

43 395 4

Int. Cl.: C07D 319/04, 339/08 //  
CAS 3-9239/= 108K 5/35, 5/36 //

**CONCEDIDA**

**-4 JUN. 1976**

PATENTE  
DE  
INVENCION

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS FENOLACE-  
TALES", a favor de la forma 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.

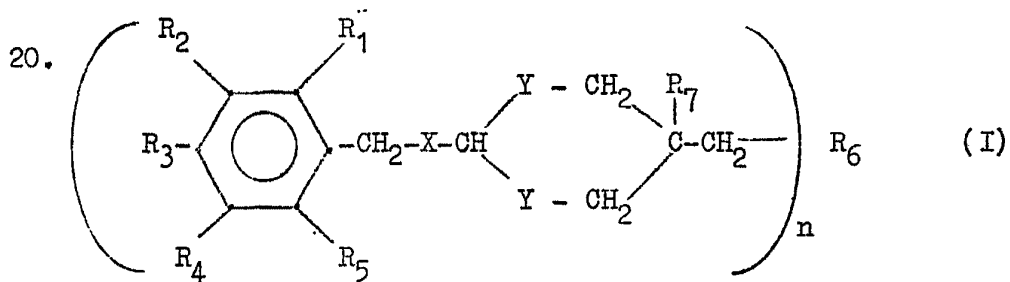
5.

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. Así-

10.

- 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 absolutamente 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 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.

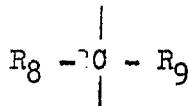
Los nuevos compuestos corresponden a la fórmula general I



25. en la que
- $R_1$  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

$R_4$  significa alquilo, cicloalquilo o aralquilo,  
significa hidrógeno o, cuando  $R_3$  representa  
hidroxilo, suplementariamente también alqui-  
lo, cicloalquilo o aralquilo,

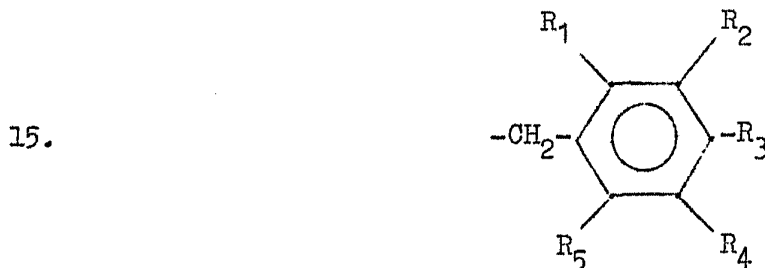
5. X significa el enlace directo o un grupo



(donde

10.  $R_8$  significa hidrógeno, alquilo,  
aralquilo o fenilo y

$R_9$  significa hidrógeno, alquilo,  
aralquilo, fenilo o el grupo



en el que  $R_1$  a  $R_5$  tienen el mismo significado  
que se les ha atribuido antes,

20. o bien

$R_9$  junto con  $R_8$  son alquilenos),

Y significa oxígeno o azufre,

$\underline{n}$  significa 1, 2, 3 ó 4,

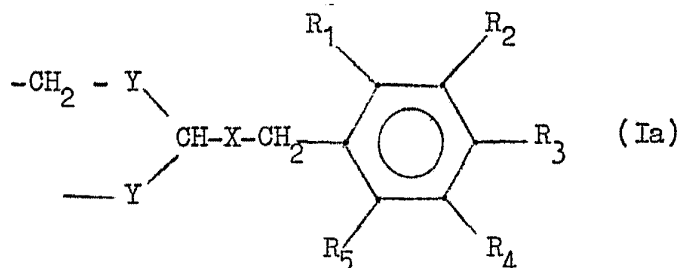
$R_6$  significa el radical de ácido de un oxiácido

25. orgánico  $n$ -valente o, en el caso de ser  $\underline{n}$   
igual a 1, suplementariamente también hidro-  
xilo o bien, en el caso de ser  $\underline{n}$  igual a 2,  
suplementariamente también  $-\text{O}-$

y

$R_7$  significa un grupo alquílico inferior con 1 a 3 átomos de carbono o, en el caso de ser  $n$  igual a 1, suplementariamente también, junto con  $R_6$ , un grupo Ia

5.



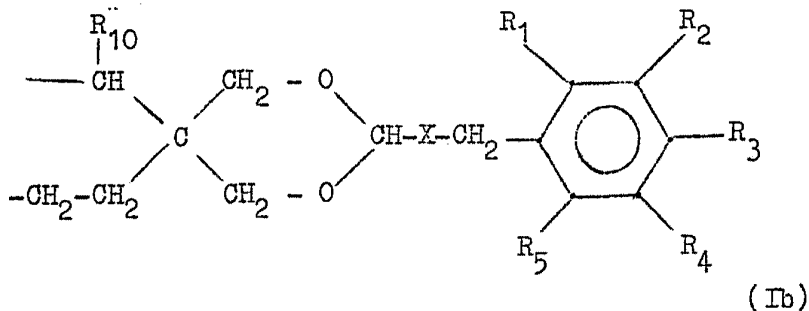
10.

(donde  $R_1$  a  $R_5$ , X e Y tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes)

o, en el caso de ser  $n$  igual a 1 y de significar Y oxígeno, suplementariamente también,

15.

junto con  $R_6$ , un grupo Ib



20.

(donde  $R_1$  a  $R_5$  y X tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes y

$R_{10}$  es hidroxilo o el radical de ácido

25.

de un oxiácido orgánico monovalente).

Se prefieren los compuestos de la fórmula I

en que

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

5.  $R_2$  y  $R_3$  uno de los símbolos 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,
10.  $R_4$  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,
- X significa el enlace directo o un grupo

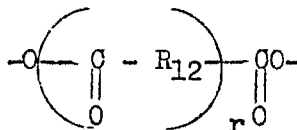


(en el que

- $R_8$  significa hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, aralquilo con 7 a 9 átomos de carbono o fenilo y
20.  $R_9$  significa hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, aralquilo con 7 a 9 átomos de carbono, fenilo o el grupo



- o bien, junto con  $R_3$ , alquileo con 2 a 11 átomos de carbono),
- Y significa oxígeno o azufre,
- $\underline{n}$  significa 1, 2, 3 ó 4,
5.  $R_6$ , en el caso de ser  $\underline{n}$  igual a 1, significa hidroxilo o un grupo  $R_{11} - COO -$  (en el que  $R_{11}$  significa alquilo con 1 a 21 átomos de carbono, alqueno con 2 a 17 átomos de carbono, cicloalquilo con 5 ó 6 átomos de carbono, bencilo, tialquilo con 2 a 20 átomos de carbono, oxaalquilo con 2 a 20 átomos de carbono, fenilo, hidroxifenilo, clorofenilo, diclorofenilo, alquilfenilo con 7 a 14 átomos de carbono, alcoxifenilo con 7 a 24 átomos de carbono, aciloxifenilo con 8 a 24 átomos de carbono, carboalcoxifenilo con 8 a 25 átomos de carbono, alfa-naftilo, beta-naftilo, alquilamino con 1 a 18 átomos de carbono, ciclohexilamino, bencilamino, anilino, cloroanilino, dicloroanilino, alquilanilino con 7 a 10 átomos de carbono o naftilamino),
- 10.
- 15.
- 20.
25. y en el caso de ser  $\underline{n}$  igual a 2,  $R_6$  significa  $-O-$  o un grupo



