieren los compuestos de la fórmula I

20. en que

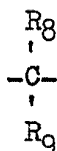
R_1 y R_5 , independientemente uno de otro, significan hidrógeno o metilo,
 uno de los símbolos

25. R_2 y R_3 significa hidroxilo, mientras el otro significa alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, cicloalquilo con 6 a 8 átomos de carbono o aralquilo con 7 a 9 átomos de carbono,
 R_4 significa hidrógeno o, cuando R_3 denota



hidroxilo, suplementariamente también alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, cicloalquilo con 6 a 8 átomos de carbono o aralquilo con 7 a 9 átomos de carbono,

5. X significa un grupo

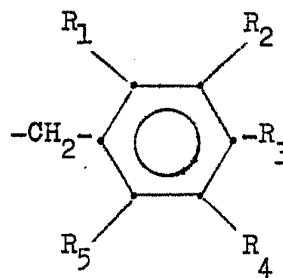


(en el que

10. R_8 significa alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, aralquilo con 7 a 9 átomos de carbono o fenilo y

R_9 significa alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, aralquilo con 7 a 9

15. átomos de carbono, fenilo o el grupo



20. o bien, junto con R_8 , alquileno con 2 a 11 átomos de carbono),

25. Y_1 e Y_2 , independientemente uno de otro, significan oxígeno o azufre,

p significa 1 ó 2,



q significa 0 ó 1,
con la condición de que $p + q$ sea igual a 2,

y

R_6 en el caso de ser q igual a 0, significa

5.

alquilo con 1 a 18 átomos de carbono,

cicloalquilo con 5 a 8 átomos de carbono,

aralquilo con 7 a 9 átomos de carbono,

tiaalquilo con 3 a 20 átomos de carbono

10.

(en cuyo caso Y_1 está ligado con un átomo

de carbono en el radical tiaalquílico, que

no lleva ningún otro heteroátomo), oxaalquilo

con 3 a 20 átomos de carbono (en cuyo caso

Y_1 esta ligado con un átomo de carbono en

el radical oxaalquílico, que no lleva ningún

15.

otro heteroátomo), hidroxicarbonilalquilo

con 2 a 20 átomos de carbono, alcoxicarbo-

nilalquilo con 3 a 20 átomos de carbono,

cicloalcoxicarbonilalquilo con 7 a 10 átomos

de carbono, aralcoxicarbonilalquilo con

20.

9 a 13 átomos de carbono, fenoxicarbonil-

alquilo con 8 a 12 átomos de carbono,

alquilfenoxicarbonilalquilo con 9 a 16

átomos de carbono, dialquilfenoxicarbonil-

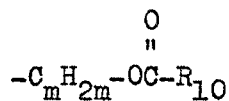
alquilo con 10 a 16 átomos de carbono, clo-

25.

rofenoxicarbonilalquilo con 8 a 12 átomos

de carbono, diclorofenoxicarbonilalquilo

con 8 a 12 átomos de carbono o un grupo





(en el que

m significa 2 a 10 y

R_{10} es alquilo con 1 a 17 átomos de carbono, alqueno con 2 a 17 átomos de carbono, cicloalquilo con 5 a 8 átomos de carbono, aralquilo con 7 a 9 átomos de carbono, tialquilo con 2 a 20 átomos de carbono, oxalquilo con 2 a 20 átomos de carbono, fenilo, alquilfenilo con 7 a 14 átomos de carbono, dialquilfenilo con 8 a 14 átomos de carbono, alcoxilfenilo con 7 a 14 átomos de carbono o clorofenilo)

5.

10.

o bien, en el caso de ser q igual a 0 y de ser tanto Y_1 como Y_2 azufre, R_6 significa también fenilo o alquilfenilo con 7 a 14 átomos de carbono

15.

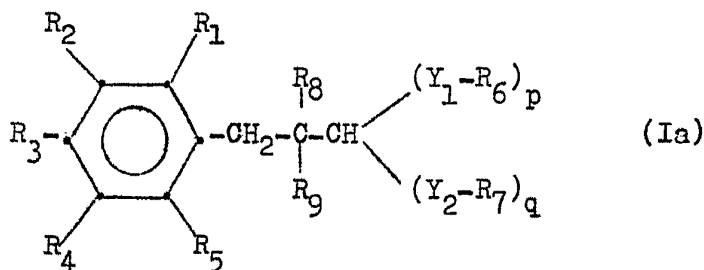
o bien, en el caso de ser q igual a 1, R_6 junto con R_7 significa 1,2-alqueno con 2 a 8 átomos de carbono, 1,3-alqueno con 3 a 8 átomos de carbono u o-fenileno.

20.

Se prefieren en particular los compuestos

de la fórmula Ia

25.





en la que

R_1 y R_5 , independientemente uno de otro, significan hidrógeno o metilo,

uno de los símbolos

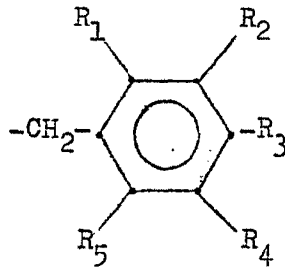
5. R_2 y R_3 significa hidroxilo, mientras el otro significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

10. R_4 significa hidrógeno o bien, cuando R_3 denota hidroxilo, R_4 significa suplementariamente también alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

R_8 significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o fenilo,

R_9 significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo o el grupo

15.



20.

o bien, junto con R_8 , alquilenos con 4 ó 5 átomos de carbono,

Y_1 e Y_2 , independientemente uno de otro, significan oxígeno o azufre,

p significa 1 ó 2,

25.

q significa 0 o 1,

con la condición de que $p + q$ sea igual a 2, y

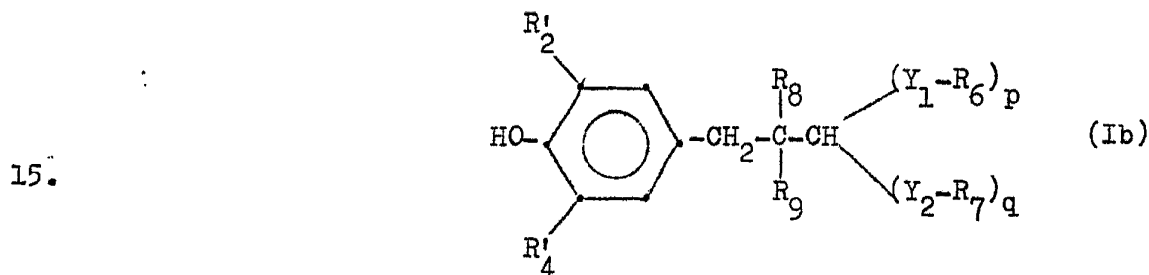
R_6 , en el caso de ser q igual a 0, significa



alquilo con 1 a 18 átomos de carbono,
cicloalquilo con 5 o 6 átomos de carbono,
bencilo o alcóxicarbonilalquilo con 3 a 20
átomos de carbono

5. o bien, en el caso de ser q igual a 1,
R₆ junto con R₇ significa etileno, trimetileno,
1-metiltrimetileno, 2,2-dimetiltrimetileno
u o-fenileno.

