

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
ES										77317										A1																																																																						
FECHA DE PRESENTACION										31 ENE. 1970																																																																																

30	31	32	33
PRIORIDADES:	NUMERO	FECHA	PAIS
	P 28 04 215.1	1 de febrero de 1.978	República Federal Alemana.

47	51	52
FECHA DE PUBLICIDAD	CLASIFICACION INTERNACIONAL	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 07 C	

54
TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE BENCILFENOLES.

71
SOLICITANTE (ES)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

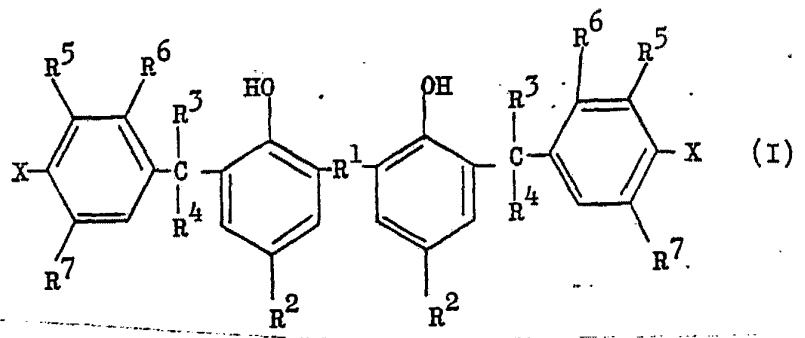
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72
INVENTOR (ES)

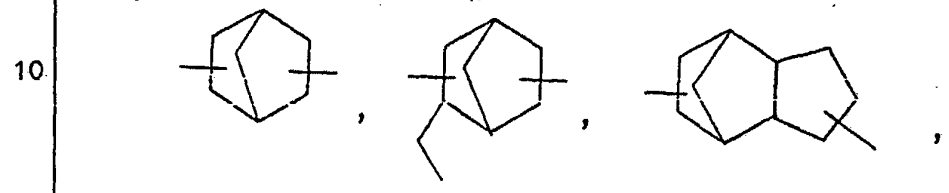
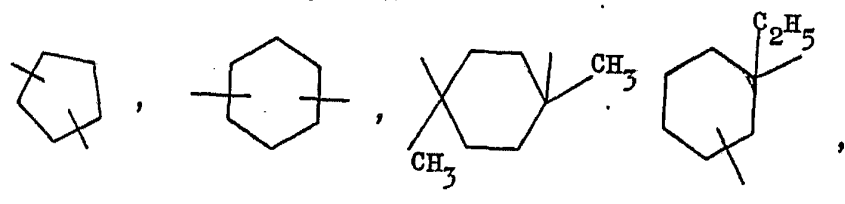
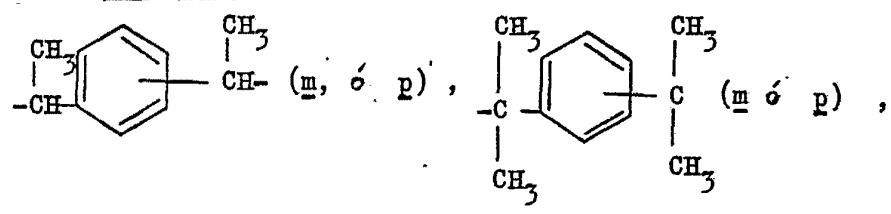
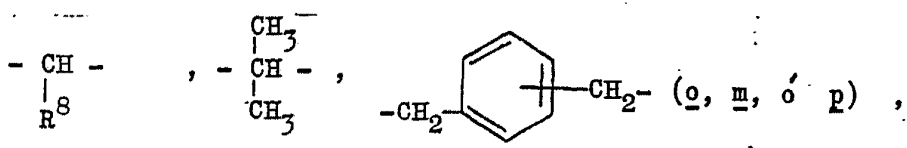
73
TITULAR (ES)

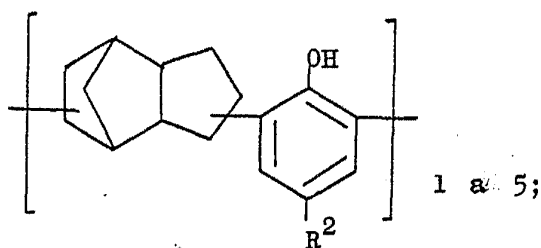
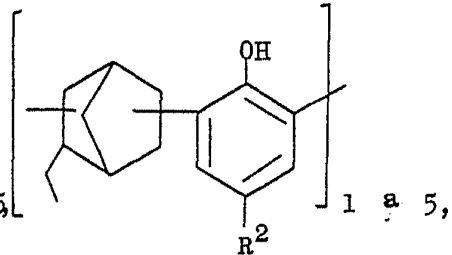
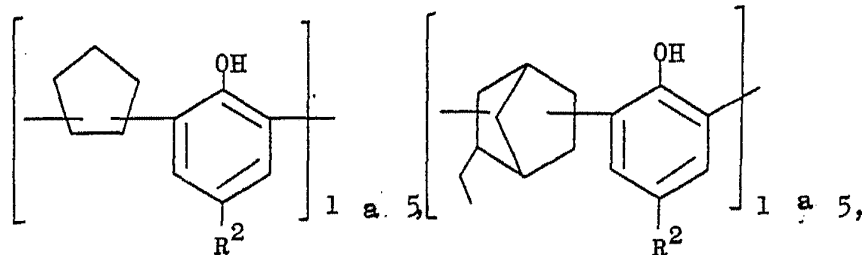
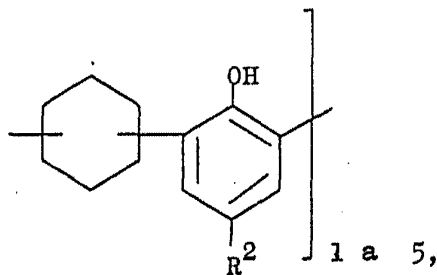
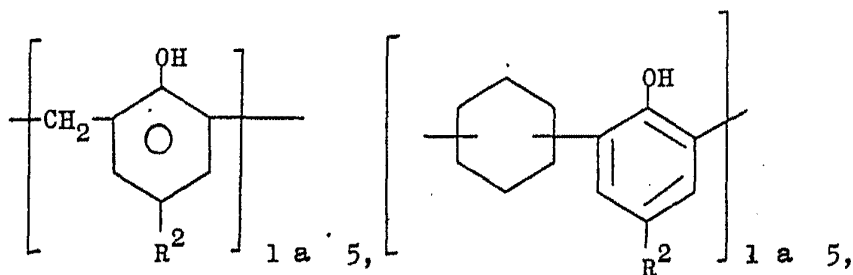
74
REPRESENTANTE
GOMEZ ACEBO.