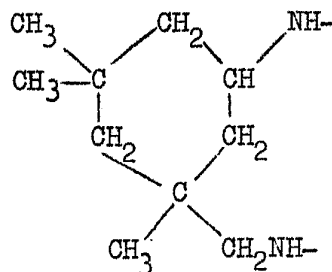
(donde

r significa 0 ó 1 y

$R_{12}$  significa el enlace directo, alquileo con 1 a 8 átomos de carbono, fenileno, naftileno, alquilendiamino con 2 a 9 átomos de carbono, fenilendiamino, toluilendiamino, naftilendiamino, difenilmetan-4,4'-diamino o el radical

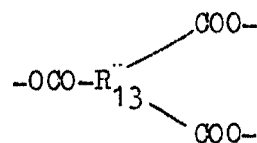
5.

10.



15.

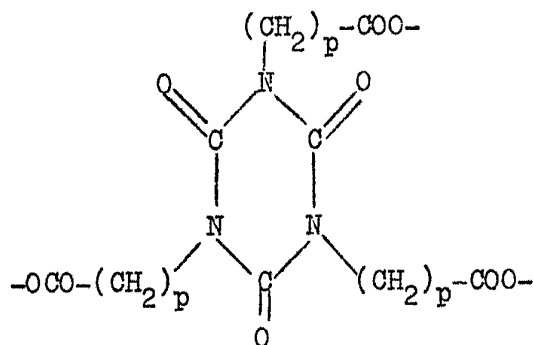
mientras en el caso de ser n igual a 3,  $R_6$  significa uno de los grupos



20.

ó

25



(donde

p significa 1 ó 2 y

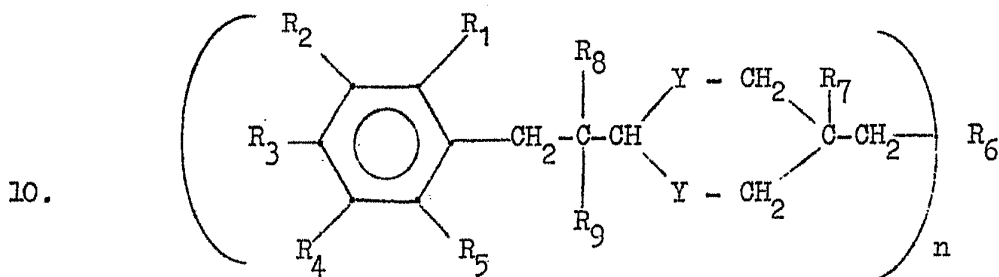
$R_{13}$  significa alcantriílo con 2 a 6 átomos de



(en el que

$R_{10}$  significa hidroxilo o un grupo  $R_{11}-COO-$  con la definición que se ha expuesto antes para  $R_{11}$ ).

5. Se prefieren en particular los compuestos de la fórmula



en la que

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

15. uno de los símbolos

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

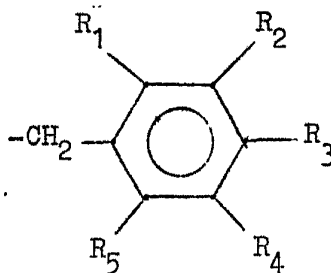
$R_4$  significa hidrógeno o, cuando  $R_3$  denota hidroxilo, suplementariamente también

20. 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

25.



o bien, junto con R<sub>8</sub>, alquileno con 4 ó 5 átomos de carbono,

Y significa oxígeno o azufre,

n significa 1 ó 2,

5. R<sub>6</sub>, en el caso de ser n igual a 1, significa hidroxilo o un grupo R<sub>11</sub>-OOO- (donde

R<sub>11</sub> significa alquilo con 1 a 17 átomos de carbono, ciclohexilo, bencilo, fenilo,

10. alquilfenilo con 7 a 14 átomos de carbono, alcoxifenilo con 7 a 24 átomos de carbono, aciloxifenilo con 8 a 24 átomos de carbono, carboalcoxifenilo

15. con 8 a 25 átomos de carbono, alfa-naftilo, beta-naftilo, alquilamino con 1 a 18 átomos de carbono, ciclohexilamino, anilino, cloroanilino o naftilamino)

o bien, en el caso de ser n igual a 2, R<sub>6</sub> significa -O- o un grupo



(donde

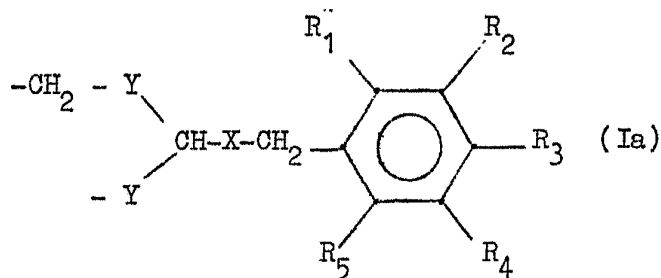
r significa 0 ó 1 y

25. R<sub>12</sub> significa el enlace directo, alquileno con 1 a 8 átomos de carbono, fenileno, naftileno, alquilendiamino con 2 a 9 átomos de carbono, toluilendiamino o difenilmetan-4,4'-diamino)

y

$R_7$  significa un grupo alquílico inferior con 1 a 3 átomos de carbono o, en el caso de ser  $n$  igual a 1, suplementariamente también, junto con  $R_6$ , un grupo Ia

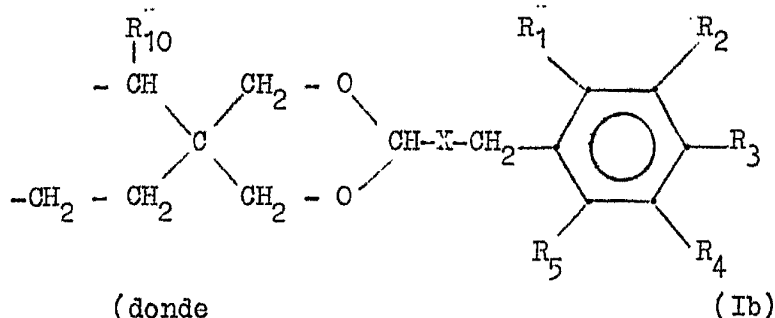
5.



10.

o bien, en el caso de ser  $n$  igual a 1 y significar Y oxígeno, suplementariamente también, junto con  $R_6$ , un grupo Ib

15.



20.

