

361971



CAS 3-2751/GC 300

SECCION TECNICA	
ASOCIACION I.P.C.	
CLASE <u>C</u>	<u>07</u>
SUBCLASE <u>C</u>	

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

por "METODO PARA ESTABILIZAR MATERIAL ORGANICO", a favor de la firma suiza J. R. GEIGY, A.G., residente en BASILEA (Suiza).

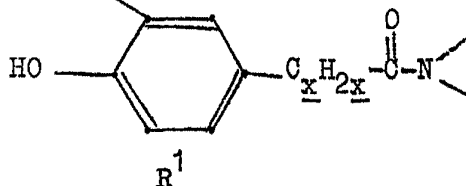
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a poliamidas derivadas de ácidos alquilhidroxifenilalcanoicos y poliaminas y a composiciones, en otro caso posibles de deterioro oxidativo, que están estabilizadas por la incorporación de tales amidas.

5. En particular, este invento se refiere a compuestos que tienen:

- (a) de 2 a 4 unidades amídicas alquilo (inferior)



I



donde R^1 es hidrógeno o alquilo (inferior) y x tiene un valor de 0 a 6;

- y (b) 1,) una a tres cadenas de hidrocarburo polivalentes, que tienen un total de 2 a 30 átomos de carbono, con una de las valencias libres de cada una de dichas unidades amídicas satisfecha por una valencia de átomo de carbono libre de una cadena de hidrocarburo polivalente, mientras la otra de las valencias de átomo de nitrógeno libre de dicha unidad amídica está satisfecha por una valencia de átomo de hidrógeno o de átomo de carbono libre de la misma cadena de hidrocarburo o de una segunda cadena de hidrocarburo, siendo el total de valencias de átomo de nitrógeno de todas dichas unidades amídicas no satisfechas por átomos de hidrógeno igual al total de valencias de átomo de carbono libres en todas dichas unidades de hidrocarburo; (b)
5. 2.) un grupo tris(polimetileno)amínico de 6 a 18 átomos de carbono, con una de las valencias de átomo de nitrógeno libres de cada una de tres de dichas unidades amídicas satisfecha por una de las tres valencias de átomo de carbono libres de dicha tris(polimetileno)amina, mientras la otra valencia de átomo de nitrógeno libre de cada una de dichas unidades amídicas está satisfecha por un átomo de hidrógeno; o (b) 3,) un grupo de N,N,-N',N'-tetra(polimetileno)alcandiamínico de 10 a 30 átomos de carbono, con una de las valencias libres de átomo de nitrógeno de cada una de las cuatro unidades amídicas citadas satisfecha por una de las cuatro valencias libres de átomo de carbono de dicha
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



N,N,N'N'-tetrakis(polimetileno)alcandiamina, mientras la otra valencia libre de átomo de nitrógeno de cada una de dichas unidades amídicas está satisfecha por un átomo de hidrógeno.

- Con la expresión "alquilo" y las respectivas derivaciones que emplean la raíz "alqu", como "alquileno", se designa un grupo que contiene una cadena de hidrocarburo lineal o ramificada, de 1 a 30 átomos de carbono, inclusive. Ilustraciones de tales grupos alquílicos son pues metilo, etilo, propilo, butilo, butilo terciario, octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, octadecilo y eicosilo.
5. .
- 10.

Cuando la expresión "alquilo" se califica aquí con la designación "(inferior)", se alude a un grupo hidrocarburo de cadena lineal o ramificada con 1 a unos 6 átomos de carbono.

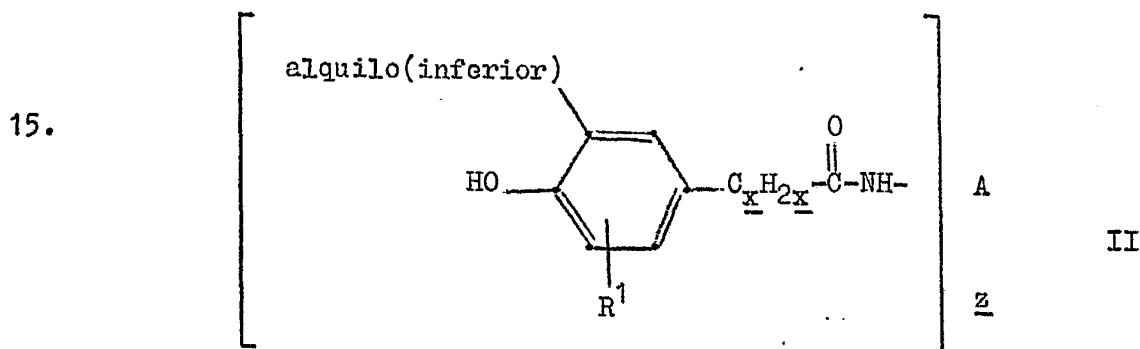
- En la fórmula I se observará que la porción alcanólica de estas poliamidas lleva un grupo alquilo(inferior)-p-fenólico. Este grupo fenólico presenta a lo menos un grupo alquílico(inferior) en posición orto respecto al grupo hidroxílico. Un segundo grupo alquílico(inferior) (R^1) está optativamente presente, o bien (a) en la otra posición orto respecto al grupo hidroxílico, o bien (b) en posición meta respecto al grupo hidroxílico y para respecto al primer grupo alquílico (inferior). Se prefieren los grupos dialquilo(inferior)-p-fenólicos, por ejemplo cuando R^1 es alquilo(inferior); y, aunque ello no implica limitación, los grupos alquílicos(inferiores) en el grupo
- 15.
- 20.



