



10 ES	11 NÚMERO 452848	10 A 1
21	22 FECHA DE PRESENTACION 29 OCT. 1976	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NÚMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 25 48 911.6	31.10.75	República Federal Alemana.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C, C08K	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACETALES CICLICOS DE POLIOLES.

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO.

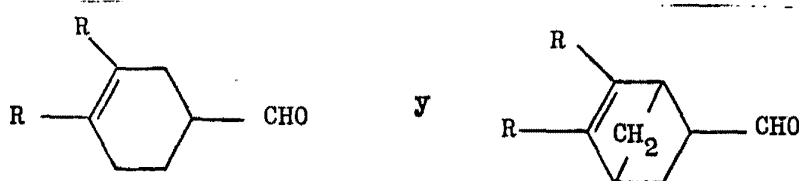
La invención se refiere a productos de condensación de tri-, tetra-, penta- y/o hexa-oles con tetrahidro- Δ^3 -benzaldehydos o endometilen-tetrahidro- Δ^3 -benzaldehydos en proporción molar 1:1 a 1:3, donde todos los grupos aldehído se presentan en forma totalmente acetalizada.

La invención se refiere asimismo a un procedimiento para la obtención de productos de condensación, a su uso como agentes antiozonantes en cauchos naturales y/o sintéticos, y a los cauchos estabilizados con agentes antiozonantes.

Como tri-, tetra-, penta- y hexaoles sean mencionados como ejemplo los siguiente alcoholes con 3, 4, 5 ó 6 grupos hidroxilo:

glicerina, 1,1,1-trimetiloléter, 1,1,1-trimetilolpropano, 1,1,1-trimetilolbutano, 1,2,6-hexantriol, penteritritol, sorbitol, manitol y 2,2,6,6-tetrametilolciclohexanol.

Tetrahidro- Δ^3 -benzaldehydos y endometilentetrahidro- Δ^3 -benzaldehydos son los compuestos correspondientes a las siguientes fórmulas:

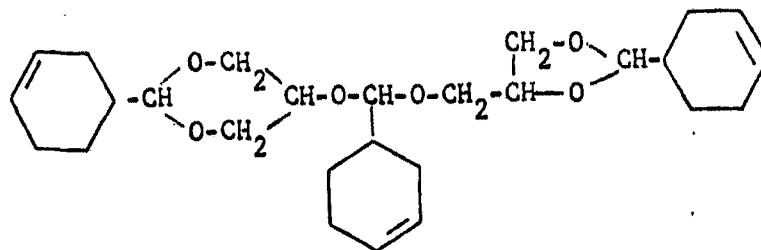
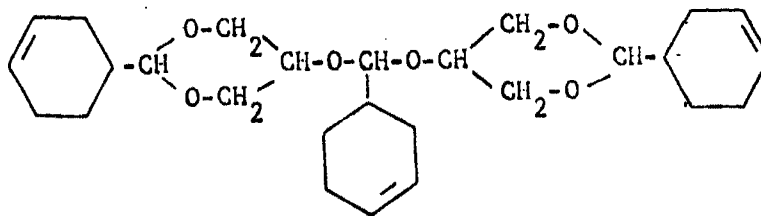
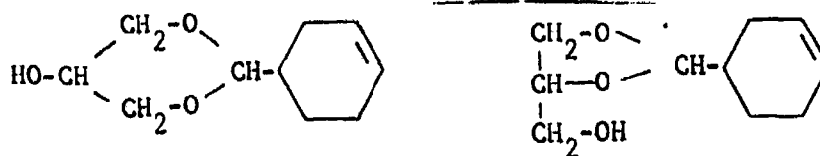


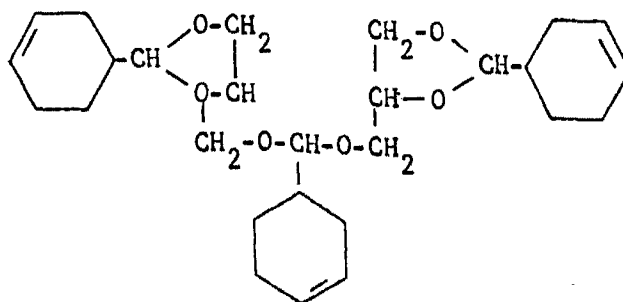
donde R significa hidrógeno o un grupo metilo. Como ejemplos sean mencionados: tetrahidro- Δ^3 -benzaldehído, 3-metil-tetrahidro- Δ^3 -benzaldehído, 4-metiltetrahidro- Δ^3 -benzaldehído, 3,4-dimetiltetrahidro- Δ^3 -benzaldehído, 2,5-endometilen-tetrahidro- Δ^3 -benzaldehído, 2,5-endometilen-3-metil-tetrahidro- Δ^3 -benzaldehído, 2,5-endometilen-4-metil-tetrahidro- Δ^3 -benzaldehído, 2,5-endometilen-3,4-dimetil-tetrahidro- Δ^3 -benzaldehído.