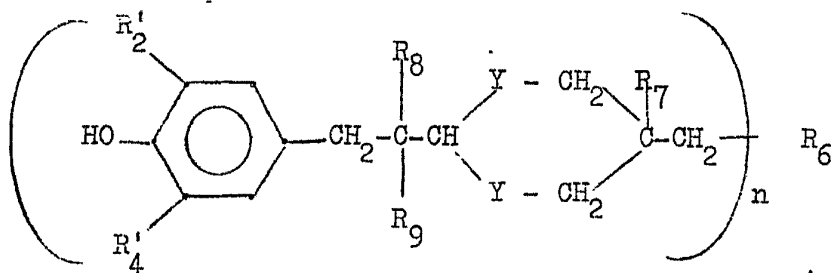
(donde

$R_{10}$  significa hidroxilo o un grupo  $R_{11}$ -COO- con la definición que se ha expuesto antes para  $R_{11}$ ).

Entre los compuestos especialmente preferidos

25.

dos cabe destacar sobre todo los de la fórmula



5.

en la que

- $R_2'$  significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,
- $R_4'$  significa alquilo con 3 ó 4 átomos de carbono,
- 10.  $R_8$  significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,
- $R_9$  significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o, junto con  $R_8$ , pentametileno,
- 15.  $Y$  significa oxígeno o azufre,
- $\underline{n}$  significa 1 ó 2,
- $R_6$  en el caso de ser  $\underline{n}$  igual a 1, significa hidroxilo o un grupo  $R_{11}-COO-$  en el que
- 20.  $R_{11}$  denota alquilo con 1 a 17 átomos de carbono, bencilo, fenilo, alquilamino con 1 a 18 átomos de carbono o anilino, o bien, en el caso de ser  $\underline{n}$  igual a 2,
- $R_6$  significa  $-O-$  o un grupo



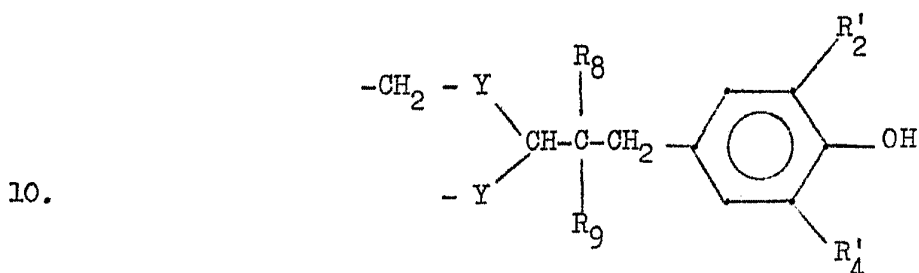
(en el que

- $R_{12}$  denota el enlace directo, alquilenos con 1 a 8 átomos de carbono, fenileno o alquilendiamino con 2 a 6 átomos de

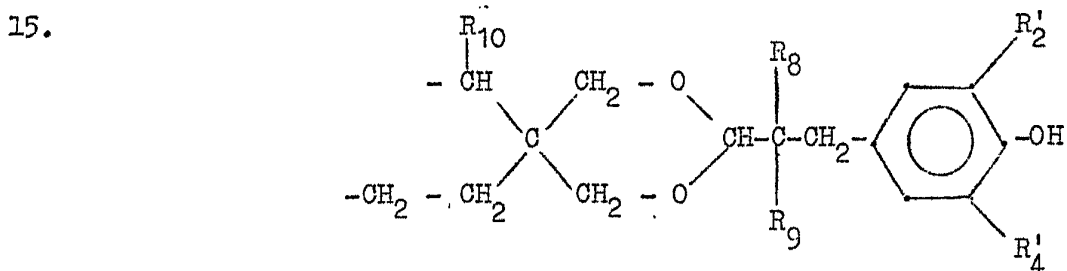
carbono)

y

5.  $R_7$  significa un grupo alquílico inferior con 1 a 3 átomos de carbono o, en el caso de ser  $n$  igual a 1, suplementariamente también, junto con  $R_6$ , un grupo



o bien, en el caso de ser  $n$  igual a 1 y significar Y oxígeno, suplementariamente también, junto con  $R_6$ , un grupo



20.

en el que

$R_{10}$  significa hidroxilo o un grupo  $R_{11}-COO-$  con la significación que se ha expuesto antes para  $R_{11}$ ;

25. y muy especialmente los compuestos en los que

$R_2'$  significa metilo, isopropilo o butilo terciario,

$R_4'$  significa butilo terciario,

$R_8$  significa metilo,

$R_9$  significa metilo,

$Y$  significa O o S,

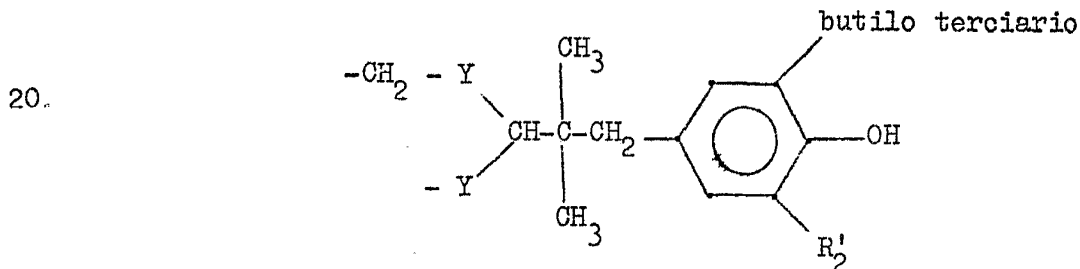
$\underline{n}$  significa 1 ó 2,

5.  $R_6$  en el caso de ser  $\underline{n}$  igual a 1, significa hidroxilo o un grupo  $R_{11}-COO-$  en el que  $R_{11}$  denota alquilo con 1 a 17 átomos de carbono o fenilo,

o bien, en el caso de ser  $\underline{n}$  igual a 2,  $R_6$  significa  $-O-$  o un grupo  $-OCO-R_{12}-COO-$  en el que  $R_{12}$  denota el enlace directo, alquileno con 1 a 8 átomos de carbono o fenileno,

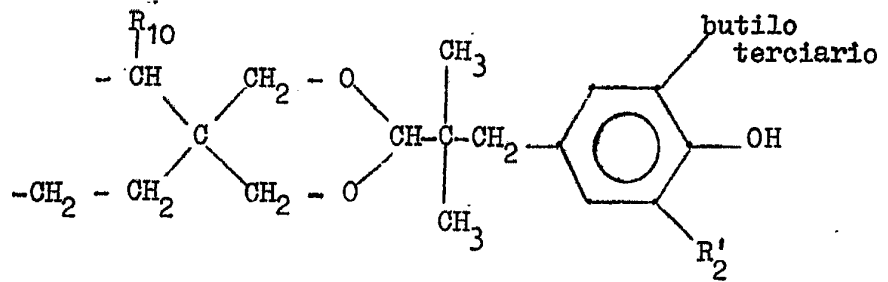
y

15.  $R_7$  significa metilo, etilo, propilo o en el caso de ser  $\underline{n}$  igual a 1, suplementariamente también, junto con  $R_6$ , un grupo



o bien, en el caso de ser  $\underline{n}$  igual a 1 y significar  $Y$  oxígeno, suplementariamente también, junto con  $R_6$ , un grupo

25.