La presente invención se refiere a nuevos bencilfenoles de fórmula general I



5 donde los sustituyentes X y R¹ hasta R⁷ tienen los siguientes significados: R¹ es un enlace sencillo o uno de los siguientes restos divalentes:

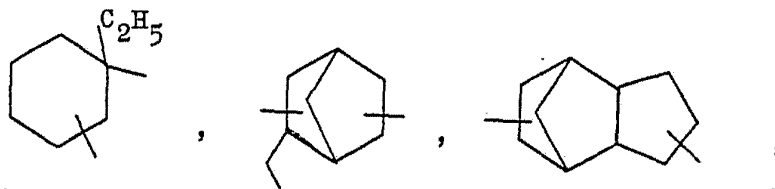
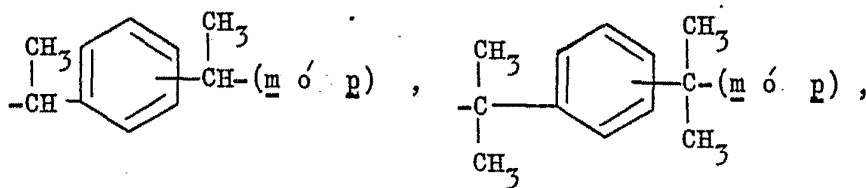
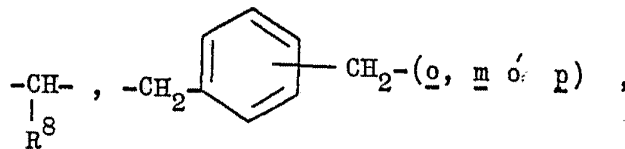




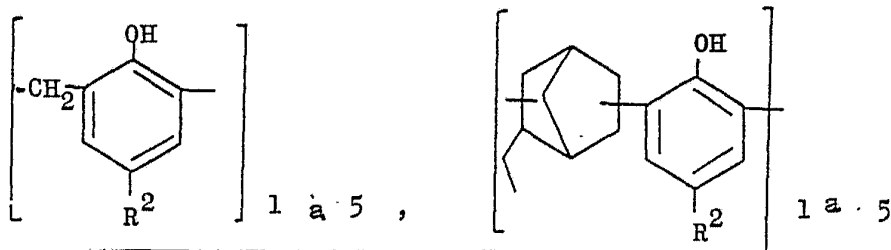
R^2 significa H, C_1-C_2 -alquilo, C_5-C_6 -cicloalquilo,
 lo, bencilo, α -metil-bencilo, α , α -dimetilbencilo,
 R^3 significa H, CH_3 , fenilo
 R^4 significa H, CH_3 , donde
 $R^3 = R^4$ y significan H ó CH_3 , cuando X significa CH_3
 R^5 significa H, C_1-C_6 -alquilo, C_5-C_6 -cicloalquilo, bencilo,
 R^7 significa H, C_1-C_6 -alquilo, C_5-C_6 -cicloalquilo, bencilo,
 R^6 significa H, C_1-C_3 -alquilo, OH
 R^8 significa H, C_1-C_8 -alquilo, C_5-C_6 -cicloalquilo, ciclohexeni-
 lo,
 X significa H, OH, C_1-C_6 -alquilo, C_5-C_6 -cicloalquilo, bencilo.

Preferentemente

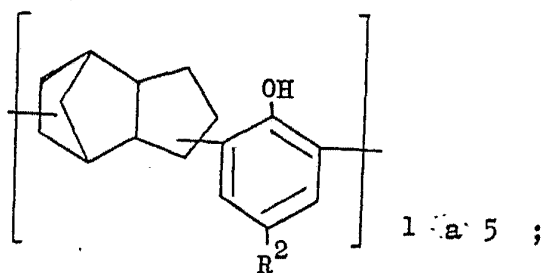
R¹ significa



5



6 .



R² significa C₁-C₉-alquilo, bencilo, α -metilbencilo, α , α -dimetilbencilo,

R³ significa H, CH₃, fenilo

R⁴ significa H, CH₃,

R⁵ significa H, C₁-C₄-alquilo

R⁶ significa H,

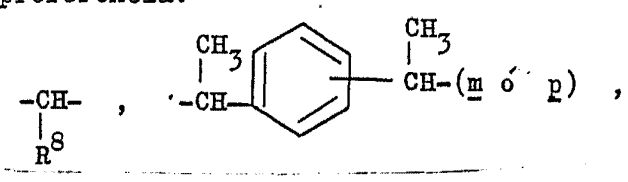
R⁷ significa H, C₁-C₄-alquilo

10

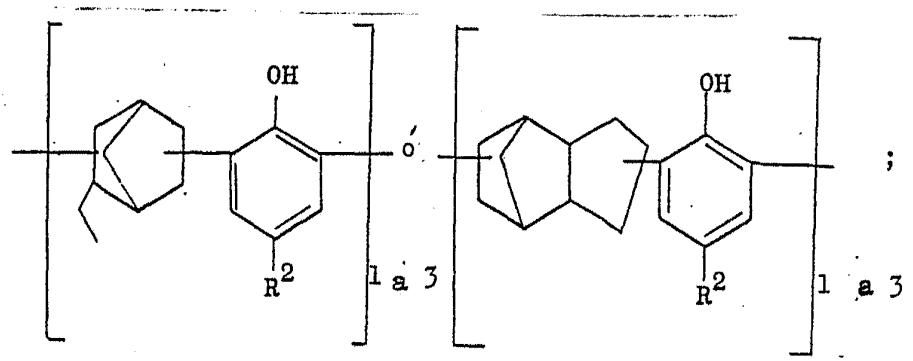
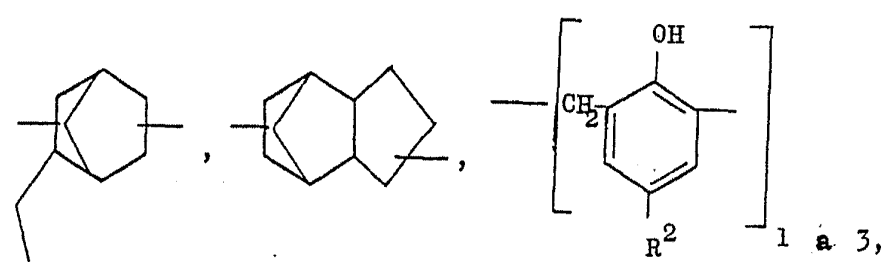
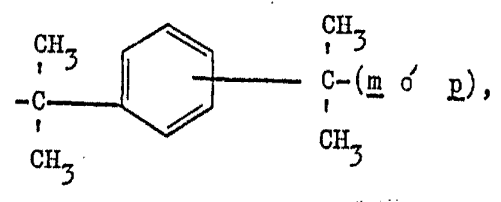
R⁸ significa H, C₁-C₃-alquilo, ciclohexilo y ciclohexenilo,
X significa H, OH, C₁-C₃-alquilo.