10. Entre los compuestos especialmente preferidos
cabe destacar principalmente los de la fórmula Ib



en la que

20. R'₂ significa alquilo con 1 a 4 átomos de
carbono,

R'₄ significa alquilo con 3 ó 4 átomos de
carbono,

25. R₈ significa alquilo con 1 a 4 átomos de
carbono,

R₉ significa alquilo con 1 a 4 átomos de
carbono o bien, junto con R₈, pentame-
tileno,

Y₁ e Y₂, independientemente uno de otro, significan



- oxígeno o azufre,
- p significa 1 ó 2,
- q significa 0 ó 1,
- con la condición de que $p + q$ sea igual a 2, y
5. R_6 , en el caso de ser q igual a 0, significa alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, bencilo o alcoxicarbonilalquilo con 3 a 20 átomos de carbono
10. o bien, en el caso de ser q igual a 1, R_6 junto con R_7 significa etileno, trimetileno o 2,2-dimetiltrimetileno.
- En la definición de los compuestos de la fórmula I, R_1 y R_5 pueden ser alquilo inferior. En tal
15. caso puede tratarse de alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono, como metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-amilo o hexilo.
- Cuando $R_2, R_3, R_4, R_6, R_8, R_9$ y/o R_{10} significan alquilo, éste es, por ejemplo, metilo, etilo, isopropilo, n-butilo, butilo secundario; butilo terciario, n-amilo, amilo terciario, amilo secundario, hexilo, octilo, octilo terciario, decilo, dodecilo, tetradecilo u octadecilo.
- 20.
- R_2, R_3, R_4, R_6 y/o R_{10} pueden ser grupos cicloalquílicos, como ciclopentilo, ciclohexilo, alfa-metilciclohexilo o ciclooctilo.
- 25.
- $R_2, R_3, R_4, R_6, R_8, R_9$ y/o R_{10} pueden ser grupos aralquílicos, como, por ejemplo, bencilo, alfa-feniletilo



o alfa, alfa-dimetilbencilo.

R_6 junto con R_7 y/o R_8 junto con R_9 tienen también el significado de alquileno, como etileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, 1-metiltetrametileno o 2,2-dimetiltrimetileno.

5.

R_6 y/o R_{10} en el significado de tialquilo pueden ser, por ejemplo, 3-tiabutilo, 3-tiapentilo, 3-tiaheptilo, 3-tiaundecilo, 3-tiapentadecilo, 3-tianonadecilo o 3-tiaheneicosilo; y en el significado de oxaalquilo, 3-oxabutilo, 2-oxapentilo, 2-oxaheptilo, 3-oxapentadecilo o 2-oxaheneicosilo.

10.

R_6 y/o R_{10} en el significado de arilo pueden ser, por ejemplo, fenilo, 4-tercibutilfenilo, alfa-naftilo o beta-naftilo.

15.

R_6 puede tener también el significado de hidroxicarbonilalquilo, como hidroxicarbonilmetilo, hidroxicarboniletilo o hidroxicarbonilpropilo; de alcóxicarbonilalquilo, como metóxicarbonilmetilo, etóxicarbonilmetilo, octóxicarbonilmetilo, octóxicarboniletilo, decíloxicarbonilmetilo u octadecíloxicarbonilmetilo; de cicloalcóxicarbonilalquilo, como ciclohexíloxicarbonilmetilo; de aralcóxicarbonilalquilo, como bencilóxicarbonilmetilo; o/arilóxicarbonilalquilo ^{de} substituido o insubstituido, como fenóxicarbonilmetilo o clorofenóxicarbonilmetilo.

20.

25.

En el significado de alquenilo, R_{10} puede ser vinilo, propenilo o butenilo.

éster dioctadecílico del ácido 5-[1,1-dimetil-2-(3-



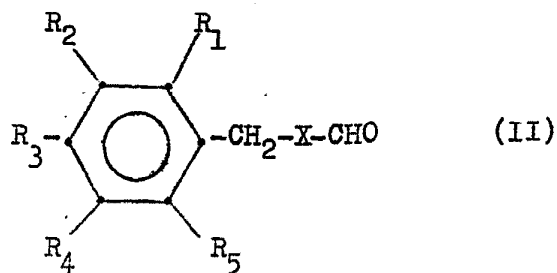
- tercibutil-4-hidroxi-5-metilfenil)-etil]-
-4,6-tiaacelaico,
- 10-[1,1-dimetil-2-(3-tercibutil-4-hidroxi-5,6-
-dimetil-feniletal)-9,11-ditlanonadecano,
5. 2-[1,1-dimetil-2-(2,6-dimetil-3-hidroxi-4-ter-
cibutilfenil)-etil]-1,3-ditiano,
- 2-[1,1-dimetil-2-(3,5-diciclooctil-4-hidroxi-
fenil)-etil]-1,3-oxatiolano,
- éster dioctadecílico del ácido 4-[1,1-dimetil-2-
10. (3-tercibutil-4-hidroxi-5-metilfenil)-etil]-
-3,5-ditiapimélico,
- éster dioctadecílico del ácido 4-[1,1-dimetil-
-2-(3,5-diisopropil-4-hidroxifenil)-etil]-
-3,5-ditiapimélico,
15. éster dioctadecílico del ácido 4-[1,1-dimetil-2-
(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-etil]-3,5-ditia-
pimélico,
- éster dioctadecílico del ácido 4-[1,1-dimetil-2-
20. (3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil)-etil]-3,5-di-
tiapimélico,
- 2-[1,1-dimetil-2-(3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil)-
-etil]-1,3-ditiolano,
- 2-[1,1-dimetil-2-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-



-etil]-1,3-dioxolano,
 13-[1,1-dimetil-2-(3,5-di-(1-metilciclohexil)-4-
 -hidroxifenil)-etil]-9,17-ditia-12,14-dioxa-
 pentacosano y

5. 3-[1,1-dimetil-2-(2,6-dimetil-3-hidroxi-4-(1-me-
 til-ciclohexil)-fenil)-etil]-1,5-difenil-2,4-
 -ditiapentano.

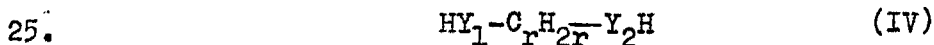
Los compuestos de la fórmula I se preparan:
 en el caso de ser q igual a 0, por reacción de un mol
 10. de un compuesto de la fórmula II



con dos moles de un compuesto de la fórmula III



20. o bien, en el caso de ser q igual a 1, con un mol de
 un glicol, de un monotioglicol, de un ditioglicol,
 de un *o*-dihidroxiarileno, de un *o*-dimercaptoarileno o
 de un *o*-hidroximercaptoarileno, como, por ejemplo, de
 uno de los compuestos de las fórmulas



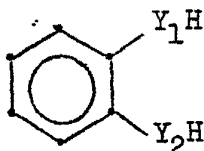


en la que

r significa 2 a 8,

o bien

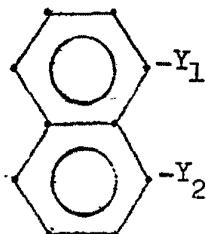
5.



(V)

o con un mol de un compuesto de la fórmula VI

10.



(VI)

15.

donde

Y_1 e Y_2 , independientemente uno de otro, significan oxígeno o azufre.