p-fenólico son preferentemente grupos ramificados, como butilo terciario. Sin embargo, se incluyen otras disposiciones, como por ejemplo un grupo 3-tercibutil-6-metil-4-hidroxifenílico o un grupo 3,5-dimetil-4-hidroxifenílico

5. Se apreciará de la descripción que antecede relacionada con la fórmula I que las poliaminas de que se derivan las poliamidas de este invento contienen a lo menos dos grupos amínicos, cada uno separado del otro a lo menos por una cadena de hidrocarburo polivalente de 2 átomos de carbono a lo menos.

10. Los compuestos que tienen de 2 a 4 unidades amídicas de la fórmula I y una cadena de hidrocarburo polivalente pueden representarse por la fórmula II:

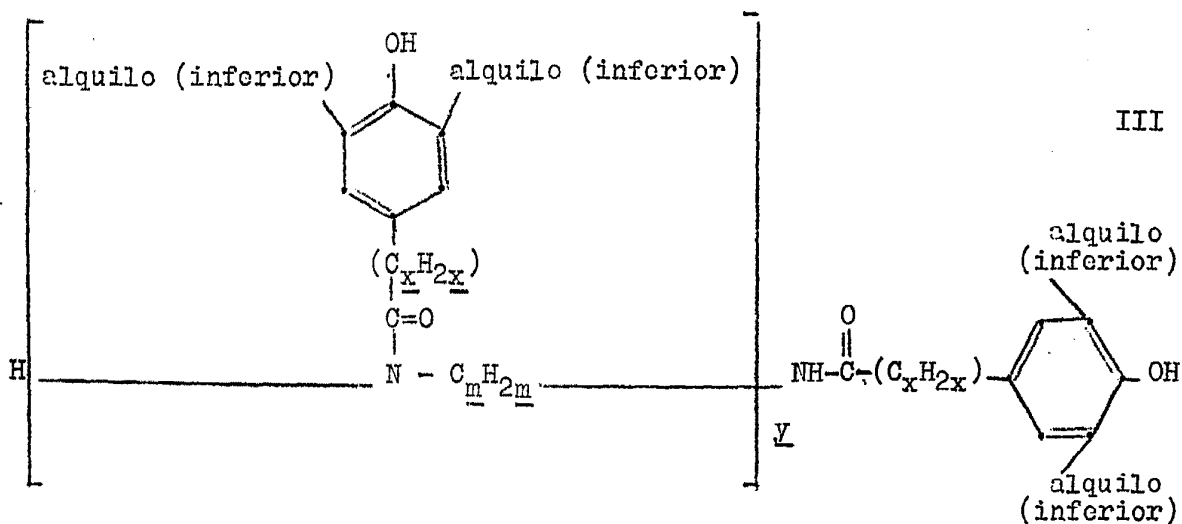


20. en la que R^1 y x tienen el mismo significado que se ha expuesto antes; z tiene un valor de 2 a 4; y A es una cadena de hidrocarburo polivalente, lineal o ramificada, con 2 a 30 átomos de carbono y que tiene una valencia igual a z . La cadena de hidrocarburo puede ser alifática o cíclica.



Ilustraciones de las amidas de la fórmula II son las derivadas de los ácidos alquilhidroxifenilalcanoicos y poliaminas tales como etilendiamina, 1,3-diaminopropano, 1,6-diaminohexano, 1,10-diaminadecano, 1,1-di-(aminometil)-etilamina, 5, tetra(aminometil)-metano, 1,4-diaminometilciclohexano, 1,4-diaminociclohexano y 1,2-diaminocicloalquilo.

Los compuestos que tienen 3 o 4 unidades amídicas de la fórmula I y 2 o 3 cadenas de hidrocarburo divalentes pueden representarse por la fórmula III:



10. en la que R^1 y x tienen la misma definición que antes, mientras que y tiene un valor de 2 a 3 y m tiene un valor de 2 a 6.