Con especial preferencia:

R¹ significa



5



R² significa CH₃

R³ significa H, CH₃

10

R⁴ significa H, CH₃

R⁵ significa H, terc.-butilo

R⁶ significa H,

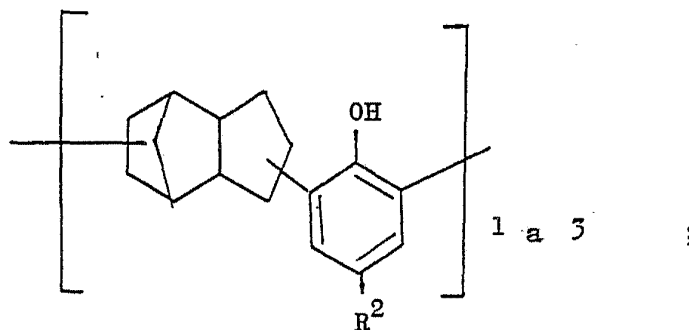
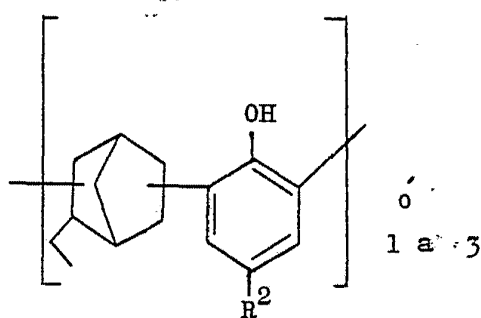
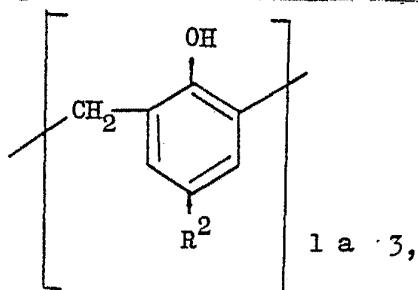
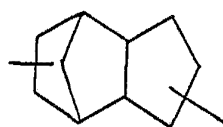
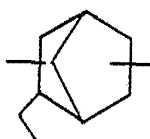
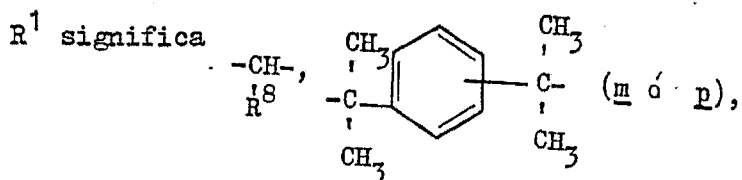
R⁷ significa H, terc.-butilo, isopropilo

R⁸ significa H, C₁-C₃-alquilo

15

X significa H, OH, isopropilo.

Especialmente, sin embargo:



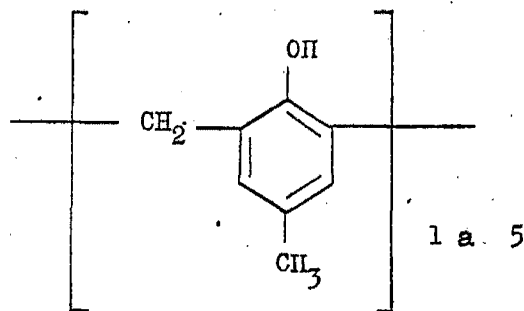
R² significa CH₃

R³ hasta R⁸ significa H y

X significa H.

10

De los bencilfenoles de la presente invención sean mencionados, por ejemplo, el bis-(2-hidroxi-3-bencil-5-metil-fenil)-metano así como sus homólogos superiores en los cuales R¹ significa:



bis-(2-hidroxi-3-bencil-5-metil-fenil)-o-xileno,

bis-[2-hidroxi-3-(α -cumil)-5-metil-fenil]-metano,

5 bis-[2-hidroxi-3-(α -metilbencil)-5-metil-fenil]-metano,

bis-(2-hidroxi-3,5-dibencil-fenil)-metano,

bis-[2-hidroxi-3-(4'-hidroxi-3',5'-di-terc.-butil-bencil)-5-metil-fenil]-metano,

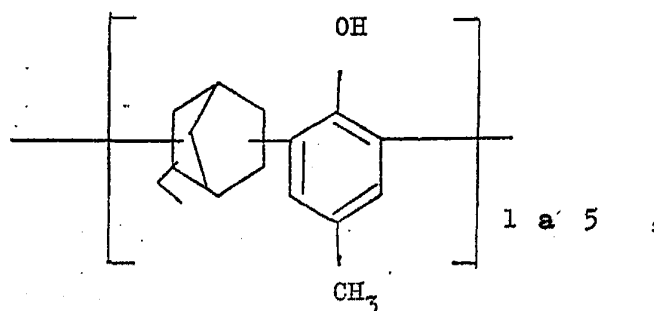
10 α , α' -bis-(2-hidroxi-3-bencil-5-metil-fenil)-m- y -p-diisopropil-benceno,

1,1-bis-(2-hidroxi-3-bencil-5-metil-fenil)-isobutano,

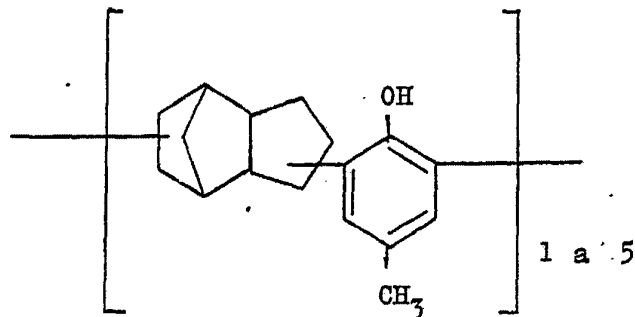
bis-(2-hidroxi-3-bencil-5-terc.-butil-fenil)-metano,

1,1-bis-(2-hidroxi-3-bencil-5-metil-fenil)-etano,

15 bis-(2-hidroxi-3-bencil-5-metil-fenil)-2-etilnorbornano y homólogos de mayor peso molecular donde R^1 significa:



bis-(2-hidroxi-3-bencil-5-metil-fenil)-tricyclo-5-(5,2,1,0^{2,6})-decano y homólogos de mayor peso molecular donde R^1 significa:



α, α' -bis-(2-hidroxi-3-bencil-5-metil-fenil)-m- y -p-dietil-benceno,

bis-(2-hidroxi-3-bencil-5-isononil-fenil)-metano,

5 bis-2-hidroxi-3-(α, α' -dimetil-p-isopropil-bencil)-5-metil-fenil-metano,

bis-2-hidroxi-3-(α, α' -p-trimetil-bencil)-5-metil-fenil-metano,

10 bis-2-hidroxi-3-(α, α' -dimetil-p-hidroxi-bencil)-5-metil-fenil-metano,

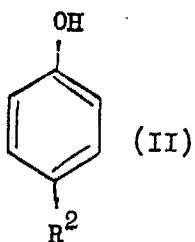
bis-2-hidroxi-3,5-di-(α -cumil)-fenil-metano,

bis-2-hidroxi-3,5-di-(α -estirol)-fenil-metano,

Otro objeto de la presente invención es el empleo de los nuevos bencilfenoles para la estabilización de caucho.