5. en el que  
 $R_2'$  tiene el mismo significado que se le ha atribuido antes y  
 $R_{10}$  significa hidroxilo o un grupo  $R_{11}-COO-$  con el significado que se ha expuesto antes para  $R_{11}$ .
10. Ejemplos de compuestos de la fórmula I son :  
 el 3,9-bis-(3-metil-4-hidroxi-5-tercibutil-bencil)-  
 -2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano,  
 el 3,11-bis-(2,3-dimetil-4-hidroxi-5-tercibutilbencil)-  
 -7-hidroxi-2,4,10,12-tetraoxadispiro[5,1,5,3]hexadecano,
15. el 3,9-bis-(2,6-dimetil-3-hidroxi-4-tercibutilbencil)-  
 -2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano,  
 el 2-[1,1-dimetil-2-(3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil)-  
 -etil]-5-estearoiloximetil-5-metil-1,3-dioxaciclohexano,
20. el 2-[2-(3-metil-4-hidroxi-5-tercibutilfenil)-etil]-5-  
 -hidroximetil-5-metil-1,3-dioxaciclohexano,  
 el 3,9-bis-[1,1-dimetil-2-(3-tercibutil-4-hidroxi-5-me-  
 -tilfenil)-etil]-2,4,8,10-tetra-oxa-spiro[5,5]-unde-  
 cano,
25. el 3,9-bis-[1,1-dimetil-2-(3,5-di-isopropil-4-hidroxi-  
 fenil)-etil]-2,4,8,10-tetra-oxaspiro[3,5]undecano,  
 el 2-[1,1-dimetil-2-(3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil)-

-etil]-5-benzoiloximetil-5-metil-1,3-dioxaciclohexano,

- 5 el éster bis- $\left\{ 2-[1,1\text{-dimetil-2-(3-metil-4-hidroxi-5-tercibutilfenil)-etil]-5-etil-1,3-dioxaciclohex-5-il-metílico} \right\}$  de ácido adípico,
- el éster  $\left\{ 2-[1,1\text{-dimetil-2-(3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil)-etil]-5-etil-1,3-dioxaciclohex-5-il-metílico-co} \right\}$  de ácido N,N'-hexameten-bis-carbámico,
10. el 3,9-bis-[1,1-dimetil-2-(3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil)-etil]-2,4,8,10-tetra-tia-spiro[5,5]undecano,
- el 3,9-bis-[1-(3,5-ditercibutil-4-hidroxibencil)-ciclohexil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano y
- el 3,9-bis-[1,1-dimetil-[2-(3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil)-etil]-2,4,8,10-tetra-oxa-spiro[5,5]undecano.

15. En la definición de los compuestos de la fórmula I, R<sub>1</sub> y R<sub>5</sub> pueden ser alquilo inferior. En tal caso puede tratarse de alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono, como metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-amilo o hexilo. R<sub>7</sub>, en calidad de alquilo inferior,
20. puede ser, por ejemplo, metilo, etilo o n-propilo.

- Quando R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> y/o R<sub>11</sub> significan alquilo, éste es, por ejemplo, metilo, etilo, isopropilo, n-butilo, butilo secundario, butilo terciario, n-amilo, amilo terciario, amilo secundario, hexilo octilo,
25. octilo terciario, decilo, dodecilo, tetradecilo u octadecilo.

R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y/o R<sub>11</sub> pueden ser grupos cicloquímicos: como ciclopentilo, ciclohexilo, alfa-metil-ciclohexilo o ciclooctilo.

$R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y/o  $R_9$  pueden ser grupos aralquílicos, como, por ejemplo, bencilo, alfa-feniletilo o alfa, alfa-dimetilbencilo.

5.  $R_{12}$  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.

10.  $R_{11}$  en el significado de tialquilo puede 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.

15. En el significado de alquilo  $R_{11}$  puede ser vinilo, propenilo o butenilo.

Si  $R_{11}$  es hidroxifenilo, clorofenilo o diclorofenilo, puede significar orto-, meta o para-hidroxifenilo, orto-, meta- o para-clorofenilo o bien 2,4-diclorofenilo.

20.  $R_{11}$  en el significado de alquilfenilo, es por ejemplo, el orto-, meta o para-alquilfenilo, en cuyo caso alquilo puede significar metilo, etilo, isopropilo, butilo, butilo secundario, butilo terciario, amilo, amilo terciario, amilo secundario, hexilo, octilo u octilo terciario.

25. Si  $R_{11}$  significa alcoxifenilo, el grupo alcoílico puede hallarse en posición orto, meta o para del radical fenílico y es, por ejemplo, metoxilo, etoxilo, propoxilo o butoxilo.

- En  $R_{11}$  cuando significa aciloxifenilo el radical aciloxílico se halla en posición orto, meta o para del radical fenílico. En el caso de "acilo" se trata, por ejemplo, del radical de un ácido carboxílico
5. alifático o aromático con 2 a 18 átomos de carbono; por ejemplo, de un ácido alcánico, como el ácido acético, el ácido propiónico, el ácido caprónico, el ácido láurico o el ácido esteárico, o de un ácido benzoico in-
10. substituído o substituído, como el ácido benzoico, el ácido p-tercibutilbenzoico o el ácido p-terciocetilbenzoico.

- Cuando  $R_{11}$  significa carboalcoxifenilo, el radical carboalcoxílico se halla en posición orto, meta o para del radical fenílico. Puede tratarse entonces de
15. carbometoxilo, carboetoxilo, carbopropoxilo o carbobutoxilo.

- $R_{11}$  en calidad de alquilamino tiene en particular de 1 a 18 átomos de carbono y es, por ejemplo, metilamino, etilamino, butilamino, amilamino, hexilamino,
20. octilamino, decilamino, dodecilamino, tetradecilamino u octadecilamino.

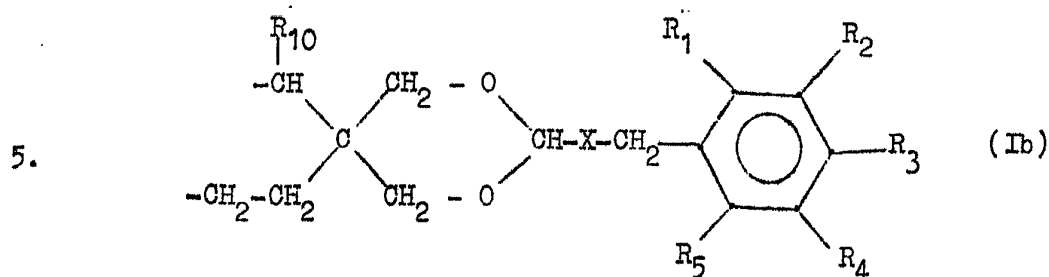
- En el significado de alquilanilino,  $R_{11}$  es orto-, meta- o para-alquilanilino y en este caso "alquilo" puede ser en particular alquilo inferior, como metilo, etilo, propilo o butilo.
- 25.