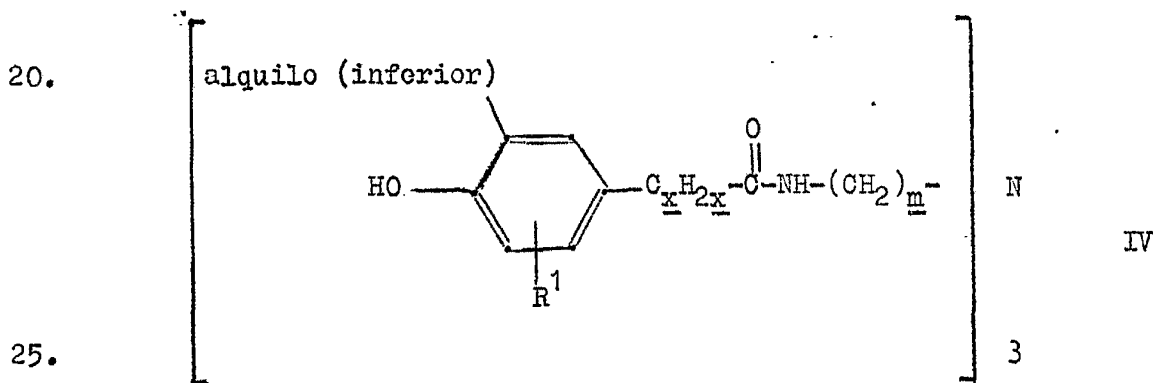
Ilustraciones de tales compuestos son las poliamidas derivadas de las poliaminas tales como la dietilentriamina, la dipropilenti-
 15. la N-(2-aminoetil)-1,4-butandiamina, la bis-(2-aminoetil)-
 -amina y la trietilentetramina.



Si ambas valencias libres del átomo de nitrógeno de cada una de las unidades amídicas de la fórmula I están unidas a una cadena de hidrocarburo polivalente, igual o diferente, las aminas de que se derivan estas amidas son heterociclos que contienen nitrógeno.

5. Cuando ambas valencias de cualquier unidad amídica dada están unidas a la misma cadena de hidrocarburo, la cadena es ramificada y a lo menos tetravalente; por ejemplo, la cadena de hidrocarburo tetravalente 3,6-dietilenoctametileno, como está presente en la diamida derivada de la 4,4'-trimetilen-dipiperidina.
10. En alternativa, cada una de las dos valencias ligadas a la unidad amídica puede estar unida a una cadena de hidrocarburo divalente diferente; por ejemplo, dos cadenas etilénicas, como se halla en la diamida derivada de la piperacina, o una cadena etilénica y una cadena propilénica, como se halla en la homopiperacina.
- 15.

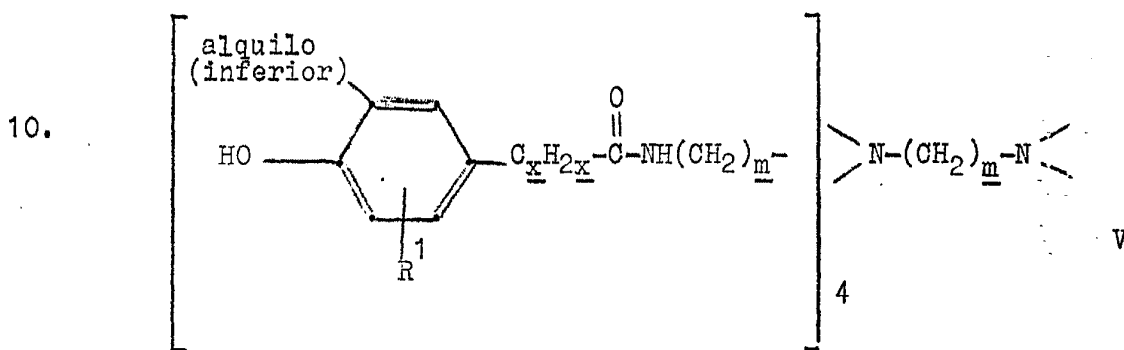
Los compuestos que tienen 3 unidades amídicas de la fórmula I y un grupo tris-(polimetilen)-amínico pueden representarse por la fórmula IV siguiente:





en la que R^1 , x y m tienen la misma definición que antes. Ilustraciones de las aminas de que se derivan tales poliamidas son las de N,N,N-tris-(2-aminoetil)-amina y N,N,N-tris-(3-aminopropil)-amina.

5. Los compuestos que tienen 4 unidades amídicas de la fórmula I y un grupo N,N,N',N'-tetrakis-(polimetilen)-alcan-diamínico pueden representarse por la fórmula V:



15. donde R^1 , x y m tienen el mismo significado que antes.

Ejemplo de las aminas de que se derivan tales poliamidas es la N,N,N',N'-tetrakis-(2-aminoetil)-etilen-diamina.