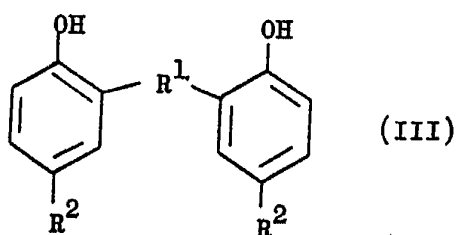
Los compuestos de la presente invención se obtienen fundamentalmente en dos formas:

1) Se enlazan primeramente los fenoles de fórmula II

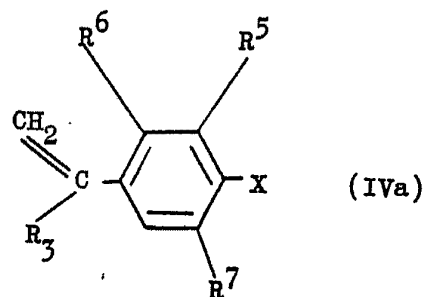
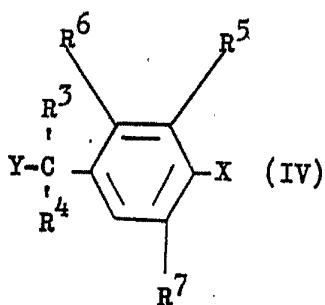


20 donde R^2 tiene el significado arriba mencionado, con el resto

R^1 y compuestos que contengan funciones correspondientes, de manera que se formen las sustancias de fórmula III

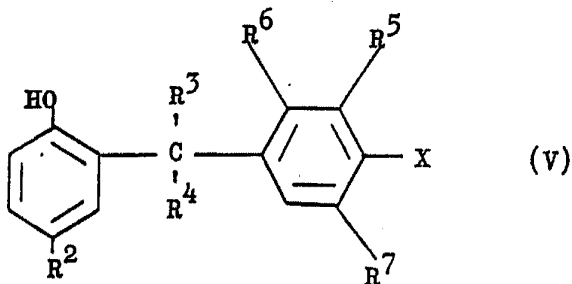


5 donde R^1 y R^2 tienen el significado anteriormente indicado, y las sustancias III se condensan con compuestos de bencilo de fórmula IV, o bien las olefinas derivadas de estos de fórmula IV a



10 donde Y significa halógeno, OH, O-alquilo, O-acilo, bajo la formación de los bencilfenoles I, en la presente invención.

2) En este caso se procede a la inversa sintetizando primeramente los bencilfenoles de fórmula V



por condensación de los fenoles de fórmula II con compuestos de bencilo IV o bien IVa y efectuando entonces el enlace de los bencilfenoles V o el resto R¹.

5 Los productos de partida adecuados para la obtención de los bencilfenoles I según la presente invención son, por una parte los fenoles II p-sustituídos, tales como por ejemplo p-cresol, p-etilfenol, p-isopropilfenol, p-terc.-butilfenol, p-terc.-amilfenol, p-ciclohexilfenol, p-bencilfenol, p-estirilfenol y p-cumilfenol y, por otra parte, los com-
10 puestos de bencilo IV o bien IVa, tales como cloruro de bencilo, alcohol bencílico, cloruro o-, m- y p-metilbencílico, alcohol o-, m- y p-hidroxibencílico, alcohol 3,5-dimetil-4-hidroxibencílico, acetato 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxiben-
15 cílico, estireno, p-metilestireno, α -metilestireno, p-hidroxiestireno, p-isopropenilfenol, p-metil- α -metilestireno, alcohol m- y p- isopropil- α , α -dimetilbencílico y m- y p- isopropil- α -metilestireno.

Productos de partida adecuados para el desa-
20 rrollo del miembro puente R¹ son los agentes de alquilación bifuncionales, tales como 1,2-, 1,3- ó 1,4-bis-clorometilben-
ceno, 1,3- y 1,4- α , α -dihidroxidiisopropilbenceno, divinil-
benceno, 1,4-ciclohexandimetanol, 5-etiliden-norborneno, vinil-
ciclohexano, dicitlopentadieno, 1,4-dihidroxiciclohexano y
25 ciclopentadieno, así como aquellos compuestos que en las etapas de síntesis arriba mencionadas reaccionan como agentes de alquilación bifuncionales, tales como por ejemplo acetona, formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiro- e isobuti-
roaldehído, ciclopentilaldehído, ciclohexilaldehído, ciclohe-
30 xenialdehído y onantaldehído.

En el caso de que R¹ represente un enlace sen-

cillo se enlazan los p-alquilfenoles II oxidativamente según método conocidos son tal y como se describen, por ejemplo, en Org. Chem. 1063 (1963), y después se hace reaccionar con los compuestos de bencilo IV ó IVa.

5 Todas las etapas de síntesis para la obtención de los bencilfenoles de la presente invención se efectúan según procedimientos conocidos que se describen, por ejemplo, en Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", tomo 6/1c, páginas 925 y siguientes, 955 y siguientes, 993 y siguientes, 1002 y siguientes, 1021 y siguientes.

10 Los compuestos de la presente invención son excelentes estabilizadores para los polímeros que contienen enlaces dobles, tales como por ejemplo caucho natural, caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de nitrilo y caucho de
15 cloropreno. Estas sustancias poseen un efecto especial en la estabilización de látices de caucho, látices de SBR. Los materiales de caucho estabilizados con ellos tienen, en comparación con la estabilización conocida por el actual estado de la técnica con antioxidantes fenólicos una estabilidad con-
20 siderablemente mejorada en las solicitudes termooxidativas y un descoloreamiento mucho más reducido bajo la luz. Además, estos efectos ventajosos se pueden alcanzar ya con una fracción de la cantidad de estabilizadores que generalmente se incorporan en el caucho (aprox. 1-2% en peso).

25 Los ejemplos a continuación explican la invención. Las indicaciones de porcentos son siempre porcentos en peso.

EJEMPLO 1.-

Bis-(2-hidroxi-3-bencil-5-metil-fenil)-metano

30 Una mezcla de 396 g (2,0 moles) de o-bencil-p-

cresol, 86 g (1 mol) de formalina al 35% y 8 g de ácido oxálico se calienta durante 22 horas bajo N_2 , agitación y reflujo. A continuación se separan por destilación los componentes volátiles y el poco o-bencil-p-cresol sin reaccionar hasta una temperatura al pie de la columna de $210^{\circ}C/19$ torr. Como producto en el pie de la columna se obtiene una resina blanda amarillenta (406 g) con un contenido en grupos OH fenólicos de 8,25% (calculado 8,23%).

1a) o-bencil-p-cresol

Una mezcla de 864 g (8,0 moles) de p-cresol y 252 g (2,0 moles) de cloruro bencílico se calienta a $150-180^{\circ}C$ hasta que ya no salga ningún gas HCl. El producto de reacción se destila fraccionadamente destilándose primeramente producto de partida sin reaccionar, después, a $130-135^{\circ}C/0,6$ torr el o-bencil-p-cresol.