$R_{12}$  en calidad de alquilendiamino tiene en particular de 1 a 4 átomos de carbono y es, por ejemplo, etilendiamino, 1,3-propilendiamino o 1,4-tetrametilendiamino.





riamente también, junto con R<sub>6</sub>, el grupo Ib



(en el que

10. R<sub>10</sub> es el radical de ácido de un oxiácido orgánico monovalente),

se preparan por esterificación de los compuestos con grupos hidroxílicos en R<sub>6</sub> y/o R<sub>10</sub>, obtenido tal como se ha descrito antes, con un oxiácido orgánico n-valente o su derivado reactivo (como el éster o el haluro).

15. Las reacciones se efectúan por los métodos conocidos generalmente para las reacciones de esterificación o transesterificación.

20. En calidad de disolventes entran en cuenta para la reacción de los compuestos de las fórmulas II y III:

25. 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 tratahidrofurano; y ésteres, como el acetato de etilo, el acetato de amilo y similares.

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 iso-  
5. propanol, la metiletilcetona, el acetato de etilo, el n-butanol, el dioxano, el n-hexano y el ciclohexano.

El agua formada en la reacción de los compues-  
tos de las fórmulas II y III puede excluirse también valiéndose de un agente secador inerte (como, por ejem-  
10. plo cloruro de calcio, sulfato sódico y similares) añadido durante la reacción.

El catalizador ácido se incluye en concentra-  
ción de 0,1 a 10 moles %, preferentemente de 0,5 a 5 mo-  
les % y más preferentemente de 1 a 3 moles %, calculado  
15. respecto al aldehído de la fórmula II. En calidad de ca-  
talizador ácido entran en cuenta, por ejemplo: el ácido  
clorhídrico anhidro, el ácido sulfúrico, el ácido orto-  
fosfórico, el ácido pirofosfórico, el ácido cloroacéti-  
co, el ácido bencensulfónico, el ácido p-bromosulfónico  
20. y el ácido p-toluensulfónico.

Si el agua desdoblada se separa por destila-  
ción azeotrópica, la temperatura para efectuar la reac-  
ción está determinada por el punto de ebullición del  
disolvente que se emplee 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 estabilizarse materiales orgánicos, como, por ejemplo, los polímeros siguientes :
5. 1. Polímeros que se derivan de hidrocarburos monoinsaturados 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.
  10. 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.
  15. 3. Polímeros que se derivan de ácidos alfa, beta-insa-
  - 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 polialilo, la polialilmelamina y sus copolímeros con otros compuestos de vinilo, como los copolímeros de etileno-acetato de vinilo.
15. 5. Homopolímeros y copolímeros que se derivan de epóxidos, como el óxido de polietileno, o los polimerizados que se derivan de éteres bis-glicídicos.
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.
5. 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.
10. 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.
15. 14. Las resinas alquídicas, como las resinas de glicerina-ácido ftálico y sus mezclas con resinas de melamina-formaldehído.
20. 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.
25. 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.
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-hidroxifenilo, y  
el adipato de bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenilo).
- 15.

1.3. Eteres tiodifenílicos 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-hidroxifenilo).
- 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-hidroxibencil)-  
-4-metilfenol
5. el 2,2'-metilen-bis-4-metil-6-(alfa-metilciclo-  
hexil)-fenol
- el 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)-butano
- el 1,1-bis-(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metilfenil)-  
-butano
- el 2,2-bis-(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metilfenil)-  
-butano
10. el 2,2-bis-(3,5-ditercibutil-4-hidroxifenil)-  
-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)-  
butirato de etilenglicol.
20. 1.5. Compuestos de O-, N- y S-bencilo, como, por  
ejemplo :
- el éter 3,5,3',5'-tetra-tercibutil-4,4'-dihidroxi  
dibencílico
25. el éster octadecílico del ácido 4-hidroxi-3,5-di-  
metilbencil-mercaptoacético
- la tri-(3,5-ditercibutil-4-hidroxibencil)-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-hidroxifenil-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-hidroxifenil-pro-  
pionil)-hexametilen-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, dietil  
englicol, tiodietilenglicol, neopentilglicol, pen-  
taeritrita, 3-tia-undecanol, 3-tia-pentadecanol,  
trimetil-hexandiol, trimetiloetano, trimetilol-  
propano, isocianurato de tris-hidroxietilo y 4-  
-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo(2,2,2)-  
-octano.
15. 20. 1.11. Esteres del ácido beta-(5-tercibutil-4-hidroxi-  
-3-metilfenil)-propiónico con alcoholes monova-  
lentes o polivalentes, como, por ejemplo, con:  
25. metanol, etanol, octadecanol, 1,6-hexandiol, 1,9-  
-nonandiol, etilenglicol, 1,2-propandiol, dietil  
englicol, tiodietilenglicol, neopentilglicol, pen-  
taeritrita, 3-tia-undecanol, 3-tia-pentadecanol,  
trimetil-hexandiol, trimetiloetano, trimetilol-

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

5. 1.12. Esteres del ácido 3,5-ditercibutil-4-hidroxi-fenilacético 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,
10. pentaeritrita, 3-tia-undecanol, 3-tia-pentadecanol, trimetil-hexandiol, trimetiloetano, trimetilo-propano, isocianurato de tris-hidroxi-etilo y 4-hidroxi-metil-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 0,0-dietílico del ácido tiofosfórico.
25. 1.14. Fosfonatos de bencilo, como, por ejemplo:  
el éster dimetílico del ácido 3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil-fosfónico  
el éster dietílico del ácido 3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil-fosfónico  
el éster dioctadecílico del ácido 3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil-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-alkuil-s-triacinas, como, por ejemplo el derivado de
- 20. 6-etilo,
  - 6-heptadecilo o
  - 6-undecilo.
- 2.3. 2-hidroxibenzenonas, 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  
ejemplo:  
5. 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. Esteres de ácidos benzoicos eventualmente subs-  
tituidos, como por ejemplo :  
15. el salicilato de fenilo,  
el salicilato de octilfenilo,  
la di-benzoil-resorcina,  
la bis-(4-tercibutilbenzoil)-resorcina,  
la benzoil-resorcina,  
20. el éster 2,4-di-tercibutil-fenílico del ácido  
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 isooctílico 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'-tiobis-[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-butylamina, la trietanolamina o la N-ciclohexil-dietanolamina),
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-etilcaprónico),
15. el ditiocarbamato dibutílico de níquel, las sales de níquel de ésteres monoalquílicos del ácido 4-hidroxi-3,5-di-tercibutyl-bencilfosfónico, 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-di-tercibutyl-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-oxanilida,  
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-tercibutil-oxanilida y  
15. las mezclas de oxanilidas orto- y para-metoxi-  
-substituídas u orto- y para-etoxi-substituídas.  
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-oxálico,  
25. lico,  
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-salicilamino-1,2,4-triazol y  
la N,N-bis-salicilil-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.



y 0,5 g de ácido p-toluensulfónico en 150 cc de tolueno. En dicho tiempo se segregan alrededor de 1,8 cc de agua. Luego se enfría, se lava con agua la solución toluénica y se la concentra hasta sequedad. La resina que queda se recristaliza de hexano.