20. Aunque las aminas anteriores de que se derivan estas poliamidas pueden existir en forma de diversos estereoisómeros (por ejemplo, isómeros ópticos y/o isómeros geométricos), esto no afecta a las propiedades de las poliamidas finales. Así pues, puede someterse a los procedimientos que aquí se describen, sin que se alteren en esencia las propiedades de las poliamidas finales resultantes, tanto una mezcla de dichos isómeros como los



proprios isómeros separados.

- Estas amidas de ácido alquilhidroxifenilalcanoico y poliaminas son estabilizadores del material orgánico normalmente pasible de deterioro oxidativo, por ejemplo a causa de la luz y/o el calor. Los materiales que así se estabilizan de conformidad con este invento incluyen las substancias poliméricas orgánicas sintéticas, como las resinas de vinilo formadas de la polimerización de haluros de vinilo o de la copolimerización de haluros de vinilo con compuestos insaturados polimerizables;
5. por ejemplo, ésteres de vinilo, cetonas alfa,beta-insaturadas, aldehidos alfa,beta-insaturados e hidrocarburos insaturados, como los butadienos y el estireno; poli-alfa-olefinas, como el polietileno, el polipropileno, el polibutileno y el poliisopreno, y copolímeros de poli-alfa-olefinas; poliuretanos, como los
 10. que se preparan de polioles y poliisocianatos orgánicos; poliamidas como la adipamida de polihexametileno; poliésteres, como los tereftalatos de polimetileno; policarbonatos; poliacetales; poliestireno; óxido de polietileno; y copolímeros tales como
 15. los del poliestireno de gran impacto que contienen copolímeros de butadieno y estireno y los formados por la copolimerización de acrilonitrilo, butadieno y estireno, así como los formados por la copolimerización de acrilonitrilo, butadieno y/o estireno. Otros materiales estabilizados según este invento incluyen los aceites lubricantes del tipo de éster alifático; por ejemplo,
 20. el azelato de di-(2-etilhexilo) y el tetracaproato de pen-
 - 25.



taeritritol; los aceites de origen animal y vegetal, por ejemplo aceite de linaza, grasa, sebo, manteca de cerdo, aceite de cacahuete, aceite de hígado de bacalao, aceite de ricino, aceite de palma, aceite de maíz y aceite de semilla de algodón; material hidrocarburo, como gasolina, tanto natural como sintética, aceite para Diesel, aceite mineral, fuel-oil, aceite secante, líquidos para el corte, ceras y resinas; y ácidos grasos tales como los jabones.

En general, los estabilizadores de este invento se emplean en proporción de un 0,005% a un 10% en peso de la composición estabilizada, aunque esto variará según el sustrato particular. Una gama especialmente ventajosa es la de 0,1% aproximadamente a 1% aproximadamente. Estos compuestos son especialmente útiles para la estabilización de poliamidas y policaprolactamos. Se los puede añadir a la formulación de polimerización y son muy eficaces para proporcionar un polímero del peso molecular que se requiera, lo mismo que para impedir la decoloración y la degradación durante la polimerización, la elaboración ulterior y el uso. Asimismo se los puede mezclar después de la polimerización o rociar sobre la superficie de películas, tejidos y filamentos, para proporcionar estabilización eficaz.

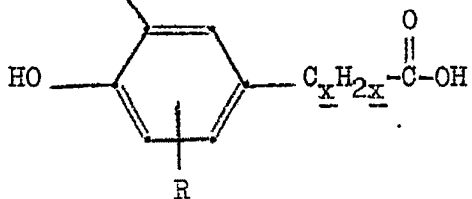
Estos compuestos pueden usarse también en combinación con otros aditivos, como antioxidantes, en particular ésteres que contengan azufre, tales como el tiodipropionato de dies-



tearilo y el tiodipropionato de dilaurilo; depresores del punto de rocío, inhibidores de la corrosión y el orín, agentes dispersantes, desemulgentes, agentes antiespumantes, negro de humo, aceleradores y otros productos químicos que se usan en la composición del caucho; plastificantes, estabilizadores del color, estabilizadores térmicos, estabilizadores contra la radiación ultravioleta, colorantes, pigmentos, agentes quelantes de metal y diésitas.

Los compuestos de este invento pueden prepararse por una serie de procedimientos convencionales de amidación. Así, se calienta un ácido de la fórmula:

alquilo (inferior)



(o un éster alquílico respectivo) y una poliamina, en un disolvente orgánico inerte, con producción de agua o un alcohol. En alternativa, la poliamina y el haluro de ácido (por lo general, el cloruro de ácido) se hacen reaccionar con un disolvente orgánico inerte, preferentemente en presencia de una base, orgánica o inorgánica, que sirva de agente aceptor de ácido, con producción del respectivo haluro de ácido.

Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar más plenamente la naturaleza de este invento, pero no deben entender-



se en sentido limitativo.