El o-bencil-p-cresol se puede emplear sin embargo también como producto en bruto sin previa purificación destilativa.

1b) Otra posibilidad para la obtención de o-bencil-p-cresol consiste en la condensación de alcohol bencílico con p-cresol en presencia de catalizadores ácidos:

Una mezcla de 432 g (4 moles) de p-cresol, 108 g (1 mol) de alcohol bencílico y 0,5 g de ácido p-toluenosulfónico se calienta bajo N_2 y agitación durante 2-3 horas a aproximadamente $145-165^{\circ}C$, separándose agua de reacción que se recoge en el separador. A continuación se calienta durante aproximadamente 1 hora a $185-198^{\circ}C$. Después de separar por destilación el cresol en exceso se obtiene un aceite amarillo hasta marrón claro que se condensa directamente con formalina.

El producto se puede purificar también destila-

tivamente. Del preparado de arriba se obtienen 153 g de monobencilcresol n_D^{20} 1,5916, 31 g de dibencilcresol n_D^{20} 1,609, 5 g de residuo.

EJEMPLO 2.-

5 Bis-(2-hidroxi-3-bencil-5-metil-fenil)-metano

Análogo al ejemplo 1: En lugar del p-bencilcresol puro se emplea el producto en bruto de la reacción de p-cresol con cloruro bencílico de 1a) que se obtiene como producto del pie de la columna si una vez terminado el desarrollo de HCl solamente se separa por destilación el producto de partida sin reaccionar hasta una temperatura al pie de la columna de 170-175°C a 17 torr. Como producto de reacción queda una mezcla que, además del componente principal bis-(2-hidroxi-3-bencil-5-metil-fenil)-metano contiene dibencil-p-cresol.

15 EJEMPLO 3.-

Bis-(2-hidroxi-3-bencil-5-metil-fenil)-metano.

Una mezcla de 228 g (1 mol) de bis-(2-hidroxi-5-metil-fenil)-metano, 216 g (2 moles) de alcohol bencílico, 1 g de ácido toluenosulfónico y 100 g de xileno como medio de arrastre se calienta a una temperatura del pie de la columna de 140-160°C con lo que se destila el agua azeotrópicamente.

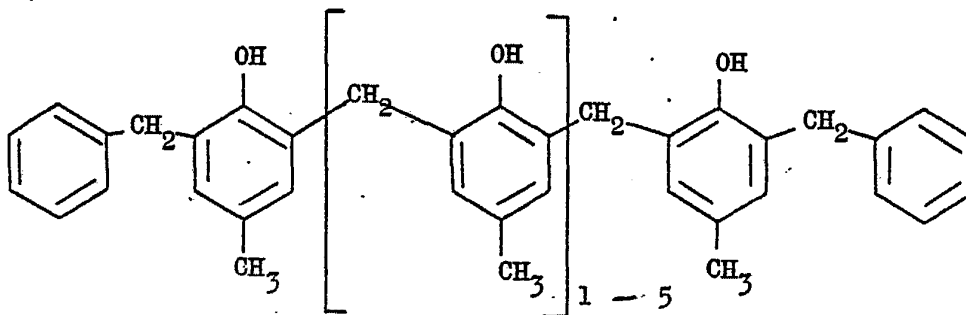
Después de haberse destilado 36 g de agua se neutraliza con solución de sosa. Después se separan por destilación en vacío a 170°C/12 torr las partes volátiles. Como residuo se obtiene una resina marrón amarilla. Si es necesario se puede extraer el Na-toluensulfonato por lavado con agua bajo calor.

25 EJEMPLO 4.-

Bis-(2-hidroxi-3-bencil-5-metil-fenil)-metano

30 Reaccionando análogo al ejemplo 3 una mezcla de

aproximadamente un 60% en peso de bis-(2-hidroxi-5-metil-fenil)-metano y 40% en peso de sus homólogos superiores (novolacas), tal y como se obtienen por lo general en la condensación de p-cresol con formalina, y condensando con alcohol bencílico se obtiene una resina amarilla que además del compuesto del enunciado contiene productos de mayor peso molecular de la estructura idealizada



EJEMPLO 5.-

Bis-(2-hidroxi-3-bencil-5-metil-fenil)-o-xileno.

A una solución de 312 g (1,576 moles) de o-bencil-p-cresol y 0,5 g de cloruro de zinc, en cloroformo se gotean bajo agitación y reflujo a 80°C, en el transcurso de 3 horas, una solución de 69 g (0,394 moles) de dicloruro o-xililénico en cloroformo, con lo que se desarrolla hidrógeno clorado. Se mantiene bajo estas condiciones hasta que ya no se desarrolle ningún HCl más, el CHCl₃ se separa por destilación y se calienta a 180°C para expulsar los restos de HCl. Se enfría, después de agregar CHCl₃ se agita con ácido clorhídrico diluido, después 5 veces con agua, se seca con sulfato sódico, se filtra y se destila. Queda una resina marrón clara.

Este residuo se compone, según análisis (grupos OH fenólicos: hallados 6,3%, calculados 6,82%) y RMN, esencialmente del compuesto del enunciado.

EJEMPLO 6.-

5 Bis-(2-hidroxi-3-(α -cumil)-5-metil-fenil)-metano.

Una mezcla de 199 g (0,88 moles) de o-cumil-p-cresol, 38 g (0,44 moles) de formalina al 35% y 5 g de ácido clorhídrico concentrado se calienta durante 7 horas bajo N₂, agitación y reflujo. El agua y los componentes volátiles se separan entonces por destilación hasta una temperatura en el pie de la columna de 200°C y una presión de 8 torr. Queda una resina débilmente amarilla (206 g) con un contenido en grupos OH fenólicos de un 7,18% (calculado 7,33%).

EJEMPLO 7.-

15 Bis-(2-hidroxi-3-(α -metil-bencil)-5-metil-fenil)-metano.

Una mezcla de 257 g (1,21 moles) de o-estiril-p-cresol, 52 g (0,6 moles) de formalina al 35% y 7 g de ácido clorhídrico concentrado se calienta durante 6 horas bajo N₂, agitación y reflujo. Después de separar por destilación los componentes volátiles hasta una temperatura al pie de la columna de 200°C/12 torr quedan 268 g de una resina marrón-amarillenta con un contenido en grupos OH fenólicos de un 7,45% (calculado 7,57%).

EJEMPLO 8.-

25 Bis-(2-hidroxi-3,5-dibencil-fenil)-metano.

Una mezcla de 274 g (1,0 moles) de 2,4-dibencil-fenol, 43 g (0,5 moles) de formalina al 35% y 4g de ácido oxálico se calienta durante 22 horas bajo N₂, agitación y reflujo. Después de expulsar los componentes volátiles hasta una temperatura en el pie de la columna de 260°C/0,7 torr quedan

98 g de resina marrón clara como residuo con un contenido en grupos OH fenólicos de un 5,9% (calculado 6,07%).