En los productos de condensación de trioles, penta-
oles y hexaoles, tales como, por ejemplo, glicerol, 1,1,1-tri-
metiloletoano, 1,1,1-trimetilolpropano, 2,2,6,6-tetrametilol-
ciclohexanol, 1,2,6-hexantriol, sorbitol o manitol, con los
5 tetrahidro- Δ^3 -benzaldehydos en proporción molar 1:1 a 1:3,
se trata de mezclas de sustancias.

Esto se ilustra con referencia al ejemplo del glicerol:

La condensación de glicerol con tetrahidro- Δ^3 -benzal-
dehido en una proporción molar de 1:1 hasta una proporción mo-
lar de 1:1,5 (equivalente a 2:3) se forman mezclas conteniendo
10 los siguientes 1,3-dioxanos y 1,3-dioxolanos:

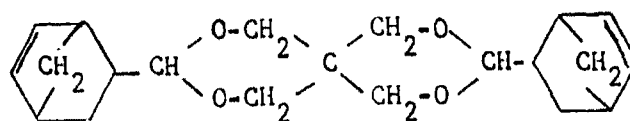
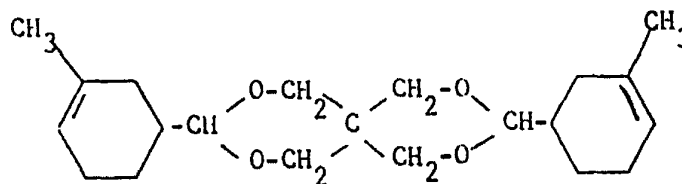
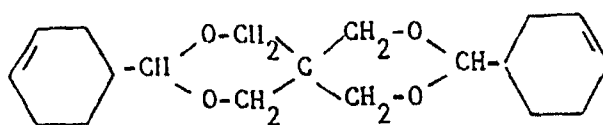


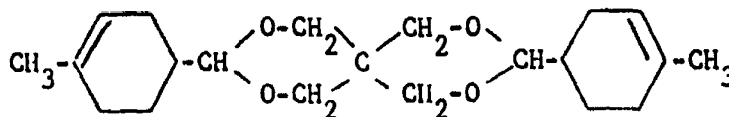


La condensación de los demás trioles mencionados dan mezclas correspondientes.

5 En la condensación de los compuestos pentahidroxi o hexahidroxi con tetrahidro- Δ^3 -benzaldehydos en una proporción molar de 1:1 a 1:3 resulta el número de los correspondientes acetales cíclicos isómeros naturalmente aún mayor.

10 En la condensación de pentaeritritol con 2 moles de tetrahidro- Δ^3 -benzaldehydos se forman bis-acetales definidos de fórmulas:





En general, se puede decir que son posibles los siguientes productos de condensación:

- 5 a) productos de condensación de triol-aldehído en proporciones molares de 1:1 y 1:1,5
- b) productos de condensación de tetraol-aldehído, en proporciones molares de 1:1 y 1:2
- c) productos de condensación de pentaol-aldehído en proporciones molares de 1:1, 1:1,5, 1:2 y 1:2,5 y
- 10 d) productos de condensación de hexaol-aldehído en proporciones molares de 1:1, 1:2 y 1:3.

15 La condensación de los polioles arriba mencionados con los tetrahidro- Δ^3 -benzaldehídos se puede efectuar en forma análoga a los procedimientos conocidos para la acetalización de alcoholes con aldehídos.

20 El compuesto polihidroxílico se hace reaccionar con el aldehído en presencia de cantidades catalíticas de un catalizador de deshidratación ácido a temperaturas de 0-200°C y, preferentemente, a temperaturas en la zona de 20 a 120°C, empleándose por mol de alcohol uno a tres moles de aldehído.

25 La reacción se puede realizar bien en presencia o bajo ausencia de disolventes. Disolventes adecuados son tanto los disolventes polares, tales como metanol, etanol, o dioxano, como también los disolventes apolares, tales como bencina, benceno o tolueno. En los casos donde se emplean disolventes no miscibles con agua éstos se pueden emplear opcionalmente para la destilación azeotrópica del agua formada durante la reacción de

condensación.

Como catalizadores de deshidratación ácidos sean mencionados HCl, ZnCl₂, H₂SO₄, ácido bencenosulfónico, ácido naftalenosulfónico y ácido p-toluenosulfónico, preferentemente el ácido p-toluenosulfónico.