La reacción se efectúa en presencia de un catalizador ácido, en un disolvente. En calidad de disolventes entran en cuenta, por ejemplo:

20.

hidrocarburos aromáticos, como el benceno, el tolueno, o el xileno; hidrocarburos alifáticos, como el hexano, el ciclohexano, el heptano, el octano, la ligroína; cetonas, como la acetona, la metiletilcetona y la ciclohexanona; alcoholes, como el metanol, el etanol, el isopropanol, el butanol y el ciclohexanol; éteres, como el éter dietílico, el dioxano y el tetrahidrofurano; y ésteres, como el acetato de etilo, el

25.



acetato de amilo y similares.

5. Se emplean con preferencia los disolventes aptos para la destilación azeotrópica del agua que se desdobra durante la reacción, como, por ejemplo, el benceno, el tolueno, el xileno, el n-propanol, el isopropanol, la metiletilcetona, el acetato de etilo, el n-butanol, el dioxano, el nohexano y el ciclohexano.

10. El agua formada puede excluirse también valiéndose de un agente secador inerte (como, por ejemplo, cloruro de calcio, sulfato sódico y similares) añadido durante la reacción.

15. El catalizador ácido se incluye en concentración de 0,1 a 10 moles %, preferentemente de 0,5 a 5 moles % y más preferentemente de 1 a 3 moles %, calculado respecto al aldehído de la fórmula II. En calidad de catalizador ácido entran en cuenta, por ejemplo: el ácido clorhídrico anhidro, el ácido sulfúrico, el ácido ortofosfórico, el ácido pirofosfórico, el ácido cloroacético, el ácido bencensulfónico, el ácido p-bromosulfónico y el ácido p-toluensulfónico.

20. Si el agua desdoblada se separa por destilación azeotrópica, la temperatura para efectuar la reacción está determinada por el punto de ebullición del disolvente que se emplea o de su azeótropo con el agua.

25. De preferencia se actúa en disolventes con puntos de ebullición entre 70 y 140°C. Cuando el agua desdoblada se excluye por medio de un agente secador, se emplean temperaturas de 0°C a 150°C, y preferentemente de 20°C a 70°C.



Los materiales de partida de las fórmulas II y III son conocidos o pueden sintetizarse por procedimientos conocidos.

Con los compuestos de la fórmula I pueden

5. estabilizarse materiales orgánicos, como, por ejemplo, los polímeros siguientes :
1. Polímeros que se derivan de hidrocarburos monocinsaturados o diinsaturados; por ejemplo, poliolefinas como el polietileno, que eventualmente puede estar reticulado, el polipropileno, el poliisobutileno, el polimetilbuteno-1, el polimetilpenteno-1, el polibuteno-1, el poliisopreno, el polibutadieno, el poliestireno, el poliisobutileno, copolímeros de los monómeros en que se basan dichos homopolímeros, como los copolímeros de etileno-propileno, los copolímeros de propileno-buteno-1, los copolímeros de propileno-isobutileno y los copolímeros de estireno-butadieno. lo mismo que terpolímeros de etileno y propileno con un dieno, como, por ejemplo, hexadieno, dicitlopentadieno o etiliden-norborneno; y mezclas de dichos homopolímeros, como, por ejemplo, mezclas de polipropileno y polietileno, polipropileno y polibuteno-1, polipropileno y poliisobutireno.
 2. Polímeros vinílicos halogenados, como el cloruro de polivinilo, el cloruro de polivinilideno, el fluoruro de polivinilo, pero también el policloropreno y los cauchos clorados.
 3. Polímeros que se derivan de ácidos alfa, beta-insa-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



- turados y de sus derivados, como poliacrilatos y polimetacrilatos, poliacrilamidas y poliacrilonitrilo, lo mismo que sus copolímeros con otros compuestos de vinilo, como los copolimerizados de
5. acrilonitrilo-butadieno-estireno, de acrilonitrilo-estireno y de acrilonitrilo-estireno-éster acrílico.
4. Polímeros que se derivan de alcoholes insaturados y aminas insaturadas o sus derivados acílicos o
10. acetales, como el alcohol polivinílico, el acetato, el estearato, el benzoato y el maleato de polivinilo, el polivinilbutiral, el ftalato de polialililo, la polialilmelamina y sus copolímeros con otros
15. compuestos de vinilo, como los copolímeros de etileno-acetato de vinilo.
5. Homopolímeros y copolímeros que se derivan de epóxidos, como el óxido de polietileno, o los polimerizados que se derivan de éteres bis-glicídílicos.
6. Poliacetales, como el polioximetileno y el polioxietileno, lo mismo que los polioximetilenos que contienen óxido de etileno en calidad de comonomero.
20. 7. Los óxidos de polifenileno.
8. Los poliuretanos y las poliureas.
9. Los policarbonatos
25. 10. Las polisulfonas.
11. Las poliamidas y las copoliamidas que se derivan de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o las respectivas lactamas, como poliamida 6, poliamida 6/6, poliamida 6/10, polia-



- mida 11 y poliamida 12.
12. Los poliésteres que se derivan de ácidos dicarboxílicos y dialcoholes y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o las respectivas lactonas, como el tereftalato de polietilenglicol y el tereftalato de poli-1,4-dimetilol-ciclohexano.
 5. 13. Polimerizados reticulados que se derivan de aldehídos, por una parte, y de fenoles, ureas y melaminas, por otra parte, como las resinas de fenol-formaldehído, de urea-formaldehído y de melamina-formaldehído.
 10. 14. Las resinas alquídicas, como las resinas de glicerina-ácido ftálico y sus mezclas con resinas de melamina-formaldehído.
 15. 15. Resinas de poliéster insaturadas que se derivan de copoliésteres de ácidos dicarboxílicos, saturados o insaturados, con alcoholes polivalentes, lo mismo que compuestos de vinilo como agentes de reticulación, y sus modificaciones halogenadas de difícil combustibilidad.
 20. 16. Polímeros naturales, como la celulosa, la goma y las proteínas, lo mismo que sus derivados de homología polimérica degradados químicamente, como los acetatos, propionatos y butiratos de celulosa y respectivamente los éteres de celulosa, como la metilcelulosa.
 25. 17. Materias monómeras de peso molecular alto; por ejemplo, aceites minerales y grasas, aceites y ceras de origen animal y vegetal o aceites, ceras y gra-



sas a base de ésteres sintéticos.

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

5.

De preferencia se incorpora de 0,01 a 1,0 % en peso, y más preferentemente de 0,02 a 0,5 % en peso, de los compuestos respecto al material que se ha de estabilizar. La incorporación puede realizarse, por ejemplo, mezclando uno a lo menos de los compuestos de la fórmula I, y eventualmente otros aditivos, por los métodos corrientes en la técnica, antes del moldeo o durante él, o también aplicando al polímero los compuestos disueltos o dispersos, eventualmente con evaporación ulterior del disolvente.

10.

15.

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

Los compuestos de la fórmula I pueden añadirse también antes de la polimerización o durante ella, con lo cual pueden obtenerse, por una posible estructuración en la cadena polimérica, substratos estabilizados en los que los estabilizadores no son volátiles ni extraíbles.

20.

Como ejemplos de otros aditivos junto con los cuales pueden incluirse los compuestos de la fórmula I cabe reseñar:

25.

1. Antioxidantes

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

el 2,6--ditercibutil-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 :

5. la 2,5-ditercibutil-hidroquinona

la 2,5-diterciamil-hidroquinona

la 2,6-ditercibutil-hidroquinona

el 2,5-ditercibutil-4-hidroxi-anisol

el 3,5-ditercibutil-4-hidroxi-anisol

10. el fosfito de tris-(3,5-ditercibutil-4-hidroxi-
fenilo)

el estearato de 3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil-
lo, y

el adipato de bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-
fenilo).