EJEMPLO 9.-

5 Bis-(2-hidroxi-3-(4-hidroxi-3,5-di-terc.-butil-bencil)-5-metil-fenil)-metano.

Una mezcla de 84 g (0,3 moles) de acetato 4-hidroxi-3,5-di-terc.-butilbencílico, 34,5 g (0,15 moles) de bis-(2-hidroxi-5-metil-fenil)-metano y 4 g de ácido oxálico se calienta bajo presión más reducida a 108-110°C con lo que se separa ácido acético por destilación. El residuo se recristaliza en ligroina. Se obtienen cristales del p.f. 173-175°C; según el análisis RMN esta sustancia corresponde al compuesto del enunciado.

EJEMPLO 10.-

15 Bis-(2-hidroxi-3-bencil-5-metil-fenil)-m- y -p-diisopropilbenceno.

Una mezcla de 396 g (2,0 moles) de o-bencil-p-cresol y 100 g de tolueno se satura a 30°C con gas de HCl y a 30°C se gotea esto bajo agitación en el transcurso de 2-3 horas una solución de 97 g (0,5 moles) de una mezcla de isómeros de α , α' -dihidroxi-m- y -p-diisopropilbenceno en proporción 3:2 en 396 g (2 moles) de o-bencil-p-cresol, continuándose la introducción de gas de HCl, para obtener la concentración de saturación. Después se calienta lentamente a 25 55-60°C y se mantiene durante 2-3 horas a esta temperatura. Después de separar por destilación las partes volátiles y el producto de partida en exceso hasta 213°C/0,5 torr en el pie de la columna quedan 260 g de resina dura marrón claro con un contenido en grupos OH fenólicos de un 6,1% (calculado 6,14%).

EJEMPLO 11.-

1,1-bis-(2-hidroxi-3-bencil-5-metil-fenil)-isobutano.

396 g (2 moles) de o-bencil-p-cresol se saturan a temperatura ambiente con gas de HCl. A esto se gotea a 40-50°C una solución de 72 g (1 mol) de isobutiroaldehido en 396 g (2 moles) de o-bencil-p-cresol bajo agitación e introduciendo HCl durante 2 horas, se deja reposar durante la noche y se destila. Después de un destilado previo del agua de condensación y bencilcresol se obtiene el producto de reacción a 227-235°C/0,2 torr como resina viscosa. Grupos OH fenólicos: hallados 7,20%, calculado 7,38%.

EJEMPLO 12.-

bis-(2-hidroxi-3-bencil-5-terc.-butil-fenil)-metano.

Una mezcla de 120 g (0,5 moles) de p-terc.-butil-o-bencilfenol, 21,5 g (0,25 moles) de formalina al 35% y 2 g de ácido oxálico se hierve durante 13 horas bajo N₂ y reflujo.

Después de expulsar los componentes volátiles hasta una temperatura del pie de la columna de 200°C y 10 torr queda como producto de reacción una resina blanda marrón claro.

EJEMPLO 13.-

1,1-bis-(2-hidroxi-3-bencil-5-metil-fenil)-etano

Análogo al ejemplo 11 se condensa acetaldehido con bencilcresol. Se obtiene una resina blanda que destila a 218-225°C/0,2 torr.

EJEMPLO 14.-

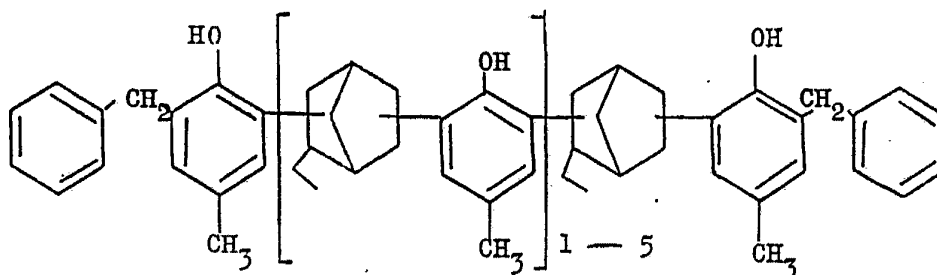
Bis-(2-hidroxi-3-bencil-5-metil-fenil)-etilnorbornano.

Una mezcla de 540 g (5 moles) de p-cresol y 20 g de hidrato de BF₃ se mezcla bajo nitrógeno y agitación a 70-80°C en el transcurso de 2-3 horas gota a gota con 300 g

(2,5 moles) de etilennorborneno y después se mantiene aún durante una hora en aproximadamente 100°C.

La mezcla de reacción se diluye con 400 cc de ligroina, se lava neutro con solución de sosa y agua; se seca con sulfato sódico y se filtra.

Después de agregar 2,0 g de cloruro de zinc se gotean a 100-110°C 570 g (4,5 moles) de cloruro bencílico bajo desarrollo de HCl en el transcurso de 6-7 horas y se calienta lentamente hasta que después de otras 8 horas se haya alcanzado una temperatura en el pie de la columna de 130-135°C y haya terminado el desarrollo de gas. El producto de reacción se mezcla con ligroina, se lava con ácido clorhídrico diluido y varias veces con agua hasta que el agua de lavado reaccione neutro y a continuación se libera en el vacío a la trompa de agua de las sustancias volátiles. Se obtiene una resina marrón con un contenido en grupos OH fenólicos de un 2,3%. Este no solo contiene el compuesto del enunciado, sino además de bencilcresoles también proporciones de peso molecular superior de la estructura idealizada



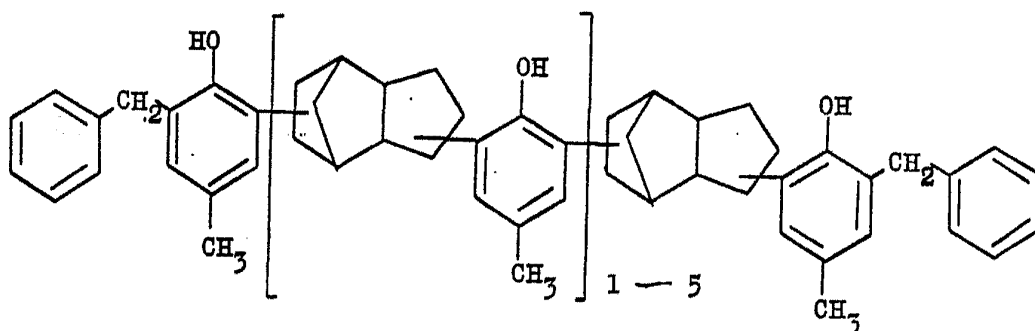
La proporción de bencilcresoles se pueden evitar si la mezcla de reacción primaria, después de la reacción de

los cresoles con etilennorborneno se libera destilativamente del p-cresol aún sin reaccionar.

EJEMPLO 15.-

Bis-(2-hidroxi-3-bencil-5-metil-fenil)-triciclo-(5,2,1,0^{2,6})-decano.