5.

Se obtiene así el 3,9-bis-[1,1-dimetil-2-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-etil]-2,4,8,10-tetra-oxaspiro(5,5)undecano, de punto de fusión 194° C. (Estabilizador nº 1).

10.

Si en este ejemplo se reemplaza la pentaeritrita por una cantidad equimolecular de los polioles o politioles de la Tabla I que sigue (1ª columna), procediendo en lo demás de la misma manera se obtienen los acetales de los tioacetales (2ª columna), con los puntos de fusión que se indican.

15.

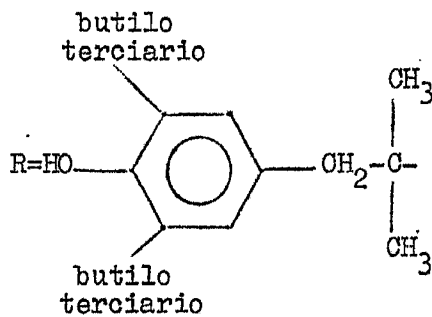
TABLA I

	Poliol	Producto	Punto fusión	Estabilizador nº
20.	$\begin{array}{c} \text{HS-CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{-SH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad / \quad \diagdown \\ \text{HS-CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{-SH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{S-CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{-S} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad / \quad \diagdown \\ \text{R-CH} \quad \quad \quad \text{CH-R} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{S-CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{-S} \end{array}$	224° C	2
25.	$\begin{array}{c} \text{HO-CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{-OH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad / \quad \diagdown \\ \text{HO-CH}_2 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O-CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{-OH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad / \quad \diagdown \\ \text{R-CH} \quad \quad \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{O-CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{-OH} \end{array}$	116° C	3
	$\begin{array}{c} \text{HO-CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{-OH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad / \quad \diagdown \\ \text{HO-CH}_2 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O-CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{-OH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad / \quad \diagdown \\ \text{R-CH} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{O-CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{-OH} \end{array}$	144° C	4

TABLA I (cont.)

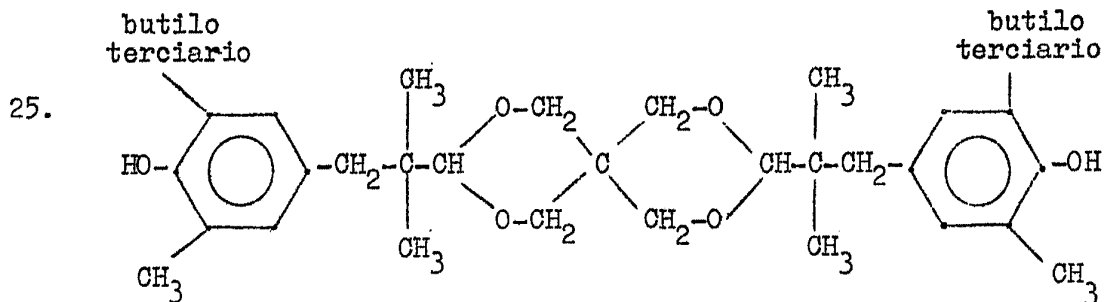
Poliol	Producto	Punto de fusión	Estabilizador nº
		196°C	5
		220°C	6

15.



20.

EJEMPLO 2



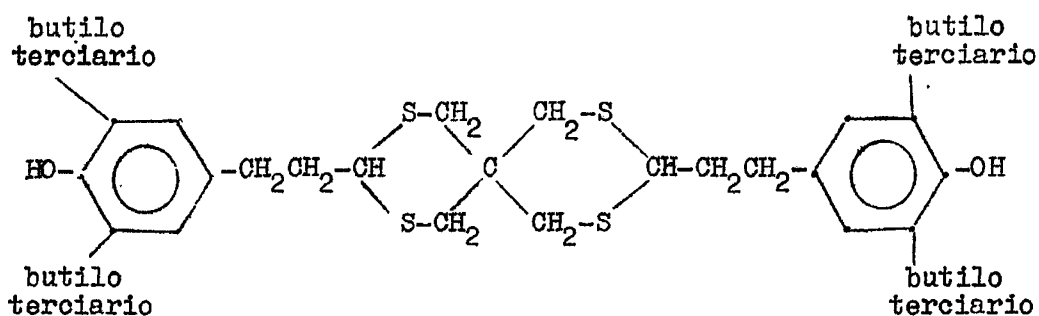
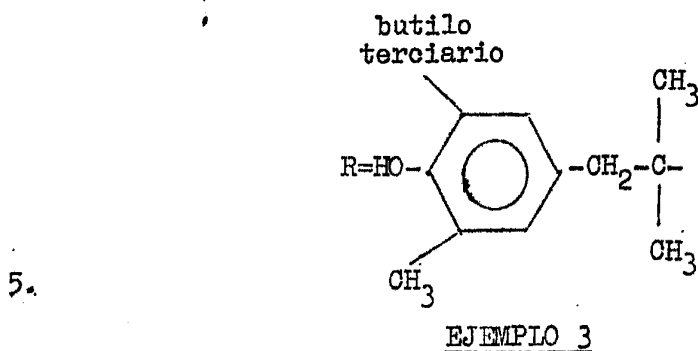
25.

- Se calientan en reflujo durante 2 horas, con el separador de agua aplicado, 24,8 g (0,1 mol) de aldehído 3-(3-tercibutil-4-hidroxi-5-metilfenil)-2,2-dimetil-propiónico, 6,8 g (0,05 moles) de pentaeritrita y 0,5 g de ácido p-toluensulfónico en 150 cc de tolueno. En dicho tiempo se segregan alrededor de 1,8 cc de agua. Después del enfriamiento se lava con agua la solución toluénica y se concentra ésta. El residuo se recristaliza a partir de hexano. Se obtiene así el 3,9-bis[1,1-dimetil-2-(3-tercibutil-4-hidroxi-5-metil-fenil)-etil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro(5,5)undecano, de punto de fusión 146° C. (Estabilizador nº 7).