EJEMPLO 1

5. Bajo nitrógeno y con agitación, se calienta a 150-155°C, durante 3.1/2 horas, una mezcla de 128,6 g de 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato de metilo y 23,2 g de 1,6-hexametilendiamina y el metanol que se desprende se recoge en un colector de humedad. Luego se eleva la temperatura a 160-190°C por 1.1/2 horas, con lo que la reacción llega hasta el 86% aproximadamente. Después de un calentamiento final a 200°C por
10. 2.1/2 horas y a 5-10 mm de presión, se enfría la mezcla y se la disuelve en 550 cc de benceno. El producto, 1,6-bis-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionamido]-hexano, se solidifica y es recogido por filtración y purificado todavía por recristalización en benceno; punto de fusión, 154-156°. La re-
15. cristalización repetida en benceno:ciclohexano 2:3 eleva el punto de fusión hasta 158-159°C.

20. Este producto se prepara alternativamente por reacción de 1,6-hexametildiamina con dos equivalentes molares de cloruro de 3-(3,5-di-tercibutil)-4-hidroxifenil)-propionilo, en presencia de un agente aceptor de ácido, como el carbonato potásico.

De manera semejante, utilizando ésteres tales como 3-(3-metil-4-hidroxi-5-tercibutilfenil)-propionato de metilo, 3-(3,5-di-metil-4-hidroxifenil)-propionato de metilo, alfa-(3,5-



- di-tercibutil-4-hidroxifenil)-isobutirato de etilo, 3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilacetato de metilo y 2-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato de etilo, todos preparados, por ejemplo, según los procedimientos de la patente norteamericana
5. Nº 3.330.859, en lugar del 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato de metilo en el procedimiento inicial de este Ejemplo, se obtienen respectivamente 1,6-bis-[3-(metil-4-hidroxi-5-tercibutilfenil)-propionamido]-hexano, 1,6-bis-[3-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propionamido]-hexano, 1,6-bis-[alfa-(3,5-di-
10. -tercibutil-4-hidroxifenil)-isobutiramido]-hexano, 1,6-bis(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilacetamido)-hexano y 1,6-bis-[2-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionamido]-hexano.

- Igualmente, para la reacción en cantidades estequiométricas con 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato de metilo o alquilhidroxifenilalcanoatos análogos la 1,6-hexametilendiamina se substituye por las aminas siguientes: 1,4-tetrametilendiamina; 1,10-decametilendiamina; 1,12-dodecametilendiamina; 1,8-octametilendiamina; 1,5-pentametilendiamina; 1,2-diaminopropano; y 1,6-diamino-2,2-dimetilhexano.

20. EJEMPLO 2

Se añade una solución de 23,75 g (0,08 moles) de cloruro de 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionilo en 250 cc de benceno seco a una solución enfriada (0 a +5°C) que consta de 1,20 g (0,02 moles) de etilendiamina, 10,0 g de carbonato



- potásico y 55 cc de agua. Se agita la mezcla reaccional por 15 horas mientras se deja que la temperatura alcance la del ambiente (25°C). Se separa, en forma de un sólido blanco, 1,2-bis-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionamido]etano,
5. que se recoge por filtración y se recrystaliza por dos veces en benceno/cloroformo; punto de fusión, 215-216°C.

EJEMPLO 3

- En un recipiente de reacción seco, que se ha barrido previamente con nitrógeno, se mezclan 1,4-bis-aminometilciclohexano (14,23 g, 0,10 moles) y 64,33 g (0,22 moles) de 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato de metilo y se agita la mezcla hasta homogeneidad. Se añade luego hidruro de litio (98,4 mg) y se sigue la reacción por el desprendimiento de metanol y titulación para averiguar la presencia de grupos amínicos sin reaccionar. En un período de 15.1/2 horas se aumenta gradualmente la temperatura desde 125°/760 mm a 195°/16 mm. Luego se enfría la mezcla reaccional y se la disuelve en 400 cc de cloroformo. Se clarifica esta solución y se la concentra hasta 200 cc. El producto cristalino, 1,4-bis-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionamidometil]-ciclohexano, se recoge por filtración, se lava con benceno, se seca al aire y se recrystaliza en cloroformo caliente; punto de fusión, 248-251°C.
- 10.
- 15.
- 20.

Empleando una cantidad equivalente de 1,4-diaminociclo-



hexano y 1,2-diaminociclohexano, se obtienen respectivamente 1,4-bis-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionamido]-ciclohexano y 1,2-bis-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidrofetil)-propionamido]-ciclohexano.

5. EJEMPLO 4

Se añade una solución de 28,0 g (0,280 moles) de cloruro de 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionilo en 200 cc de benceno seco a una solución enfriada que contiene 15,4 g de carbonato potásico y 3,28 g (0,01 mol) de la sal disulfhidrato de tetrakis-(aminoetil)-metano en 75 cc de agua. Se agita la mezcla y se deja que la temperatura llegue poco a poco a la del ambiente (25°C) en un período de 15 horas. Luego se vierte la mezcla en agua helada y se la extrae a fondo con éter.