Una mezcla de 540 g (5 moles) de p-cresol y 20 g de hidrato de BF₃ se mezcla bajo agitación y nitrógeno durante 2-3 horas a 70-90°C con 330 g (2,5 moles) de diciticlo-pentadieno y se mantiene aún durante 2 horas a 90°C. A continuación se gotean en el transcurso de 2-3 horas a 120-130°C 485g (4,5 moles) de alcohol bencílico, con lo que se disocia agua. Se calienta entonces poco a poco a 140-150°C de manera que después de otras 2-3 horas ya no se separe ningún agua por destilación. La mezcla de reacción se divide con tolueno, se lava con solución de sosa y neutro con agua, se seca y nuevamente se libera del tolueno. Se obtiene una resina marrón que además del compuesto del enunciado contiene mono- y dibencilcresol y compuestos de peso molecular superior de la estructura idealizada



No se presentan mono- y dibencilcresol si después de la reacción con ciclopentadieno la mezcla de reacción se libera destilativamente del p-cresol en exceso. La comprobación de los productos se efectuó según el siguiente procedi-

miento:

Una dispersión de caucho, obtenida por polimerización en emulsión de 55% de estireno, 41% de butadieno, 2% de ácido acrílico y 2% de ácido metacrílico se mezcla con 0,25 partes en peso (referido a 100 g de caucho) de los productos de la presente invención. La adición se efectúa en forma de una emulsión al 30% o bien al 50% en agua. Después de un tiempo de estancia de aproximadamente un día se prepara por secado a temperatura ambiente una película de caucho. Esta se condensa a 110°C durante 15 minutos. Según las normas DIN 53504 se preparan de la película así tratada cuerpos de ensayo (barras S-III).

El envejecimiento de las muestras se efectúa en un armario de aire caliente a 140°C durante un período de 6, 24, 48 y 72 horas. La siguiente determinación del alargamiento a la rotura se determina asimismo según las normas DIN 53504 sirviendo la caída gradual del alargamiento a la rotura después del envejecimiento como medida sobre el comportamiento al envejecimiento (endurecimiento).

Para los productos descritos en los ejemplos 2, 5, 7 y 8 se alcanzaron los resultados siguientes. Como comparación sirve la película de caucho no estabilizada y una película estabilizada con un agente protector contra el envejecimiento comercial (bis-(2-hidroxi-3-iso-nonil-5-metil-fenil)-metano).

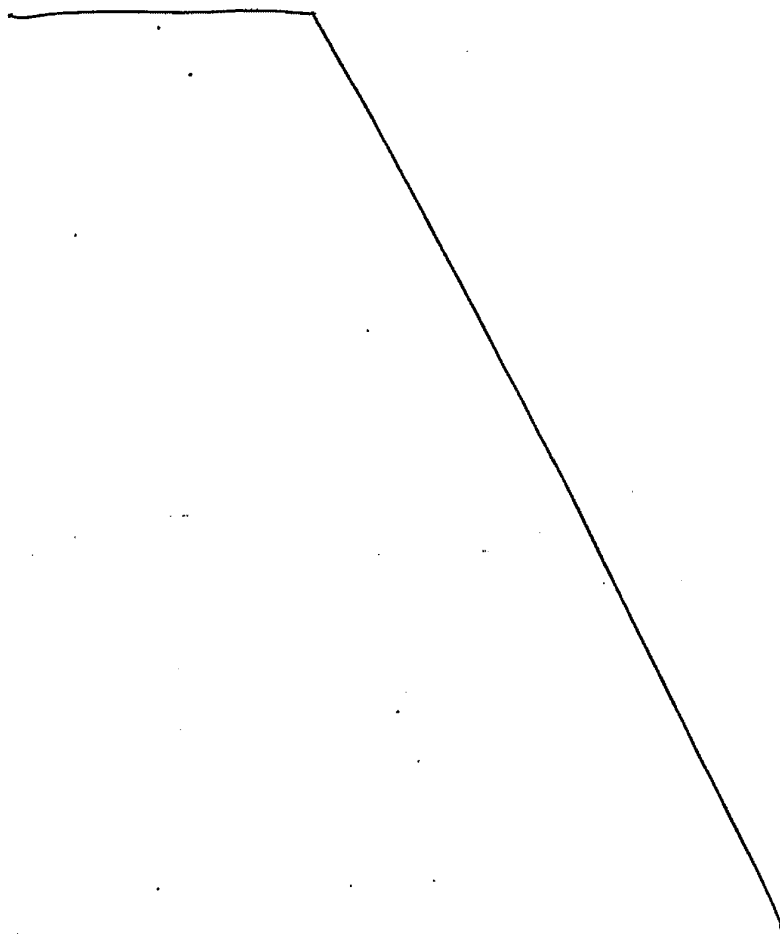
Agente protector contra envejecimiento	Alargamiento a la rotura después de 72 horas. Envejecimiento a 140°C (%)
-	0
bis-(2-hidroxi-3-iso-nonil-5-metil-fenil)-metano	200
Ejemplo 2	230

Agente protector contra
envejecimiento

Alargamiento a la rotura después
de 72 horas. Envejecimiento a
140°C. (%)

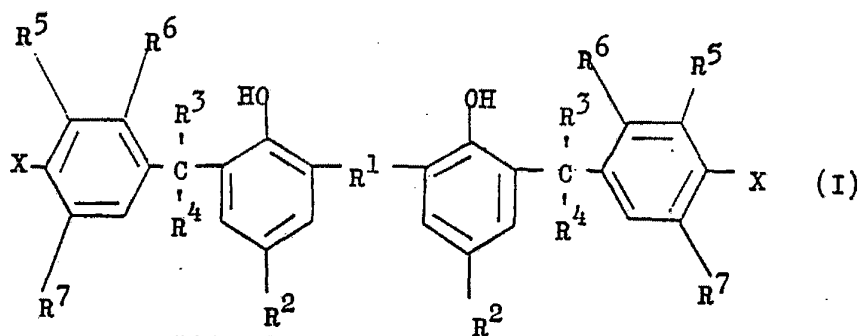
Ejemplo 5	450
Ejemplo 7	420
Ejemplo 8	220

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.