Los catalizadores se emplean preferentemente en una cantidad de un 0,05 a 5 % en peso, con especial preferencia en una cantidad de un 0,1 a 1 % en peso, calculado sobre el aldehído.

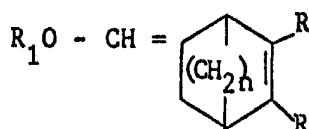
Los productos de condensación según la presente invención se pueden agregar al caucho natural y/o sintético para estabilizarle contra degradación por ozono.

Es sabido que los artículos de uso obtenidos de caucho natural y/o sintético por vulcanización se agrietan cuando su superficie está bajo solicitudes mecánicas y al mismo tiempo expuesto al ozono.

Un aumento significativo de la duración de vida de estos artículos de goma se puede lograr mediante adición a la goma en cantidades relativamente pequeñas de derivados de p-fenilendiamina, tal como, por ejemplo, N-fenil-N'-isopropil-p-fenilendiamina. Sin embargo, todos los compuestos activos de esta clase, hasta ahora conocidos, tienen un efecto descoloreante bajo la luz, por lo que sólo se pueden emplear en artículos que contienen hollín. En adición a esta restricción, sin embargo, existe la ulterior restricción de que sólo es posible emplear estos compuestos en artículos conteniendo hollín de la clase donde no exista peligro de una descoloración por contacto de los materiales adjuntos. Ya es, también, conocido que ciertas combinaciones de cera se pueden emplear para mejorar la resistencia al ozono de los artículos de color claro. Si bien estas bombinaciones tie-

nen un cierto efecto protectorio, sólo pueden, sin embargo, desarrollar este efecto siempre que la película de cera protectoria formada sobre la superficie del artículo se mantenga totalmente intacta. Bajo solicitudes dinámicas, sin embargo, la película se rompe fácilmente y las grietas del ozono formadas sobre estos lugares defectuosos son, en la mayoría de los casos, más profundas y anchas que aquéllas que se forman sin la adición de la cera. También con una película de cera intacta es la protección incompleta, ya que una pequeña cantidad de ozono atraviesa la película originando así las grietas.

En las publicaciones alemanas DAS 1.693.163 y 1.917.600, así como en la publicación alemana DOS 1.668.091, se describen enoléteres de fórmula



donde R_1 significa el resto de un alcohol, n representa 0 ó 1 y R significa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, así como también su empleo como antiozonantes no descolorantes.

En comparación con estos enoléteres, los productos de condensación de la presente invención son más eficaces como antiozonantes, presentan una volaticidad más reducida y no tienen olor. Por lo tanto, le imparten a las mezclas de caucho a ser protegidas contra degradación, además de una falta de olor, una duración de vida más prolongada.

Los productos de condensación de la presente invención se pueden repartir fácilmente en las mezclas de caucho y se pueden emplear en conexión con los productos químicos para el cau-

cho empleados generalmente (por ejemplo, aceleradores de la vulcanización, agentes vulcanizantes, agentes protectores contra el envejecimiento, plastificantes, materiales de carga, ceras, colorantes, etc.) sin interferir en forma alguna en sus efectos
5 específicos.

Los productos de condensación de la presente invención se agregan al caucho en tales cantidades, de manera que se presente una estabilización contra la degradación por el ozono. Las cantidades apropiadas se conocen, o pueden ser fácilmente
10 determinadas, por el experto.

La cantidad en que los nuevos productos se pueden emplear en los cauchos de policloropreno es, por ejemplo, entre un 0,1 y 6,0 % en peso, preferentemente entre un 0,3 y 3,0 % en peso, calculado sobre el contenido en polímero compuesto de un
15 100,0 % en peso de policloropreno o policloropreno con un caucho co-vulcanizable, siendo el contenido en policloropreno mínimo de un 20 % en peso y, preferentemente, de un 30 % en peso.

Cauchos adecuados covulcanizables con policloropreno son, por ejemplo, el caucho natural o los polímeros sintéticos
20 similares al caucho, que contienen enlaces dobles y que se obtienen, por ejemplo, de diolefinas conjugadas, tales como butadieno, dimetilbutadieno, isopreno y sus homólogos, o los copolímeros de estas diolefinas conjugadas con compuestos de vinilo polimerizables, por ejemplo, estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilatos y metacrilatos.
25

En los casos donde los productos de condensación según la presente invención se agregan a cauchos distintos a los policloroprenos arriba mencionados, se recomienda combinarlos con ceras debido a que tales combinaciones tienen un efecto sinérgico.
30

La proporción en peso entre la cera y los productos de condensación de la presente invención puede oscilar entre amplios límites, encontrándose preferentemente entre 0,25 y 2,5:1.