- Si en este ejemplo se reemplaza la pentaeritrita por una cantidad equimolecular de los polioles de la Tabla 2 que sigue (1ª columna), procediendo en lo demás de la misma manera se obtienen los acetales cíclicos(2ª columna); con los puntos de fusión que se indican

TABLA 2

	Poliol		Punto de fusión	Estabilizador nº
20.	$  \begin{array}{c}  \text{HO-CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{-OH} \\  \diagdown \quad / \\  \text{C} \\  / \quad \diagdown \\  \text{HO-CH}_2 \quad \text{C}_2\text{H}_5  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  \text{O-CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{-OH} \\  \diagdown \quad / \\  \text{R-CH} \quad \text{C} \\  / \quad \diagdown \\  \text{O-CH}_2 \quad \text{C}_2\text{H}_5  \end{array}  $	105° C	8
25.	$  \begin{array}{c}  \text{HO-CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{OH} \\  \diagdown \quad / \\  \text{C} \\  / \quad \diagdown \\  \text{HO-CH}_2 \quad \text{CH}_3  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  \text{O-CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{-OH} \\  \diagdown \quad / \\  \text{R-CH} \quad \text{C} \\  / \quad \diagdown \\  \text{O-CH}_2 \quad \text{CH}_3  \end{array}  $	92° C	9



15. Se disuelven en 50 cc de benceno 2 g (0,01 mol) de tetratio-pentaeritrita, 5,25 g (0,02 moles) de aldehído 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propiónico y 0,1 g de ácido p-toluensulfónico y se calienta en reflujo la solución con el separador de agua aplicado, durante 30 minutos. Luego se enfría, se lava con agua la solución bencénica y se la concentra hasta sequedad. El residuo se

20. disuelve en caliente en metanol. Con el enfriamiento cristaliza el 3,9-bis-[2-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-etil]-2,4,8,10-tetra-tia-spiro(5,5)-undecano, de punto de fusión 154° C. (Estabilizador nº 10).

25. Si en este ejemplo se reemplaza la tetra-tio-pentaeritrita por una cantidad equimolecular de pentaeritrita, procediendo en lo demás de la misma manera se obtiene el 3,9-bis[2-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-etil]-2,4,8,10-tetra-oxa-spiro(5,5)undecano, de punto de fusión 167° C (Estabilizador nº 11).

EJEMPLO 4

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 0,2 partes de uno de los suplementos reseñados en la Tabla 3 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 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.

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.

20. TABLA 3

Estabiliza - dor nº	Días hasta la descomposición incipiente	
	149° C	135° C
Ninguno	<1	~3
1	6	50
2	16	69
5	3	44
6	3	40
7	7	82
10	30	97
11	24	105

25.

EJEMPLO 5

5. 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 4 que sigue y 0,3 partes de tiodipropionato de dilaurilo.

10. 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.

15. 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 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.

20.

TABLA 4

Estabilizador	Días hasta la descomposición incipiente	
	149° C	135° C
ninguno	5	11
1	33	171
2	42	117
5	25	96
6	34	117

25.

TABLA 4(Cont.)

Estabilizador	Dias hasta la descomposición incipiente	
	149 <sup>o</sup> C	135 <sup>o</sup> C
7	46	124
10	35	112
11	27	159

5.

EJEMPLO 6

Se examina la estabilidad del color en las muestras que se han descrito en el Ejemplo 4, y ello:

10.

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

15.

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 5

20.

Estabilizador nº	Calificación cromática según la escala 1 a 5		
	después de la incorporación	después de exposición	después de 1 semana en agua hirviente
Ninguno	5	5	5
1	4-5	5	4-5
2	4-5	4-5	4-5
5	4-5	5	5
6	4-5	5	4-5
7	5	5	5

25.

TABLA 5 (Cont.)

Estabilizador nº	Calificación cromática según la escala 1 a 5		
	después de la incorporación	después de exposición	después de 1 semana en agua hirviente
5. 10	4	4-5	4
11	4-5	5	5

EJEMPLO 7

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

- a) después de la incorporación (Tabla 6, col. 2ª)
  - b) después de 500 horas de exposición en un aparato Xenotest de la casa Hanau (Tabla 6, col. 3ª)
  - c) después de una semana de tratamiento con agua hirviente (Tabla 6, col. 4ª)
- 15.

Para la Tabla 6 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.

20.

TABLA 6

Estabilizador nº	Calificación cromática según la escala 1 a 5		
	después de la incorporación	después de exposición	después de 1 semana en agua hirviente
25. ninguno	5	5	5
1	5	5	5
2	5	5	5
5	5	5	4-5
6	5	5	5

TABLA 6 (cont).

Estabilizador nº	Calificación cromática según la escala 1 a 5		
	después de la incorporación	después de exposición	después de 1 semana en agua hirviente
5. 7	5	5	5
10	4-5	4-5	4
11	5	5	4-5

EJEMPLO 8

10. De las placas de ensayo de 1 mm de espesor descritas en el Ejemplo 4 se cortan por medio de un microtomo 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
15. de circulación de aire y se envejecen a 135° C y respectivamente a 147° 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
20. (Tabla 7).

TABLA 7

Estabilizador nº	Horas hasta la descomposición incipiente	
	a 147° C	a 135° C
25. Sin aditivo	2	10
2	65	240
10	140	440
11	70	210

EJEMPLO 9

De las placas de ensayo de 1 mm de espesor descritas en el Ejemplo 5 se cortan por medio de un micrómetro 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 135° C y respectivamente a 147° 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 8).

TABLA 8

Estabilizador nº	Horas hasta la descomposición incipiente	
	a 147° C	a 135° C
Comparación	10	20
2	42	117
10	165	500
11	100	240

20.

EJEMPLO 10

Estabilización de poliamida 6.-

Se mezclan en seco 100 partes de granulado de poliamida 6 (perlón, blanco crudo, con 1 % de TiO<sub>2</sub> 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 9 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

25.

260° C para formar hojas de ensayo de 0,3 mm de espesor. Se someten estas hojas a envejecimiento acelerado en una astufa 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.

5. (Tabla 9)

10. TABLA 9

Estabilizador nº	Tiempo de envejecimiento (descenso de la viscosidad relativa de 2,9 a 1,7)
sin estabilizador	14 horas
1	31 "
15. 11	43 "

EJEMPLO 11

Protección del poliacrilonitrilo (PAN) contra el amarilleo

20. Se disuelven a 70° C en 75 partes de dimetilformamida (DMF) 0,5 partes del Estabilizador nº 1 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.

25.

Las películas secas se examinan visualmente sobre un fondo blanco para determinar su grado de amari -

leo, con estos resultados.

TABLA 10

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

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

EJEMPLO 12

Estabilización de ABS.

15. 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 Estabilización 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 11

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

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

5.

EJEMPLO 13

Se mezclan a 200°C en la amasadora Brabender 1000 partes de polvo de polipropileno (índice de fusión, 20; 230°C / 2160 g) con 2 partes del Estabilizador nº 1.

10.

La mezcla así homogeneizada se retira de la amasadora y se comprime en una prensa de palanca acodada, formando placas de 2 a 3 mm de espesor, que luego se convierten en una prensa para placas caldeada, a 260°C y valiéndose de matrices apropiadas, primeramente en hojas de 0,3 mm de espesor y en una operación sucesiva en hojas de 0,1 mm de espesor.

15.

Las hojas así preparadas se templean durante una hora a 150°C, evitando que se enfríen a menos de esta temperatura, y a continuación inmediata se enfrían bruscamente en agua a 15°C. Las hojas resultantes presentan una estructura homogénea, finamente esferulítica. Las muestras recortadas de ellas tienen un alargamiento de 800 % aproximadamente.

20.

25.

La hoja utilizada para la comparación se prepara de la misma manera con 2 partes de isocianurato de 1,3,5-tris-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencilo).

Estabilizador nº	Horas de exposición en el Xenotest para el descenso del alargamiento de ruptura hasta el 50% del índice inicial
1	1680
isocianurato de 1,3,5-tris-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencilo)	1120

5.