15.

1.3. Eteres tiodifenilicos hidroxilados, como, por
ejemplo:

el 2,2'-tio-bis-(6-tercibutil-4-metilfenol)

el 2,2'-tio-bis-(4-octilfenol)

20. el 4,4'-tio-bis-(6-tercibutil-3-metilfenol)

el 4,4'-tio-bis-(3,6-di-secuamil-fenol)

el 4,4'-tio-bis-(6-tercibutil-2-metilfenol)

y

el disulfuro de 4,4'-bis-(2,6-dimetil-4-hidroxi-
fenilo).

25.

1.4. Alquiliden-bisfenoles, como, por ejemplo :

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-ditercibutil-fenol)
el 2,6-di-(3-tercibutil-5-metil-2-hidroxi-bencil)-
-4-metilfenol
el 2,2'-metilen-bis-4-metil-6-(alfa-metilciclo-
5. hexil)-fenol
el 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxi-fenil)-butano
el 1,1-bis-(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metilfenil)-
-butano
el 2,2-bis-(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metilfenil)-
10. -butano
el 2,2-bis-(3,5-ditercibutil-4-hidroxi-fenil)-
-propano
el 1,1,3-tris-(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metilfe-
nil)-butano
15. el 2,2-bis-(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metilfenil)-
-4-n-dodecilmercapto-butano
el 1,1,5,5-tetra-(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metil-
-fenil)-pentano y
el bis-3,3-bis-(3'-tercibutil-4'-hidroxifenil)-
20. butirato de etilenglicol.
1.5. Compuestos de O-, N- y S-bencilo, como, por
ejemplo :
el éter 3,5,3',5'-tetra-tercibutil-4,4'-dihidroxi
dibencilico
25. el éster octadecílico del ácido 4-hidroxi-3,5-di-
metilbencil-mercaptoacético
la tri-(3,5-ditercibutil-4-hidroxi-bencil)-amino
y
el tereftalato de bis-4-tercibutil-3-hidroxi-2,6-



-dimetilbencil)-ditiol.

1.6. Esteres malónico hidroxibencilados, como, por

ejemplo :

5. 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
- el éster didodecilmercapto-etílico del ácido 2,2-
bis-(3,5-ditercibutil-4-hidroxibencil)-malónico
10. y
- el éster di- $\sqrt{4}$ -(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenílico/ del ácido 2,2-bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-
bencil)-malónico.

1.7. Aromáticos hidroxibencilicos, como, por ejemplo :

15. el 1,3,5-tri-(3,5-ditercibutil-4-hidroxibencil)-
-2,4,6-trimetilbenceno
- el 1,4-di-(3,5-ditercibutil-4-hidroxi-bencil)-
-2,3,5,6-tetrametil-benceno y
- el 2,4,6-tri-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-
-fenol.
- 20.

1.8. Compuestos de s-triacina, como, por ejemplo :

- la 2,4-bis-octilmercapto-6-(3,5-ditercibutil-4-
-hidroxianilino)-s-triacina
- la 2-octilmercapto-4,6-bis-(3,5-ditercibutil-4-
-hidroxianilino)-s-triacina
25. la 2-octilmercapto-4.6-bis-(3,5-ditercibutil-4-
-hidroxi-fenoxi)-s-triacina
- la 2,4,6-tris-(3,5-ditercibutil-4-hidroxi-fenoxi)-
-s-triacina



la 2,4,6-tris-(3,5-ditercibutil-4-hidroxi-fenil-etil)-s-triacina y
el isocianurato de 1,3,5-tris-(3,5-di-tercibu-til-4-hidroxi-bencilo).

5. 1.9. Amidas del ácido beta-(3,5-ditercibutil-4-hidroxi-fenil)-propiónico, como, por ejemplo:
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-hidroxi-fenil-propionil)-hexameten-diamina.
10. 1.10. Esteres del ácido beta-(3,5-ditercibutil-4-hidroxi-fenil)-propiónico 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, trimetil-hexandiol, trimetiloletano, trimetilolpropano, isocianurato de tris-hidroxi-etilo y 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo(2,2,2)-octano.
15. 1.11. Esteres del ácido beta-(5-tercibutil-4-hidroxi-3-metilfenil)-propiónico 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, trimetil-hexandiol, trimetiloletano, trimetilol-
20. 25.



propano, isocianurato de tris-hidroxi-etilo y 4-hi-
droxi-metil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo(2,2,2)oc-
tano.

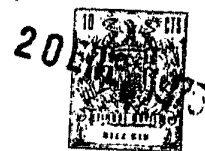
5. 1.12. Esteres del ácido 3,5-ditercibutil-4-hidroxi-fe-
nilacético con alcoholes monovalentes o poliva-
lentes, como, por ejemplo, con:
metanol, etanol, octadecanol, 1,6-hexandiol,
1,9-nonandiol, etilenglicol, 1,2-propandiol, die-
tilenglicol, tiodietilenglicol, neopentilglicol,
10. pentaeritrita, 3-tia-undecanol, 3-tia-pentadeca-
nol, trimetil-hexandiol, trimetiloletano, trimetilol
propano, isocianurato de tris-hidroxi-etilo y 4-hi-
droximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo(2,2,2)octano.
15. 1.13. Acilaminofenoles, como por ejemplo :
la amida del ácido N-(3,5-ditercibutil-4-hidroxi-
fenil)-esteárico
la N,N'-di-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)-tio-
-bis-acetamida y
la 3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-anilida del éster
20 O,O-dietílico del ácido tiofosfórico.
25. 1.14. Fosfonatos de bencilo, como, por ejemplo:
el éster dimetílico 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-tercibu-
til-4-hidroxibencil-fosfónico y
el éster dioctadecílico del ácido 5-tercibutil-
-4-hidroxi-3-metilbencil-fosfónico.



- 1.15. Derivados de aminoarilo, como, por ejemplo :
- la fenil-1-naftilamina
 - la fenil-2-naftilamina
 - la N,N'-difenil-p-fenilendiamina
5. la N,N'-di-2'-naftil-p-fenilendiamina
- la N,N'-di-secubutil-p-fenilendiamina
 - la 6-etoxi-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina
 - la 6-dodecil-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina
 - el mono- y el di-octiliminodibencilo
10. la 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada
- la difenilamina octilada,
 - la difenilamina nonilada
 - la N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenilendiamina
15. la N-fenil-N'-isopropil-p-fenilendiamina
- la N,N'-di-secuoctil-p-fenilendiamina
 - la N-fenil-N'-secuoctil-p-fenilendiamina
 - la N,N'-di-(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina
 - la N,N'-dimetil-N,N'-di-(secuoctil)-p-fenilendiamina
20. mina
- la 2,6-dimetil-4-metoxianilina
 - la 4-etoxi-N-secubutilanilina
 - el producto de condensación de difenilamina-acetona
25. la aldol-1-naftilamina y
- la fenotiacina.
2. Absorbedores de luz ultravioleta y agentes antiactínicos.