Los extractos etéreos se lavan con ácido sulfúrico 2-n, con solución de carbonato sódico al 5%, con agua y con solución saturada de cloruro sódico, se secan sobre sulfato sódico y se evaporan bajo presión reducida. El producto así obtenido, tetrakis-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionamidometil]-metano, se recristaliza en n-heptano; punto de fusión, 132-134°C.

EJEMPLO 5

Se añade en porciones cloruro de 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionilo (29,7 g) a una solución enfriada (0 a +5°C) de 6,30 g (0,03 moles) de 1,3-di-(4-piperidil)pro-



- pano en 100 cc de piridina seca. Se deja que la temperatura de la mezcla reaccional llegue poco a poco a la del ambiente, mientras se agita por unas 15 horas, y luego se calienta la mezcla reaccional a 50°C por unas 20 horas y se la vierte en
5. 1 litro de agua helada. El producto bruto se separa y es disuelto en éter y lavado sucesivamente con agua, con ácido sulfúrico 2-n, con solución al 6% de carbonato sódico y por último con agua hasta que las lavazas salen neutras. A continuación se seca la solución sulfato sódico anhidro y se elimina
10. el disolvente por destilación. Se recoge el sólido por filtración y se le recrystaliza dos veces en ciclohexano/benceno, lo que da 1,3-bis-N-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionil]-piperid-4-il-propano, de punto de fusión 141-151°C.

EJEMPLO 6

15. Se añade una solución de 35,63 g de cloruro de 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionilo en 200 cc de benceno seco a una solución enfriada (o a +5°C) de 2,58 g de piperacina y 15,4 g de carbonato potásico en 75 cc de agua. Se agita la mezcla por unas 15 horas, mientras se deja que la temperatura
20. llegue a la del ambiente (25°C). Luego se extrae la mezcla reaccional con dicloruro de etileno y se lavan estos extractos con agua, se secan sobre carbonato sódico y se evaporan hasta sequedad. El sólido, lavado con benceno caliente, da N,N'-bis-
25. -[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionil]-piperacina, de punto de fusión 205-207°C.



EJEMPLO 7

- A una solución de 1,55 g de dietilentriamina y 11 g de carbonato potásico en 16 cc de agua, enfriada a 0-5°C, se añade a gotas y con agitación, en un período de 30 minutos, una
5. solución de 26,72 g de cloruro de 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidro-
- xifenil)-propionilo en 250 cc de benceno. Se agita la mezcla por 15 horas aproximadamente mientras se deja ascender la temperatura hasta 20-25°C. Luego se separa la fase orgánica, se la lava por dos veces con agua y por una vez con solución saturada de cloruro sódico, se la seca y se la evapora bajo presión reducida. Se tritura el producto varias veces con ciclohexano y heptano y luego se le cromatografía en alúmina, eluyendo con benceno/cloroformo 1:1. Se combinan las fracciones que presentan un punto de fusión de 86 a 120°C y se las recristaliza en benceno, lo que da N,N',N''-tris-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidro-
10. xifenil)-propionil]-dietilen-triamina.
15. xifenil)-propionil]-dietilen-triamina..

- De manera semejante se hacen reaccionar con cloruro de 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidro-
- xifenil)-propionilo las aminas siguientes: trietilen-tetraamina, N,N,N',N'-tetrakis-(2-aminoetil)-
20. -etilendiamina, bis-(2-aminopropil)-amina, N-(2-aminoetil)-1,4-butandiamina, N-(2-aminoetil)-1,3-propandiamina, N,N,N-bis-(2-aminoetil)-amina, etc., para obtener, respectivamente: N,N',N''-N'''-tetrakis-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidro-
- xifenil)-propionil]-trietilen-tetraamina, N,N,N',N'-tetrakis-[2-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidro-
25. xifenil)-propionamido]-etil]-etilendiamina, N,N',-



5. -N"-tris-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionil]-di-propilen-triamina, N,N',N"-tris-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionil]-1-(2-aminoetilamino)-4-aminobutano, N,N',-N"-tris-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionil]-1-(2-aminoetilamino)-aminopropano y N,N,N-tris- γ -[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionamido]-etil γ -amina.

10. Se obtienen poliamidas análogas por substitución con otros cloruros de alquilhidroxifenilalcanoilo, como el cloruro de 3-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propionilo y el cloruro de 3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilacetilo.

EJEMPLO 8

15. Se mezcla perfectamente polvo de polipropileno no estabilizado (Hercules Profax 6501) con 0,5% en peso de estabilizador. El material mezclado se lamina luego en una laminadora de dos rodillos, a 182° y por 10 minutos, después de cuyo tiempo se saca de la laminadora el polipropileno estabilizado, en forma de una hoja, y se le deja enfriar.