- . . -

N O T A

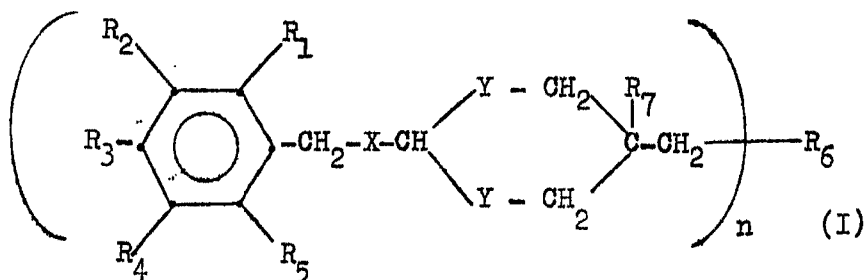
10.

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 788/74 del 21 de enero de 1974.

15.

1. Procedimiento para la preparación de nuevos fenolacetales de la fórmula general

20.



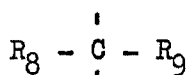
en la que

25.

R<sub>1</sub> y R<sub>5</sub> , 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,  
 $R_4$  significa hidrógeno o cuando  $R_3$  representa  
 hidroxilo suplementariamente también alqui-  
 lo, cicloalquilo o aralquilo,  
 X significa el enlace directo o un grupo

5.

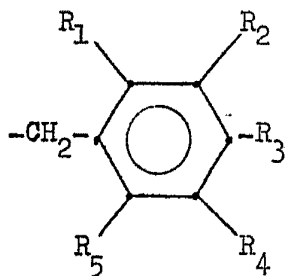


(donde

10.

$R_8$  significa hidrógeno, alquilo,  
 aralquilo o fenilo y  
 $R_9$  significa hidrógeno, alquilo,  
 aralquilo, fenilo o el grupo

15.



en el que  $R_1$  a  $R_5$  tienen el mismo signi-  
 ficado que se les ha atribuido antes,  
 o bien

20.

$R_9$  junto con  $R_8$  son alquilenos),

Y significa oxígeno o azufre,

$n$  significa 1, 2, 3 ó 4,

$R_6$  significa el radical de ácido de un oxiá-  
 cido orgánico  $n$ -valente o, en el caso de  
 ser  $n$  igual a 1, suplementariamente también

25.

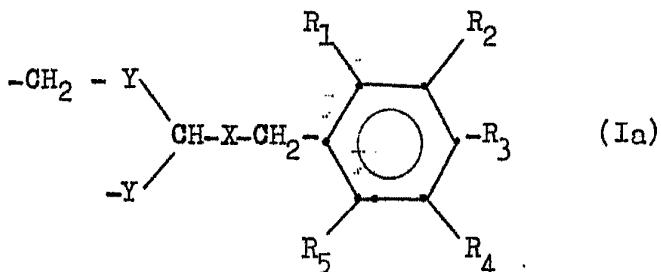
hidroxilo o bien en el caso de ser  $n$  igual a 2, suplementariamente también -O-

y

$R_7$  significa un grupo alquílico inferior con 1 a 3 átomos de carbono o, en el caso de ser  $n$  igual a 1, suplementariamente también, junto con  $R_6$ , un grupo Ia

5.

10.

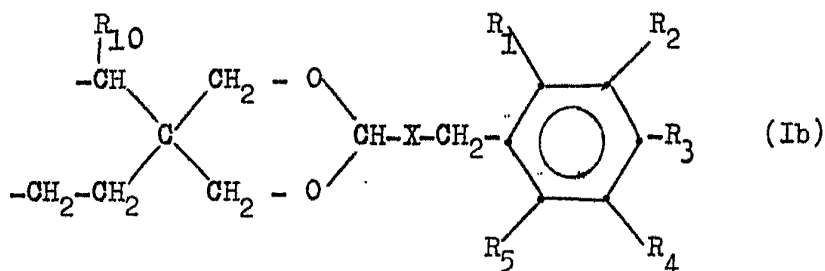


15.

(donde  $R_1$  a  $R_5$ , X e Y tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes)

o, en el caso de ser  $n$  igual a 1 y de significar Y oxígeno, suplementariamente también, junto con  $R_6$ , un grupo Ib

20.



25.

(donde  $R_1$  a  $R_5$  y X tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes y

$R_{10}$  es hidroxilo o el radical de ácido



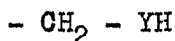
433954

de ser  $R_7$  el grupo  $-CH_2-SH$ , significa también el grupo  $-SH$

o en el caso de ser  $n$  igual a 2, significa el grupo  $-O-$ , y

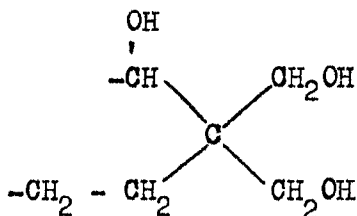
5.

$R_7'$  significa alquilo inferior con 1 a 3 átomos de carbono o el grupo



o en el caso de ser  $n$  igual a 1 y de ser Y oxígeno significa junto con  $R_6'$  el grupo

10.



15.

en presencia de un catalizador ácido, en un disolvente y empleando los compuestos de las fórmula II y III en la relación molar de 1:1 o 2:1, y, opcionalmente, cuando

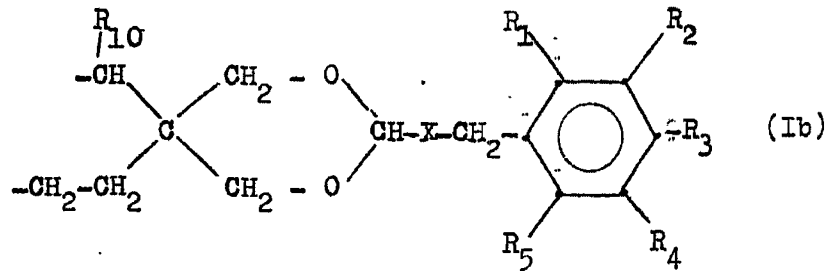
$n$  significa 1, 2, 3 ó 4,

20.

$R_6$  significa el radical de ácido de un oxiácido orgánico  $n$ -valente y

$R_7$  significa un grupo alquilico inferior con 1 a 3 átomos de carbono o, en el caso de ser  $n$  igual a 1 y de denotar Y oxígeno, suplementariamente también, junto con  $R_6$ , el grupo Ib

25,



5.

(en ql que

R<sub>10</sub> es el radical de ácido de un oxiácido orgánico monovalente),

se esterifican los compuestos con grupos hidroxílicos en R<sub>6</sub> y/o R<sub>10</sub>, resultantes del tratamiento anterior,

10.

con un oxiácido orgánico n-valente o su derivado reactivo (como el éster o el haluro).

2. Procedimiento para la preparación de nuevos fenolacetatos.

15.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 58 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 20 Enero 1975

P. P.

JAIME ISERM

P. P.

Firmado: JOSE L. MORA