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



- 4-benciloxilo,
4,2',4'-trihidroxilo o
2'-hidroxi-4,4'-dimetoxilo.
- 2.4. 1,3-bis-(2'-hidroxi-benzoil)-bencenos, como por
5. ejemplo:
el 1,3-bis-(2'-hidroxi-4'-hexiloxi-benzoil)-
benceno,
el 1,3-bis-(2'-hidroxi-4'-octiloxi-benzoil)-
benceno,
10. el 1,3-bis-(2'-hidroxi-4'-dodeciloxi-benzoil)-
benceno.
- 2.5. Estores de ácidos benzoicos eventualmente subs-
tituidos, como por ejemplo :
el salicilato de fenilo,
15. el salicilato de octilfenilo,
la di-benzoil-resorcina,
la bis-(4-tercibutilbenzoil)-resorcina,
la benzoil-resorcina,
el éster 2,4-di-tercibutil-fenílico del ácido
20. 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoico,
el éster 2,4-ditercibutil-octadecílico del ácido
3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoico o
el éster 2-metil-4,6-ditercibutil-fenílico del
ácido 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoico.
25. 2.6. Acrilatos, como por ejemplo :
el éster etílico o isoocílico del ácido alfa-
-ciano-beta, beta-difenilacrílico,
el éster metílico del ácido alfa-carbometoxi-ci-
námico,



el éster metílico o butílico del ácido alfa-ciano-beta-metil-p-metoxi-cinámico y

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

2.7. Compuestos de níquel, como, por ejemplo :

5. los complejos de níquel del 2,2'-tio-bis-[4-(1,1,3,3-tetrametil-butyl)-fenol], como el complejo 1:1 y el complejo 1:2, eventualmente con ligandos suplementarios (como la n-butilamina, la trietanolamina o la N-ciclohexil-di-etanolamina),
10. los complejos de níquel de la 4-bis-[2-hidroxi-4-(1,1,3,3-tetrametil-butyl)-fenil]-sulfona, como el complejo 2:1, eventualmente con ligandos suplementarios (como el ácido 2-etil-caprónico),
15. el ditiocarbamato dibutílico de níquel, las sales de níquel de ésteres monoalquílicos del ácido 4-hidroxi-3,5-di-tercibutil-bencil-fosfónico, como las del éster metílico, etílico o butílico,
20. complejos de níquel de cetoximas como la 2-hidroxi-4-metil-fenil-undecil-cetonoxima, el 3,5-ditercibutil-4-hidroxi-benzoato de níquel y
25. el xantogenato isopropílico de níquel.

2.8. Aminas estéricamente impedidas, como, por ejemplo:

- la 4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
- la 4-estearoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
- el sebacato de bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidi-



- lo),
y
la 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triaza-
-spiro(4,5)decan-2,4-diona.
5. 2.9 Diamidas de ácido oxálico, como, por ejemplo:
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-oxani-
lida,
10. la 2-etoxi-2'-etil-oxanilida,
la N,N'-bis-(3-dimetilaminopropil)-oxalamida,
la 2-etoxi-5-tercibutil-2'-etil-oxanilida y su
mezcla con la 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-terci-
butil-oxanilida y
15. las mezclas de oxanilidas orto- y para-metoxi-
-substituídas u orto- y para-etoxi-substituí-
das.
3. Desactivadores metálicos, como, por ejemplo:
la oxanilida,
20. la dihidracida de ácido isoftálico,
la bis-fenil-hidracida de ácido sebácico,
la dihidracida de ácido bis-benciliden-oxálico,
la dihidracida de ácido N,N'-diacetil-adípico,
la dihidracida de ácido N,N'-bis-saliciloil-oxá-
lico,
25. la N,N'-bis-saliciloil-hidracina,
la N,N'-bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil-
-propionil)-hidracina,
la N-saliciloil-N'-salicilalhidracina,



el 3-salicilolamino-1,2,4-triazol y
la N,N'-bis-salicilol-tiopropion-dihidracida.

4. Fosfitos, como, por ejemplo:
 - el fosfito de trifenilo,
5. los fosfitos de difenilalquilo,
los fosfitos de fenildialquilo,
el fosfito de tri-(nonilfenilo),
el fosfito de trilaurilo,
el fosfito de trioctadecilo,
10. el 3,9-di-isodeciloxi-2,4,8,10-tetraoxa-3,9--
-difosfa-spiro-(5,5)-undecano y
el fosfito de tri-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutil-
fenilo).
5. Compuestos destructores de peróxido, como, por
15. ejemplo :
 - los ésteres del ácido beta-tiodipropiónico
(por ejemplo el éster láurico, esteárico,
mirístico o tridecílico),
 - el mercaptobencimidazol y
20. la sal zíncica del 2-mercaptobencimidazol.
6. Estabilizadores de las poliamidas, como por ejem-
plo:
 - las sales de cobre en combinación con yoduros
y/o compuestos de fósforo y
25. las sales del manganeso divalente.
7. Coestabilizadores básicos, como, por ejemplo :
 - la melamina,
 - la benzoguanamina,
 - la polivinilpirrolidona,



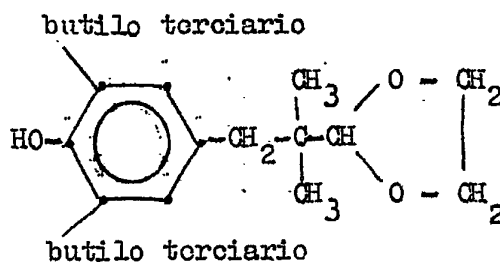
- la diciandiamida,
el cianurato de trialilo,
los derivados de urea,
los derivados de hidracina,
5. las aminas,
las poliamidas,
los poliuretanos y
las sales alcalinas y alcalinotérreas de ácidos
grasos superiores (como, por ejemplo, el
10. estearato de calcio, de zinc o de magnesio,
el ricinoleato de sodio, el palmitato de
potasio, el pirocatequinato de antimonio o
el pirocatequinato de estaño).
8. Estabilizadores del cloruro de polivinilo,
15. como por ejemplo:
los compuestos orgánicos de estaño,
los compuestos orgánicos de plomo y
las sales de bario-cadmio de ácidos grasos.
9. Agentes de nucleación, como, por ejemplo:
20. el ácido 4-tercibutilbenzoico,
el ácido adípico y
el ácido difenilacético.
10. Derivados de la urea, como, por ejemplo :
25. la N-ciclohexil-N'-1-naftilurea,
la N-fenil-N,N'-diciclohexilurea,
la N-fenil-N'-2-naftilurea,
la N-fenil-tiourea y
la N,N'-dibutil-tiourea.



- 11. Otros suplementos, como, por ejemplo :
 plastificantes,
 reguladores de la fluencia,
 emulgentes,
- 5. materias de relleno,
 hollín,
 amianto,
 caolín,
 talco,
- 10. fibras de vidrio,
 pigmentos,
 aclaradores ópticos,
 agentes ignifugantes y
 antiestáticos.

15. El invento se describe con más detenimiento en los ejemplos que siguen. En éstos, los porcentajes (%) significan tanto por ciento en peso.