5 Las ceras se componen como mínimo parcialmente de parafinas microcristalinas. Las parafinas macrocristalinas son las parafinas cuyo índice de refracción n_D^{100} es inferior a la calculada conforme a la ecuación: $n_D^{100} = 0,00035 t + 1,4056$, donde t significa el punto de solidificación en °C, mientras
10 las parafinas microcristalinas son las parafinas cuyo índice de refracción es superior al calculado conforme a la fórmula de arriba (véase la definición de las ceras de petróleo en Proceedings of ASTM-TAPPI Symposium on Petroleum Waxes, Febrero 1963, TAPPI-STAP nº 2, páginas 1 a 19).

15 A continuación se dan ejemplos de combinaciones de los acetales cíclicos de poliol según la presente invención y ceras:

4 partes en peso del producto de condensación de pentaeritritol y tetrahidro- Δ^3 -benzaldehído en una proporción molar de 1:2 + 2,0 partes en peso de parafina microcristalina;

20 4 partes en peso del producto de condensación de pentaeritritol y 2,5-endometilen-tetrahidro- Δ^3 -benzaldehído en una proporción molar de 1:2 + 1 parte en peso de parafina microcristalina.

25 Cauchos adecuados son los cauchos naturales o, adicionalmente al policloropreno, los polímeros sintéticos similares al caucho, que aún contienen enlaces dobles y que se obtienen, por ejemplo, de diolefinas conjugadas, tales como butadieno, dimetilbutadieno, isopreno y sus homólogos, o los copolímeros de tales diolefinas conjugadas con compuestos de vinilo polimerizables, tales como estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo,
30 metacrilonitrilo, acrilatos y metacrilatos.

La combinación de cera antiozonante de efecto sinérgico se agrega a los cauchos en tales cantidades, de manera que los cauchos queden estabilizados contra la degradación por ozono. Las cantidades adecuadas son conocidas o se pueden determinar fácilmente por el experto. La cantidad agregada asciende, por ejemplo, entre un 0,5 y 5 % en peso, y, preferentemente, entre un 1 y 10 % en peso, calculado sobre el contenido en polímero.

La invención se ilustra, sin por ello limitarla, mediante los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

Producto de condensación de glicerol y tetrahidro- Δ^3 -benzaldehído en proporción molar de 1:1.

92 g (1 mol) de glicerol, 110 g (1 mol) de tetrahidro- Δ^3 -benzaldehído y 1 g de ácido p-toluenosulfónico se hierven en 400 cc de bencina de lavado bajo nitrógeno en un separador de agua hasta separar 18 cc de agua. La mezcla se agita con 3 g de hidróxido cálcico, se filtra y se destila en vacío a 15 mm/100°C. El residuo se destila en vacío.

Rendimiento: 157 g = 85,5 % de la teoría, aceite incoloro, p.eb_{11 mm}/144-152°C, n_D²⁰ : 1.4970.

C₁₀H₁₆O₃

Calculado: C 65,22 H 8,70 O 26,09

Peso molecular 184

Hallado: C 65,8 H 8,4 O 25,8

Ejemplo 2

Producto de condensación de 1,1,1-trimetilolefano y tetrahidro- Δ^3 -benzaldehído en proporción molar 1:1.

El procedimiento es como descrito en el ejemplo 1, excepto que se emplean 120 (1 mol) de 1,1,1-trimetilolefano

en lugar de 92 g de glicerol.

Rendimiento: 210 g = 99 % de la teoría, aceite incoloro,
 n_D^{20} : 1,4960, que solidifica forman cristales incoloros, de bajo
punto de fusión.

5 Ejemplo 3

Producto de condensación de 1,1,1-trimetilolpropano y tetra-
hidro- Δ^3 -benzaldehido en proporción molar 1:1.

10 El procedimiento es como descrito en el ejemplo 1,
excepto que en lugar de 92 g de glicerol se emplean 134 g (1
mol) de 1,1,1-trimetilolpropano.

Rendimiento 158 g = 75 % de la teoría, aceite incoloro,
p.eb. $0,04/115-120^\circ\text{C}$ que solidifica formando cristales incoloros
que funden a 42°C .

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$ Calculado: C 69,03 H 9,73 O 21,24

15 Peso molecular 226 Encontrado: C 68,4 H 9,7 O 21,4

Ejemplo 4

Producto de condensación de glicerol y tetrahidro- Δ^3 -benzal-
dehido en una proporción molar de 2:3.