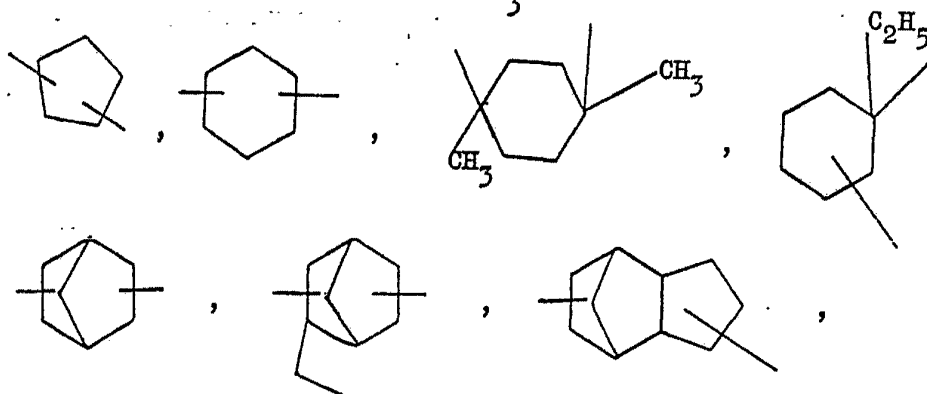
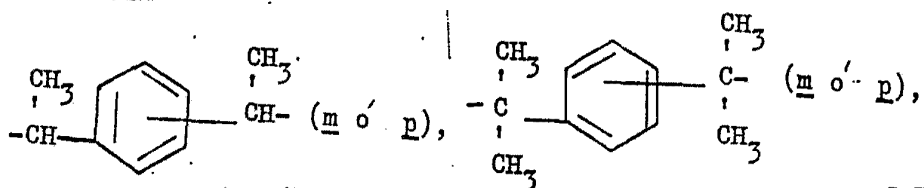
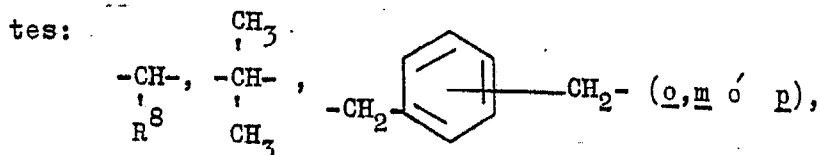
REIVINDICACIONES

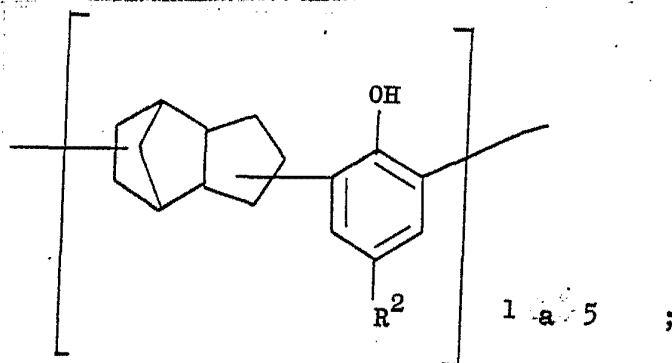
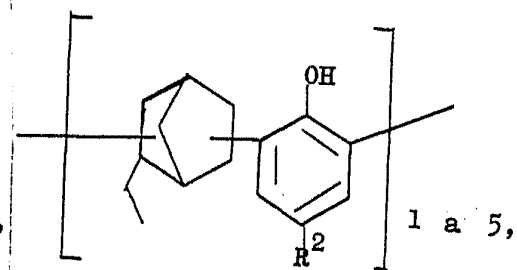
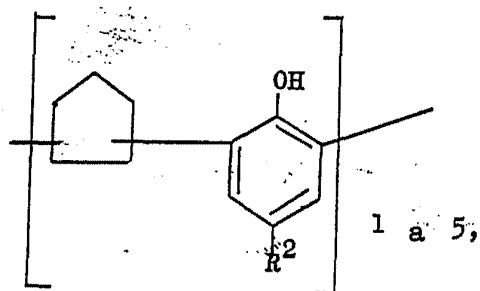
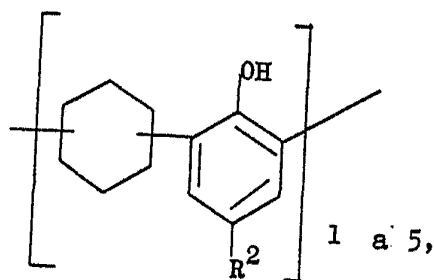
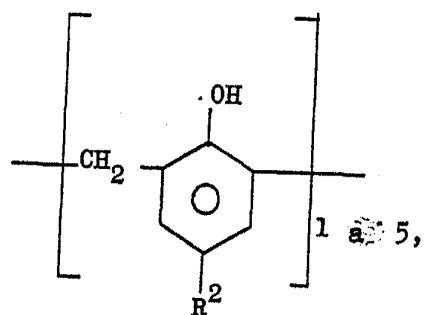
1.- Procedimiento para la obtención de bencil-fenoles de fórmula general I



5 donde los sustituyentes X y R¹ hasta R⁷ tienen los siguientes significados:

R¹ es un enlace simple o uno de los siguientes restos divalentes:





R^2 significa H, C_1-C_{12} -alquilo, C_5-C_6 -cicloalquilo, bencilo,

5 α -metil-bencilo, α , α -dimetilbencilo,

R^3 significa H, CH_3 , fenilo,

R^4 significa H, CH_3 , donde

$R^3 = R^4$ significa H, δ CH_3 , cuando X significa CH_3

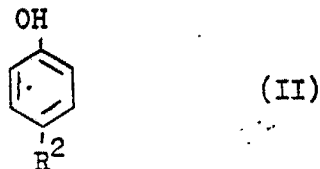
R^5 significa H, C_1-C_6 -alquilo, C_5-C_6 -cicloalquilo, bencilo,

10 R^7 significa H, C_1-C_6 -alquilo, C_5-C_6 -cicloalquilo, bencilo,

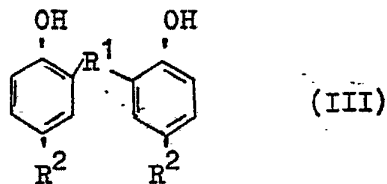
R^6 significa H, C_1-C_3 -alquilo, OH,

R^8 significa H, C_1-C_8 -alquilo, C_5-C_6 -cicloalquilo, ciclohexeni-
lo,

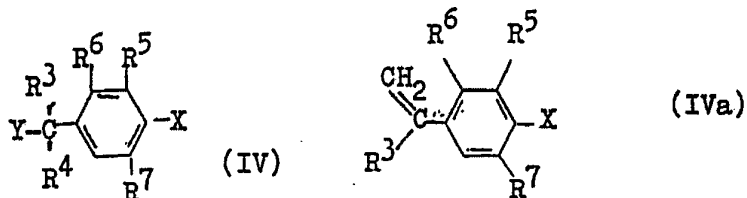
X significa H, OH, C₁-C₆-alquilo, C₅-C₆-cicloalquilo, bencilo caracterizado porque fenoles de fórmula II



5 donde R² tiene el significado arriba indicado, se enlazan con compuestos que contengan el resto R¹ y funciones correspondientes, formándose sustancias de fórmula III



10 donde R¹ y R² tienen el significado arriba indicado, y las sustancias III se condensan con compuestos de bencilo de fórmula IV o bien olefinas mezcladas de éstos, de fórmula IV a



donde Y significa halógeno, OH, O-alquilo, O-acilo, bajo formación de los bencilfenoles I, o bien sintetizando primeramente los bencilfenoles de fórmula V