EJEMPLO 1



Se disuelven en 100 cc de benceno 17,4 g (0,06 moles) de aldehído 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-2,2-dimetil-propiónico, 3,7 g (0,06 moles) de etilenglicol y 0,1 g de ácido p-toluensulfónico y se calienta



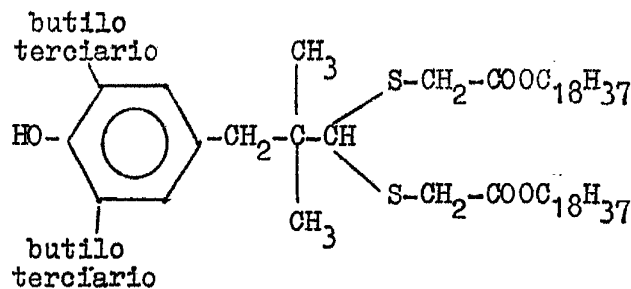
la solución en reflujo durante una hora con el separador de agua aplicado. En este tiempo se segrega alrededor de 1 cc de agua. Luego se enfría, se lava con agua la solución bencénica y se la concentra hasta sequedad. El aceite que queda cristaliza con la trituración. Después de re-
 5 cristalizado de metanol, el 2-[1,1-dimetil-2-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-etil]-1,3-dioxolano funde a 73°C. (Estabilizador nº 1).

Si en este ejemplo se reemplaza el etilenglicol por una cantidad equimolecular de mercaptoetanol, procedien-
 10 do en lo demás de la misma manera, se obtiene el 2-[1,1-dimetil-2-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-etil]-1,3-oxatiolano, de punto de fusión 77°C. (Estabilizador nº 2).

Si en este ejemplo se reemplaza el mercaptoetanol por una cantidad equimolecular de etanditiol, procediendo
 15 en lo demás de la misma manera, se obtiene el 2-[1,1-dimetil-2-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-etil]-1,3-ditiolano, de punto de fusión 119°C. (Estabilizador nº 3).

EJEMPLO 2

20.



25.

Se calientan en reflujo durante dos horas, con el separador de agua aplicado, 17,4 g (0,06 moles) de aldehído 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-2,2-dimetil-propiónico, 41,4 g (0,12 moles) de éster octadecílico de



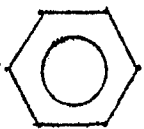
- ácido tioglicólico y 0,5 g de ácido p-toluensulfónico en 200 cc de benceno. Durante dicho tiempo se separa alrededor de 1 cc de agua. A continuación se enfría, se lava con agua la solución bencénica y se la concentra hasta sequedad. El aceite que queda cristaliza con el reposo. Después de recristalizado de isopropanol, el éster dioctadecílico de ácido 4-[1,1-dimetil-2-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-etil]-3,5-di-tiapimérico funde a 60-63°C. (Estabilizador nº 4).
- 5.
10. Si en este ejemplo se reemplaza el éster octadecílico de ácido tioglicólico por una cantidad equivalente de los mercaptanos de la Tabla 1 que sigue, procediendo en lo demás de la misma manera, se obtienen los correspondientes ditioacetales del aldehído 3-(3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil)-2,2-dimetilpropiónico, con los datos analíticos que se indican.
- 15.

TABLA 1

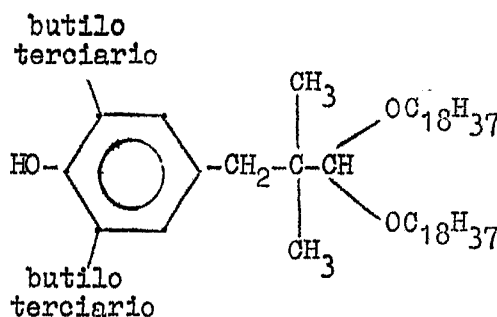
	Mercaptano	Resultados analíticos del ditioacetal	Estabilizador nº
20.	$\text{HS-CH}_2\text{-COO-CH}_2$ $\begin{array}{c} \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	Calc.: C 68,79 H 10,07 O 11,72 S 9,40 Hall.: C 69,10 H 10,00 O 11,40 S 9,30	5 (líquido)
25.	$\text{HS-CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$	Calc.: C 63,30 H 8,63 O 15,59 S 12,50 Hall.: C 63,20 H 8,70 O 15,50 S 12,60	6 Punto de fusión: 58 - 59°C
	$\text{HS-(CH}_2)_2\text{-COOCH}_2$ $\begin{array}{c} \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	Calc.: C 69,45 H 10,24 O 11,28 S 9,05 Hall.: C 69,70 H 10,30 O 11,00 S 9,00	7 (líquido)



TABLA 1 (cont.)

Mercaptano	Resultados analíticos del ditiocetal	Estabilizador nº
5. HS-C ₁₈ H ₃₇	Calc.: C 78,10 H 12,40 O 1,90 S 7,60 Hall.: C 77,80 H 12,60 O 1,50 S 7,80	8 Punto de fusión: 55 - 58°C
10. HS-CH ₂ CH ₂ COOH	Calc.: C 61,96 H 8,32 O 16,51 S 13,21 Hall.: C 61,72 H 8,17 O 16,74 S 13,22	9 Punto de fusión: 146°C
HS- 	Calc.: C 75,40 H 8,37 O 3,24 S 12,99 Hall.: C 75,51 H 8,25 O 3,13 S 13,11	10 Punto de fusión: 84°C

EJEMPLO 3

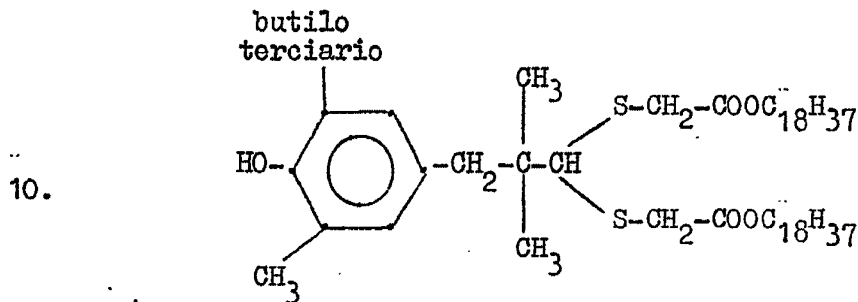


25. Se disuelven en caliente en 150 cc de benceno 15,5 g (0,05 moles) de aldehído 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-2,2-dimetil-propiónico, 27 g (0,1 mol) de octadecanol y 0,5 g de ácido p-toluensulfónico y se calienta la solución en reflujo durante 90 minutos con el separador de agua aplicado. Luego se enfría, se lava con agua la solución bencénica y se la concentra por completo. Se disuelve en un poco de tolueno el residuo oleoso,



- se le separa por filtración del octadecanol no transformado y se purifica el filtrado en una columna de gel silícico empleando tolueno como eluente. El bis-octadecilacetato del aldehído 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-2,2-dimetil-propiónico funde a 30-35°C. (Estabilizador nº11).
- 5.

EJEMPLO 4



- Se calientan en reflujo durante dos horas con el separador de agua aplicado 12,4 g (0,05 moles) de aldehído 3-(3-tercibutil-4-hidroxi-5-metilfenil)-2,2-dimetil-propiónico, 34,4 g (0,1 mol) de éster octadecílico del ácido tioglicólico y 0,5 g de ácido p-toluensulfónico en 250 cc de benceno. En dicho tiempo se separa alrededor de 1 cc de agua. A continuación se enfría, se lava con agua la solución bencénica y se la concentra hasta sequedad. El aceite que queda se solidifica en forma cerosa a la temperatura del ambiente. Se obtiene así el éster dioctadecílico de ácido 4-[1,1-dimetil-2-(3-tercibutil-4-hidroxi-5-metil-fenil)-etil]-3,5-di-tiapimélico. (Estabilizador nº 12).
- 15.
- 20.
- 25.