20 92 g (1 mol) de glicerol, 165 g (1,5 moles) de tetra-
hidro- Δ^3 -benzaldehido en 1 g de ácido p-toluenosulfónico en
400 cc de bencina de lavado se hierven bajo nitrógeno en un se-
parador de agua hasta haberse separado 27 cc de agua. La mezcla
se agita con 3 g de hidróxido cálcico, se filtra y primeramente
se destila en vacío a $15\text{ mm}/100^\circ\text{C}$ y después en alto vacío a
25 $1\text{ mm}/100^\circ\text{C}$.

Rendimiento: 222 g = 96,5 % de la teoría, aceite viscoso casi in-
coloro, n_D^{20} : 1,5099

$C_{27}H_{40}O_6$ Calculado: C 70,43 H 8,70 O 20,87

Peso molecular: 460 Encontrado: C 69,9 H 8,4 O 20,4

Ejemplo 5

5 Producto de condensación de 1,1,1-trimetilolefano y tetrahidro-
 Δ^3 -benzaldehido en proporción molar de 2:3.

El procedimiento es como descrito en el ejemplo 4, excepto que en lugar de 92 g de glicerol se emplean 120 g (1 mol) de 1,1,1-trimetilolefano.

10 Rendimiento: 255 g = 99 % de la teoría, aceite viscoso marrón,
 n_D^{20} : 1,5067.

Ejemplo 6

Producto de condensación de 1,1,1-trimetilopropano y tetrahidro-
 Δ^3 -benzaldehido en una proporción molar de 2:3.

15 El procedimiento es como descrito en el ejemplo 4, excepto que en lugar de 92 g de glicerol se emplean 134 g (1 mol) de 1,1,1-trimetilopropano.

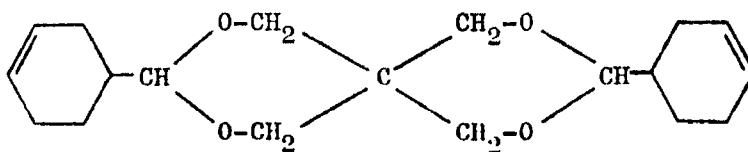
Rendimiento: 248 g = 89,5 % de la teoría, aceite viscoso marrón.

$C_{33}H_{56}O_6$ Calculado: C 72,80 H 9,56 O 17,65

Peso molecular: 544 Encontrado: C 72,4 H 9,5 O 17,7

20 Ejemplo 7

Producto de condensación de pentaeritritol y tetrahidro- Δ^3 -benzaldehido en una proporción molar de 1:2.



136 g (1 mol) de pentaeritritol, 220 g (2 moles) de tetrahidro- Δ^3 -benzaldehido y 2 g de ácido p-toluenosulfónico en 300 cc de tolueno se hierven bajo nitrógeno en un separador de agua hasta haberse separado 36 cc de agua. El disolvente se separa por destilación en vacío a 15 mm/100°C y el residuo se recristaliza en metanol.

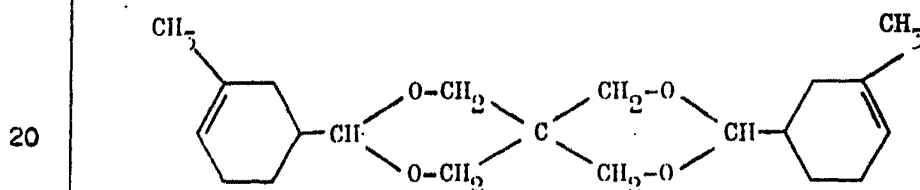
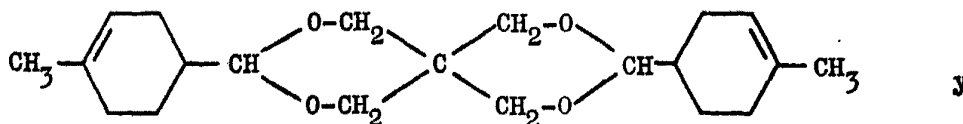
Rendimiento: 277 g = 86,5 % de la teoría, cristales incoloros que funden a 93-95°C

$C_{19}H_{28}O_4$ Calculado: C 71,25 H 8,75 O 20,00
Peso molecular 320 Encontrado: C 71,5 H 9,1 O 19,8

El mismo producto se obtiene cuando no se emplea disolvente, cuando se emplea bencina de lavado en lugar de tolueno o cuando la reacción de condensación se efectúa en metanol sin separar el agua que se forma.

15 Ejemplo 8

Producto de condensación de pentaeritritol y una mezcla de 3-metil- y 4-metil-tetrahidro- Δ^3 -benzaldehido en una proporción molar de 1:2.