20. La hoja de polipropileno laminado se corta entonces en trozos pequeños y se comprime por 7 minutos en una prensa hidráulica, a 218° y con presión de 2000 libras por pulgada cuadrada. La hoja resultante, de 25 milésimas de pulgada de espesor, se somete al ensayo de la resistencia al envejecimiento acelerado, en un horno de tiro forzado, a 149°C. Como resulta evidente de la tabla que sigue, la composición de poli-



propileno y 0,5% en peso de estabilizador queda estabilizada contra el deterioro oxidativo.

	Polipropileno	3 horas
5.	1,4-bis[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidro- xifenil)-propionamidometil]-ciclohexano	1340 horas
	Tetrakis-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidro- xifenil)-propionamidometil]-metano	998 horas
10.	1,3-bis-N-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hi- droxifenil)-propionil]-piperid-4-il/- -propano	711 horas
	N,N'-bis-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidro- xifenil)-propionil]-piperacina	1285 horas
	1,2-bis-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidro- xifenil)-propionamido]-etano	980 horas
15.	1,6-bis-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidro- xifenil)-propionamido]-hexano.	380 horas
	N,N',N"-tris[3-(3,5-di-tercibutil-4- -hidroxifenil)-propionil]-dietilen- -triamina	325 horas.

20. Todas las muestras anteriores presentan también exce-
lente estabilidad en la evaluación en el fadeómetro.

EJEMPLO 9

25. Se prepara una composición de aceite mineral estabili-
zada incorporando a aceite mineral refinado de 183 S.U.S. a
100°F (Regal Oil B, de la Texas Company) 0,005% en peso de



- 1,2-bis[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionamido]-etano. Se comprueba la manteca de cerdo, con estabilizador y sin él, por el método del período de inducción de oxígeno (ASTM D525-55) con los cambios siguientes: se ensayan 15 partes de la muestra de lardo; el punto final se define como el punto central de la primera hora en que se advierte un descenso de presión por pulgada cuadrada o más, seguido por un descenso equivalente o mayor en la hora siguiente. La manteca de cerdo no estabilizada falla al cabo de 108 minutos.
- 5.
10. Se prepara aceite de semilla de algodón, estabilizado, incorporando 0,01% en peso de este estabilizador a aceite de semilla de algodón refinado. El aceite no estabilizado falla al cabo de 282 minutos.

EJEMPLO 11

15. Se prepara gasolina estabilizada incorporando a gasolina que carece de aditivos y de estabilizadores 0,05% en peso de 1,4-bis[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionamidometil]-ciclohexano. Se somete la gasolina, con estabilizador y sin él, a ensayo por el método del período de inducción con bomba de oxígeno (ASTM D525-55), de lo que resulta que la gasolina con estabilizador no falla al cabo de 425 minutos, mientras la gasolina sin él falla al cabo de 250 minutos.
- 20.

EJEMPLO 12

Se estabiliza cera de parafina (de punto de fusión



125-128°F) incorporándole 0,01% en peso de tetrakis-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionamidometil]-metano. La estabilización eficaz que así se produce se ilustra con la prueba siguiente. Se calienta por 18 horas a 121° la cera de parafina con estabilizador, en presencia de aire. Se calienta también de la misma manera cera no estabilizada. Al cabo de 18 horas, la cera estabilizada no presenta ningún olor perceptible. En cambio la cera no estabilizada presenta un olor manifiesto.

10. EJEMPLO 13

Se prepara un aceite lubricante para alta temperatura, estabilizado, por incorporación de 2% en peso de N,N'-bis-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionil]-piperacina al lubricante, que comprende adipato de diisoamilo. Se compara la composición estabilizada con el lubricante no estabilizado, para lo cual se le calienta a 175° en presencia de aire y de catalizadores metálicos, según el método de ensayo descrito en la norma Military Specification Mil-L-7808c. Al cabo de 72 horas la materia sin estabilizador contiene 83% de cieno y ha aumentado muchísimo de viscosidad. El lubricante estabilizado, en cambio, es muy poco menos viscoso que en el origen y contiene menos cieno.

EJEMPLO 14

Se estabiliza contra la pérdida de las propiedades de



alargamiento elastómero de gran impacto que contiene resina de poliestireno (por ejemplo, butadieno-estireno), por incorporación de 0,5% en peso de N,N,N-tris-(2-[3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionamido]-etil-amina. En las condiciones de

5. ensayo que se describen más abajo, la resina estabilizada conserva mayor porcentaje de sus propiedades de alargamiento originales, mientras que la resina no estabilizada conserva menos propiedades de alargamiento.