Análisis:

Calc.: C 73,20 H 11,19 S 6,98

Hall.: C 73,59 H 11,20 S 6,89

Si en este ejemplo se reemplaza el aldehído 3-(3-



5. -tercibutil-4-hidroxi-5-metilfenil)-2,2-dimetil-propiónico por una cantidad equimolecular de aldehído 3-(4-hidroxi-3,5-di-isopropilfenil)-2,2-dimetil-propiónico o de aldehído 3-(4-hidroxi-3,5-di-metil-fenil)-2,2-dimetil-propiónico, procediendo en lo demás de la misma manera, se obtiene el éster dioctadecílico del ácido 4-[1,1-dimetil-2-(4-hidroxi-3,5-di-isopropilfenil)-etil]-3,5-di-tiapimélico (Estabilizador nº 13), de punto de fusión 60°C, o respectivamente el éster dioctadecílico del ácido 4-[1,1-dimetil-2-(4-hidroxi-3,5-di-metil-fenil)-etil]-3,5-di-tiapimélico, (Estabilizador nº 14), de punto de fusión 40-45°C.

EJEMPLO 5

15. En un aparato sacudidor se mezclan intensamente durante 10 minutos 100 partes de polipropileno (de índice de fusión 3,2g/10 minutos, 230°C/2160 g) con 0,2 partes de uno de los suplementos reseñados en la Tabla 2 que sigue. La mezcla resultante se amasa durante 10 minutos a 200°C en un plastógrafo Brabender, y la masa así obtenida se comprime a continuación en una prensa para placas, a 20. 260°C de temperatura de las placas, para formar placas de 1 mm de espesor, de las que se recortan tiras de 1 cm de anchura y 17 cm de longitud.

25. El examen de la actividad de los suplementos añadidos a las tiras de ensayo se realiza por envejecimiento térmico en una estufa de circulación de aire, a 135° y 149°C, utilizando para comparación una tira sin suplementos. Para cada formulación se utilizan tres tiras de ensayo. Se define como punto final la fragilización incipiente fácilmente visible, de la tira de ensayo.



TABLA 2

Estabilizador nº	Días hasta la descomposición incipiente	
	149° C	135° C
ninguno	< 1	~ 3
4	27	79
5	16	73
7	5	33
8	19	88
12	22	106
13	20	84
14	22	112

5.

10.

EJEMPLO 6

15.

En un aparato sacudidor se mezclan intensamente durante 10 minutos 100 partes de polipropileno (de índice de fusión 3,2 g/10 minutos. 230°C/2160 g) con 0,1 parte de uno de los suplementos reseñados en la Tabla 3 que sigue y 0,3 partes de tiodipropionato de dilaurilo.

20.

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

25.

El examen de la actividad de los suplementos agregados a las tiras de ensayo se realiza por envejecimiento térmico en una estufa de circulación de aire, a 135°C y 149°C, utilizando para comparación una tira de

20 ENE.



ensayo que únicamente contiene 0,3 partes de tiodipropionato de dilaurilo. Para cada formulación se utilizan tres tiras de ensayo. Se define como punto final la fragilización incipiente, fácilmente visible, de la tira de ensayo.

5.

TABLA 3

Estabilizador nº	Días hasta la descomposición incipiente	
	149º C	135º C
Comparación	5	11
4	45	146
5	23	97
7	33	99
8	18	75
12	96	204
13	43	99
14	65	170

10.

15.

EJEMPLO 7

Se examina la estabilidad del color en las muestras que se han descrito en el Ejemplo 5, y ello:

20.

- a) después de la incorporación (Tabla 4, col. 2ª)
- b) después de 500 horas de exposición en un aparato Xenotest de la casa Hanau (Tabla 4, col. 3ª)
- c) después de una semana de tratamiento con agua hirviente (Tabla 4, col. 4ª).

25.

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



TABLA 4

Estabili zador nº	Calificación cromática según la escala 1 a 5		
	después de la incorpo ración	después de exposición	después de 1 semana en agua hirviente
ninguno	5	5	5
4	5	5	4-5
5	4-5	5	4-5
7	4-5	5	4-5
8	5	5	4-5
12	4-5	5	4-5
13	4-5	5	4-5
14	4-5	5	4-5

5.

10.

15.

EJEMPLO 8

Se investigó la estabilidad del color en las muestras que se han descrito en el Ejemplo 6, y ello:

- a) después de la incorporación (Tabla 5, col. 2ª)
- b) después de 500 horas de exposición en un aparato Xenotest de la casa Hanau (Tabla 5, col. 3ª)
- c) después de una semana de tratamiento con agua hirviente (Tabla 5, col. 4ª).

20.

25.

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



TABLA 6

Estabiliza dor nº	Horas hasta la descom- posición incipiente	
	a 147º C	a 135º C
sin aditivo	10	20
4	60	190
5	35	95
8	70	260
12	70	265
13	70	190
14	70	210

5.

10.

EJEMPLO 10

De las placas de ensayo de 1mm de espesor descritas en el Ej. 6 se cortan por medio de un micrótopo doladuras (recortes) de 25 micras de espesor. Se prenden estos recortes entre rejillas de acero inoxidable, y los portamuestras así obtenidos se cuelgan en una estufa de circulación de aire y se envejecen a 135º C y respectivamente a 147º C. Se define como punto final el momento en que al golpear ligeramente la rejilla cae en forma pulverizada polipropileno desintegrado. (Controles: 1 a 2 veces al día). Los resultados se expresan en horas (Tabla 7).

15.

20.

TABLA 7

Estabiliza dor nº	Horas hasta la descom- posición incipiente	
	a 147º C	a 135º C
comparación	10	20
4	120	380
5	45	140
8	40	166
12	90	330
13	120	260
14	70	190

25.



EJEMPLO 11

Estabilización de poliamida 6

5. Se mezclan en seco 100 partes de granulado de poliamida 6 (perlón, blanco crudo, con 1% de TiO₂ de la Glanzstoff A.G.; viscosidad relativa, al 1% en ácido sulfúrico concentrado = 2,9) con 0,5 partes de uno de los aditivos reseñados en la Tabla 8 que sigue. Se funde la mezcla a 270°C en un tubo de vidrio, bajo nitrógeno y durante 30 minutos, y se toman muestras que se prensan a 260°C para formar hojas de ensayo de 0,3 mm de espesor.

10. Se someten estas hojas a envejecimiento acelerado en una estufa de circulación de aire, a 165°C, y se sigue la desintegración del material mediante mediciones periódicas de la viscosidad relativa de una solución al 1% en ácido sulfúrico concentrado. Se determina como punto final el tiempo durante el cual la viscosidad relativa desciende del índice inicial de 2,9 al índice de 1,7 (Tabla 8).

15.

TABLA 8

20.

<u>Estabilizador nº</u>	<u>Tiempo de envejecimiento (descenso de la viscosidad relativa de 2,9 a 1,7)</u>
sin estabilizador	14
1	28
8	36

25.

EJEMPLO 12

Protección del poliacrilonitrilo (PAN) contra el amarilleo.