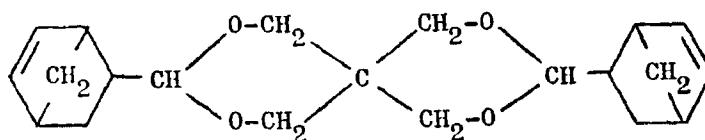
136 g (1 mol) de pentaeritritol, 248 g (2 moles) de

3- y 4-metil-tetrahidro- Δ^3 -benzaldehido y 2 g de ácido p-toluenosulfónico en 400 cc de bencina de lavado se hierven bajo nitrógeno en un separador de agua hasta separar 36 cc de agua. Eliminando el disolvente por destilación en vacío a 15 mm/100°C da una masa parcialmente cristalizada en rendimiento cuantitativo. Por recristalización en metanol se obtienen cristales incoloros, que funden a 111-113°C.

$C_{21}H_{32}O_4$ Calculado: C 72,42 H 9,20 O 18,39
Peso molecular: 348 Encontrado: C 72,0 H 9,6 O 18,6

10 Ejemplo 9

Producto de condensación de pentaeritritol y 2,5-endometilen-tetrahidro- Δ^3 -benzaldehido en proporción molar de 1:2.



15 34 g (0,25 moles) de pentaeritritol, 61 g (0,5 moles) de 2,5-endometilen-tetrahidro- Δ^3 -benzaldehido y 1 g de ácido p-toluenosulfónico se hierven bajo reflujo durante 4 horas en 300 cc de metanol. La suspensión se separa por succión a 5°C y se seca dando 48 g = 56 % de la teoría como cristales incoloros que funden a 219-223°C.

20 $C_{21}H_{28}O_4$ Calculado: C 73,25 H 8,14 O 18,60
Peso molecular 344 Encontrado C 73,1 H 8,0 O 18,4

El mismo producto se obtiene si la reacción de condensación se efectúa en 300 cc de bencina de lavado o tolueno en lugar de 300 cc de metanol y el agua formada se separa.

Ejemplo 10

Producto de condensación de sorbitol y tetrahidro- Δ^3 -benzalde-
hido en una proporción molar de 1:2.

5 91 g (0,5 moles) de sorbitol, 110 g (1 mol) de tetra-
hidro- Δ^3 -benzaldehído y 1 g de ácido p-toluenosulfónico se
hierven bajo reflujo durante 5 horas en 300 cc de metanol.
El disolvente se separa por destilación, primeramente en un va-
cío de 15 mm/100°C y después en un vacío más alto de 1 mm/100°C.
Rendimiento: 183 g = 100 % de la teoría como aceite altamente
10 viscoso, marrón.

$C_{20}H_{30}O_6$ Calculado: C 65,57 H 8,19 O 26,23
Peso molecular 366 Encontrado: C 65,5 H 8,3 O 27,0

Ejemplo 11

15 Producto de condensación de sorbitol y tetrahidro- Δ^3 -benzalde-
hído en una proporción molar de 1:3.

91 g (0,5 moles) de sorbitol, 165 g (1,5 moles) de
tetrahidro- Δ^3 -benzaldehído y 1 g de ácido p-toluenosulfónico
se hierven bajo reflujo durante 5 horas en 400 cc de metanol.
El disolvente se retira en un vacío de 15 mm/100°C y después en
20 alto vacío de 1 mm/100°C. Rendimiento 223 g = 97,5 % de la
teoría, aceite marrón, altamente viscoso.

$C_{27}H_{38}O_6$ Calculado: C 70,59 H 8,49 O 20,92
Peso molecular: 458 Encontrado: C 70,0 H 8,5 O 20,9

Ejemplo 12

25 Producto de condensación de manitol y tetrahidro- Δ^3 -benzaldehi-
do en una proporción molar de 1:3.

El procedimiento es como descrito en el ejemplo 11,
excepto que en lugar de 91 g de sorbitol se emplean 91 g de

manitol.

Rendimiento: 227 g = 99 % de la teoría, aceite altamente viscoso, amarillento.

$C_{27}H_{38}O_6$ Calculado: C 70,59 H 8,49 O 20,92

5 peso molecular 458 Encontrado: C 70,6 H 8,7 O 20,8

Ejemplo 13

En rodillos mezcladores se prepara la siguiente mezcla de caucho:

	Policloropreno	100,0
10	Oxido de magnesio	4,0
	Acido esteárico	0,5
	Sílice precipitado (valor BET 180 m ² /g):	20,0
	Caolina blanda	170,0
	Dióxido de titanio	5,0
15	Pentóxido de antimonio	5,0
	Plastificante de petróleo nafténico	20,0
	Cloroparafina	10,0
	Etilentiúrea	1,2
	Oxido de zinc	5,0
20	Antiozonantes según las tablas 1 y 2.	