10. Se disuelve en cloroformo la resina no estabilizada y luego se añade el estabilizador, se cuele la mezcla sobre una placa de vidrio y se evapora el disolvente, lo que proporciona una película uniforme que, después de secar, se retira y se corta y a continuación se prensa durante 7 minutos a temperatura de 163° y con presión de 2000 libras por pulgada cuadrada
15. para formar una lámina de espesor uniforme (25 milésimas de pulgada). Después se cortan las hojas en tiras de 4 x 0,5 pulgadas aproximadamente. Se mide una porción de estas tiras para la longitud de alargamiento en el comprobador de tracción Instron (Instron Engineering Corporation, de Quincy, Massachusetts).
20. La porción restante de las tiras se envejece en un horno de tiro forzado, a 75° y por 6 semanas, y luego se prueba el alargamiento.

Se obtienen resultados semejantes con un terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno.



EJEMPLO 15

Se extruye a 220°C una mezcla de 1 kilogramo de diacetato de polioximetileno (peso molecular, 30,000 aproximadamente), 5 g de N,N',N'-tris-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionil]-diotilen-triamina y 2 g de diciandiamida. Después de exponerla a calentamiento prolongado a 230°C, el deterioro, medido por la pérdida de peso, es significativamente menor para esta composición que para una composición idéntica pero en la que falta el estabilizador.

10. EJEMPLO 16

Se deposita en un tubo de polimerización una mezcla de 1 mol de sal de nylon 6,6 (adipato de hexametildiamina), 0,01 mol de hexametildiamina y 1% en peso de 1,6-bis-[3-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propionamido]-hexano y se la calienta por una hora a 220°C y a la presión atmosférica. Luego se eleva la temperatura hasta 285°C y se reduce despacio la presión hasta 1 mm. Se mantiene el tubo en estas condiciones por 30 minutos, se le enfría y se le barre con nitrógeno.

20. El adipato de polihexametileno así estabilizado muestra menos desarrollo de color y pérdida de peso, después de calentamiento a 140°C por 65 horas en un horno de tiro forzado, que una muestra no estabilizada.



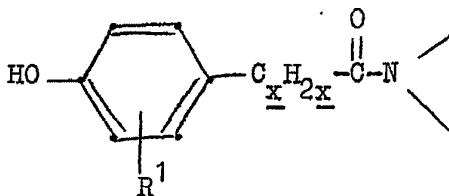
N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la demanda de patente U.S.A. nº 694.370 del 29 de diciembre de 1.967.

5. 1.- Método para estabilizar material orgánico normalmente pasible de deterioro oxidativo, caracterizado por incorporársele una cantidad estabilizante de un compuesto constituido por:

(a) de 2 a 4 unidades amídicas

10. alquilo (inferior)



15. donde R¹ es hidrógeno o alquilo inferior y x tiene un valor de 0 a 6; y

20. (b) (1) una a tres cadenas de hidrocarburo polivalente que tienen un total de 2 a 30 átomos de carbono y en que una de las valencias libres de átomo de nitrógeno de cada una de dichas unidades amídicas está satisfecha por una valencia libre de átomo de carbono de una cadena de hidrocarburo polivalente, mien-



- tras que la otra de las valencias libres de átomo de nitrógeno de dicha unidad amídica está satisfecha por un átomo de hidrógeno o una valencia libre de átomo de carbono de la misma cadena de hidrocarburo o de una segunda cadena de hidrocarburo,
5. además de que el total de las valencias de átomo de nitrógeno de todas dichas unidades amídicas no satisfechas por átomos de hidrógeno es igual al total de valencias libres de átomo de carbono en todas las citadas unidades de hidrocarburo; o bien
- (b) (2) un grupo tris-(polimetilén)-amínico de 6 a 18 átomos de carbono, en el que una de las valencias libres de átomo de nitrógeno de cada una de las tres unidades amídicas citadas está satisfecha por una de las tres valencias libres de átomo de carbono de dicha tris-(polimetilén)-amina, mientras la otra valencia libre de átomo de nitrógeno de cada una de dichas unidades amídicas está satisfecha por un átomo de hidrógeno; o bien
10. bien
15. (b) (3) un grupo N,N,N',N'-tetra(polimetilén)-alcandiamínico de 10 a 30 átomos de carbono, en el que una de las valencias libres de átomo de nitrógeno de cada una de las cuatro unidades amídicas citadas está satisfecha por una de las cuatro valencias libres de átomo de carbono de dicha N,N,N',N'-tetrakis-(polimetilén)-alcandiamina, mientras la otra valencia libre de átomo de nitrógeno de cada una de dichas unidades amídicas está satisfecha por un átomo de hidrógeno.
- 20.



2.- Método para estabilizar material orgánico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 25 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

5.

Madrid, a 28 de diciembre de 1.968

p. a.

JAYNE ISENH
P. F.
Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ

mt.