Se disuelven a 70°C en 75 partes de dimetil-



5. formamida (DMF) 0,5 partes del Estabilizado junto con 25 partes de PAN, durante 4 horas. Por comparación visual, se advierte ya en la solución estabilizada un color manifiestamente más claro que el de la solución sin aditivo. De estas soluciones se extienden sobre una placa de vidrio películas de unas 500 micras de espesor y se secan éstas a 125° C durante 10 minutos.

10. Las películas secas se examinan visualmente sobre un fondo blanco, para determinar su grado de amarilleo, con estos resultados:

TABLA 9

	Coloración
Muestra de comparación sin aditivo	amarilla
15. 0,5 % del Estabilizador nº 1	blanca, con viso amarillo muy débil

20. Se obtienen los mismos resultados si en lugar de la dimetilformamida se emplean otros disolventes, como, por ejemplo, mezcla (80:2) de carbonato de etileno y agua.

EJEMPLO 13

Estabilización de ABS

25. Sobre resina de ABS inestabilizada se reboza 0,3 % del Estabilizador nº 1 y la mezcla rebozada se regranula a 240° C en una extrusora monohelicoidal. Para comparación, se prepara de la misma manera un granulado sin adición de Estabilizador nº 1. Con los granulados se forman de la manera ordinaria plaquitas, a 250° C y en una máquina de fundición inyectada. Las placas se envejecen durante 10 días a 80° C en una estufa de circulación de aire y luego se juzga la estabilidad del color.

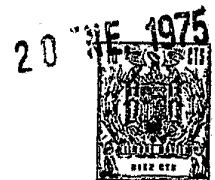


TABLA 10

	Color de las placas	
	en el momento del suministro	después de 10 días a 80°C
5. Sin estabilizador	beige amarillo	amarillo pardusco
0,3% del Estabilizador nº 1	beige claro	beige claro

10. Mediante la adición de 0,3 % del Estabilizador nº 1 se mejora el color que tiene el ABS en el estado de suministro y se impide la decoloración durante el envejecimiento en la estufa.

EJEMPLO 14

Estabilización de ABS

15. Se mezcla con 0,7 % del Estabilizador nº 1 polvo de ABS no estabilizado. Se combina la mezcla y se la granula a 180°C, en una coamasadora Buss. Se exprime el granulado a 240°C en una máquina helicoidal de fundición inyectada (Ankerwerk Nürnberg/Ge) formando plaquitas de 50 x 55 x 2 mm, y las plaquitas así obtenidas se envejecen durante 30 minutos a 200°C en una estufa de circulación de aire y se examinan periódicamente para comprobar el amarilleo. (Índice de amarilleo según la norma D 1925-63T de la ASTM).

TABLA 11

Estabilizador nº	0 m.	10 m.	15 m.	20 m.	30 m.
ninguno	15,6	41,2	63,1	71,7	78,5
1	16,2	26,9	38,5	61,6	72,4

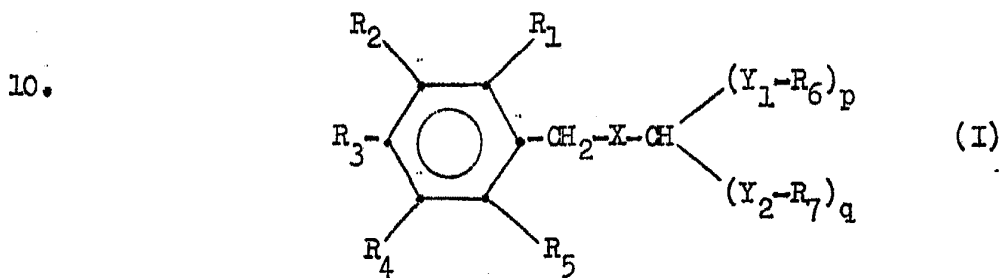
25.



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 patente suiza nº 787/74 del 21.1.74.

5. 1. Procedimiento para la preparación de nuevos fenolacetales, aptos para la estabilización de polímeros contra la oxidación, cuyos fenolacetales responden a la fórmula general I



en el que

15. R_1 y R_5 , independientemente uno de otro, significan hidrógeno o alquilo inferior, uno de los símbolos
- R_2 y R_3 significa hidroxilo, mientras el otro significa alquilo, cicloalquilo o aralquilo
20. R_4 significa hidrógeno o bien, cuando R_3 denota hidroxilo, significa suplementariamente también alquilo, cicloalquilo o aralquilo,
- X significa un grupo





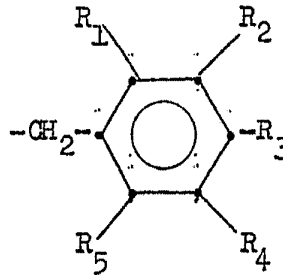
1975

(en el que

R₈ es alquilo, aralquilo o fenilo y

R₉ es alquilo, aralquilo, fenilo o el grupo

5.



10.

Y₁ e Y₂,

o bien, junto con R₈, alquilenos, independientemente uno de otro, significan oxígeno o azufre,

p es 1 ó 2,

q es 0 o 1,

15.

con la condición de que p + q sea igual a 2, y

R₆

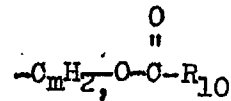
en el caso de ser q igual a 0, significa alquilo, cicloalquilo, aralquilo, tialquilo (en cuyo caso Y₁ está ligado con un átomo de carbono en el radical tialquílico, que no lleva ningún otro heteroátomo), oxalquilo (en cuyo caso Y₁ está ligado con un átomo de carbono en el radical oxalquílico, que no lleva ningún otro heteroátomo), hidroxicarbonilalquilo, alcóxicarbonilalquilo, cicloalcóxicarbonilalquilo, aralcóxicarbonilal-

20.

25.



quilo. ariloxicarbonilaquilo a un grupo



(en el que

R significa 2 a 10 y

R₁₀ significa alquilo, alquenilo, cicloalquilo, aralquilo, tiaalquilo, oxaalquilo o arilo)

5.

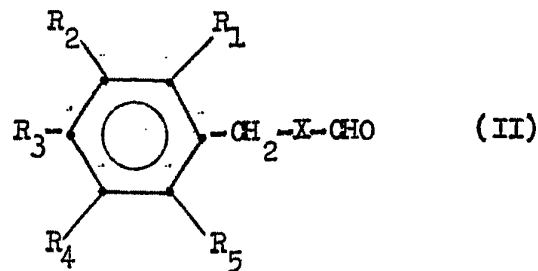
o bien, en el caso de ser q igual a 0 y de representar tanto Y₁ como Y₂ azufre, R₆ significa también arilo

10.

o bien, en el caso de que q igual a 1, R₆ junto con R₇ significa también 1,2-alquileno, 1,3-alquileno, o-arileno o 1,8-naftileno,

caracterizado por hacerse reaccionar, en el caso de que q sea igual a 0, un mol de un compuesto de la fórmula II

15.



20.

con dos moles de un compuesto de la fórmula III



o bien, en el caso de que q sea igual a 1, con un mol de un glicol, de un monotioglicol, de un ditioglicol,

25.

de un o-dihidroxiarileno, de un o-dimercaptoarileno



o de un o-hidroximercaptoarileno, en presencia de un catalizador ácido y en un disolvente.

2. Procedimiento para la preparación de nuevos fenolacetales.

5.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 48 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 20 de Enero de 1975

p.a.

J. L. ESCOBAR

Firmado: JOSE L. ESCOBAR