Con estas mezclas se vulcanizaron probetas con las medidas 0,4 x 4,5 x 4,5 cm y 0,4 x 4,5 x 5,5 cm (vulcanización a presión durante 30 minutos a 151°C).

25 Cada vez 4 probetas se sujetaron en un bastidor de material sintético, de manera que en la superficie resultasen alargamientos de 10, 20, 35 y 60 %. Las probetas estiradas se expusieron a temperatura ambiente a una corriente de aire conteniendo 1000 partes de ozono por 100 millones de aire. Las probetas se inspeccionaron visualmente para apreciar las grietas
30 después de intervalos de 2, 4, 6, 8, 24, 48, 72, 96 y 168 horas.

Las cifras indicadas en las tablas representan los períodos de tiempo transcurridos antes de observar las primeras grietas. Los ensayos se interrumpieron después de 168 horas.

Tabla 1:

5	Alargamiento en %	10	20	35	60
	sin antiozonante (comparación)	24	8	4	4
	producto de condensación de pentaeritritol y tetrahidro- Δ^3 -benzaldehido en una proporción de 1:2	0,25 partes en peso >168	>168	8	8
10		0,5 partes en peso >168	>168	>168	>168
		1,0 partes en peso >168	>168	>168	>168

Tabla 2:

15	Alargamiento en %	10	20	35	60
	sin antiozonante (comparación)	8	8	4	2
	producto de condensación de pentaeritritol y 2,5-endometilen-tetrahidro- Δ^3 -benzaldehido en una proporción en peso de 1:2	0,25 partes en peso >168	24	6	2
20		0,5 partes en peso >168	>168	8	8
		1,0 partes en peso >168	>168	>168	>168

Tabla 3:

Alargamiento en %	10	20	35	60
sin antiozonante (comparación)	8	4	2	2

5 producto de condensación de pentaeritritol y una mezcla de 3- y 4-metil-tetra- Δ^3 -benzaldehído en una proporción molar de 1:2 1,0 partes en peso > 168 > 168 > 168 4

10 Ejemplo 14

En rodillos se preparó la siguiente mezcla de caucho:

	Policloropreno	35,0
	Copolímero de estireno-butadieno	65,0
	Dióxido de titanio	10,0
15	Caolina dura clasificada por aire	30,0
	Sílice precipitado (valor BET 180 m ² /g)	20,0
	Oxido de zinc	5,0
	Oxido de magnesio	2,0
	Dietilenglicol	1,0
20	Disulfuro dibenzotiacílico	1,0
	Monosulfuro tetrametiltiurámico	0,2
	Azufre	1,4
	Plastificador de aceite mineral nafténico	5,0
	Acido esteárico	1,0
25	Etilentiourea	0,25
	Antiozonante, véase tabla 4.	

30 De esta mezcla se vulcanizaron probetas con las medidas 0,4 x 4,5 x 4,5 y 0,4 x 4,5 x 5,5 cm (vulcanización a presión durante 30 minutos a 150°C). Las condiciones de ensayo fueron las mismas como descrito en el ejemplo 13, excepto que la corriente de aire contenía 400 partes de ozono en lugar de

1000 partes de ozono por 100 millones de partes de aire.

Tabla 4:

Alargamiento en %	10	20	35	60	
sin antiozonante (comparación)	4	< 2	< 2	< 2	
5 producto de condensación de pentaeritritol y tetrahidro- Δ^3 -benzaldehído en una proporción molar de 1:2	1,0 partes en peso	>168	>168	4	2
	2,0 partes en peso	>168	>168	>168	>168

10 Ejemplo 15

En rodillos se preparó la siguiente la siguiente mezcla de caucho:

	Policloropreno	50,0
	Caucho de crepé claro	50,0
15	Dióxido de titanio	50,0
	Oxido de zinc	70,0
	Acido esteárico	1,0
	Azufre	1,0
	Disulfuro dibenzotiacílico	0,5
20	Monosulfuro tetrametiltiurámico	0,2
	Etilentiourea	0,7
	Oxido de magnesio	2,0
	Azul ultramarino	0,02
	Antiozonante, véase tabla 5.	

25 Con esta mezcla se vulcanizaron probetas de 0,4 x 4,5 x 4,5 cm y 0,4 x 4,5 x 5,5 cm. (vulcanización a presión durante 30 minutos a 150°C).

30 Las condiciones de ensayo fueron como las descritas en el ejemplo 13, excepto que la corriente de aire contenía 400 en lugar de 1000 partes de ozono por 100 millones de partes de

aire.

Tabla 5:

Alargamiento en %		10	20	35	60	
sin antiozonante (comparación)		> 168	96	8	6	
5	producto de condensación de pentaeritritol y tetrahidro- Δ^3 -benzaldehído en una proporción molar de 1:2	1,0 partes en peso	> 168	> 168	8	8
		2,0 partes en peso	> 168	> 168	> 168	> 168

10 Ejemplo 16

En rodillos mezcladores se preparó la siguiente mezcla de caucho:

	Caucho natural	100,0
	Oxido de zinc	10,0
15	Creta precipitada	160,0
	Acido esteárico	0,7
	Dióxido de titanio, anatasa	10,0
	Disulfuro dibenzotiacílico	1,0
	Hexametilentetramina	0,25
20	Azufre	2,2

Antiozonante, véase tablas 6 y 7

Cera antiozonante, véanse tablas 6 y 7.

25 Con estas mezclas se vulcanizaron probetas de 0,4 x 4,5 x 4,5 cm y 0,4 x 4,5 x 5,5 cm (vulcanización a presión durante 30 minutos a 140°C). Las condiciones de ensayo fueron como descritas en el ejemplo 13, excepto que la concentración de ozono ascendió a 50 en lugar de a 1000 partes de ozono por 100 millones de partes de aire.

Tabla 6

Alargamiento en %		10	20	35	60	
5	a) sin antiozonante/ sin cera antiozonante (comparación)		< 2	< 2	< 2	< 2
	b) cera antiozonante (comparación)	2,0 partes en peso	> 168	24	8	8
10	c) producto de condensación de pentaeritritol y tetraeritritol y tetrahidro- Δ^3 -benzaldehído en una proporción molar de 1:2 (comparación)					
15		4,0 partes en peso	< 2	< 2	< 2	< 2
20	d) el mismo producto de condensación como en c) + cera antiozonante	4,0 partes en peso 1,0 partes en peso	> 168	> 168	72	8
	e) el mismo producto de condensación como en c) + cera antiozonante	4,0 partes en peso 2,0 partes en peso	> 168	> 168	> 168	> 168

25 Ejemplo 17

La mezcla de ensayo y la vulcanización como en el ejemplo 16. En este caso, la concentración de ozono era de 200 partes de ozono por 100 millones de partes de aire.

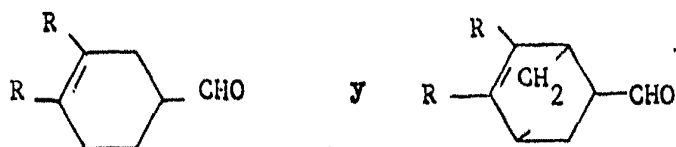
Tabla 7

Alargamiento en %		10	20	35	60	
5	a) sin antiozonante/ sin cera antiozo- nante (compara- ción)		< 2	< 2	< 2	< 2
	b) cera antiozonante (comparación)	1,0 partes en peso	< 2	< 2	< 2	< 2
10	c) producto de con- densación de pentaeritritol y 2,5-endometilen- tetrahidro- Δ^3 - benzaldehido en una proporción molar de 1:2 (comparación)	4,0 partes en peso	< 2	< 2	< 2	< 2
15	d) el mismo producto de condensación como en c) + cera antiozonante	4,0 partes en peso 1,0 partes en peso	> 168	> 168	> 168	< 2
20	e) el mismo producto de condensación como en c) + cera antiozonante	4,0 partes en peso 2,0 partes en peso	> 168	> 168	> 168	< 2
25						

30 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de productos de condensación antiozonantes para la estabilización de caucho natural y/o sintético contra la degradación por los efectos del ozono, caracterizado porque trioles, tetraoles, pentaoles y/o hexaoles se hacen reaccionar con compuestos de tetrahidro- Δ^3 -benzaldehído de fórmula



10 donde R, que son iguales o diferentes, significan hidrógeno o metilo, empleándose 1 a 3 moles de aldehído por mol de alcohol.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los alcoholes se hacen reaccionar con los tetrahidrobencaldehídos en presencia de cantidades catalíticas de un catalizador de deshidratación ácido a temperaturas en la zona de 0 a 200°C, empleándose de 1 a 3 moles de aldehído por mol de alcohol.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se agregan 0,05 a 5 % en peso de un catalizador de deshidratación ácido como cantidad catalítica.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 2 y 3, caracterizado porque como catalizador de deshidratación ácido se agrega HCl, ZnCl₂, H₂SO₄, benceno, naftaleno y/o ácido p-toluenosulfónico.

5.- Procedimiento para la obtención de acetales cíclicos

cos de polioles, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

29 OCT. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

SOMER ACEBO Y MOUET
D. P. Firmador L. Costa Ferrández

