

Case 6749/E

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE C-07  
SUBCLASE C



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

379091

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CARBONAMIDAS" a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

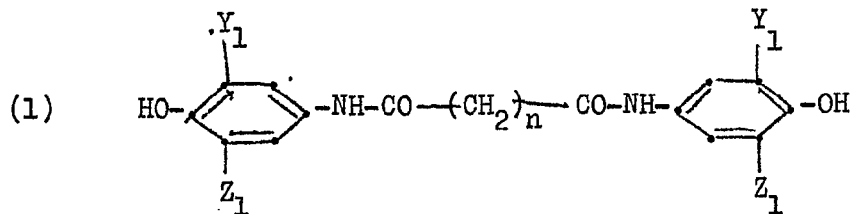
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento son nuevas carbonamidas, procedimientos para prepararlas y su empleo como antioxidantes para los materiales orgánicos que normalmente experimentan deterioro o destrucción por influencias oxidativas.

5.

Los nuevos compuestos corresponden a la fórmula



10.

379091



en la que

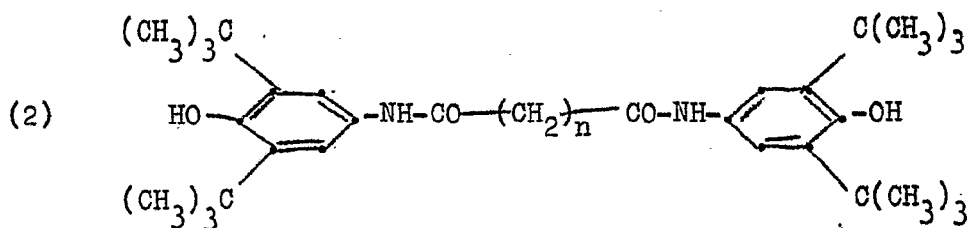
$Y_1$  significa un radical alquílico ramificado de 4 átomos de carbono a lo sumo;

5.  $Z_1$  significa un átomo de hidrógeno o un radical alquílico ramificado de 4 átomos de carbono a lo sumo;

y

$n$  significa un número entero por valor de 1 a 16.

10. De cierto interés práctico son además los compuestos de la fórmula

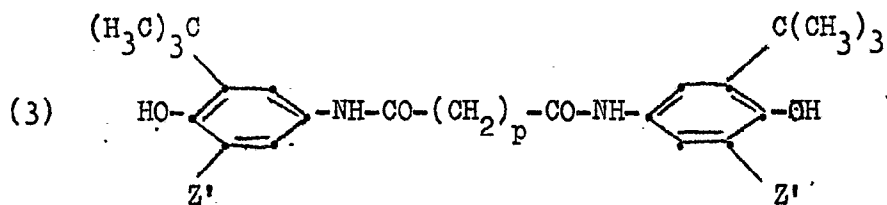


15. en la que

$n$  significa un número entero por valor de 1 a 16.

Compuestos de propiedades especialmente valiosas son los de la fórmula

20.



379091

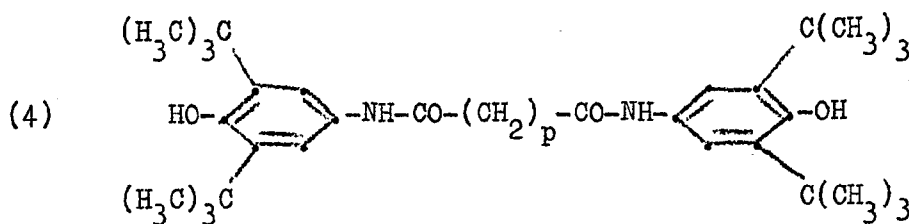


en la que

Z' significa un radical metílico o un radical butílico terciario y

n representa un número entero por valor de 3 a 8.

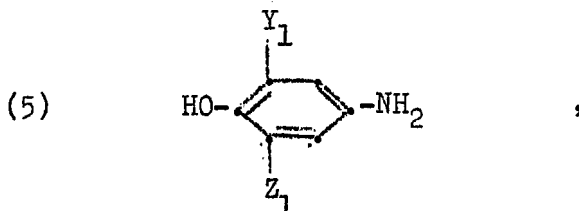
5. Particular interés práctico tienen los compuestos que corresponden a la fórmula



en la que

p representa un número entero por valor de 3 a 8

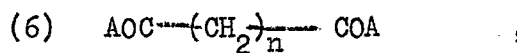
15. Los compuestos de la fórmula (1) pueden prepararse haciendo reaccionar a temperaturas de 20 a 250°C un compuesto de la fórmula



20. en la que

Y<sub>1</sub> y Z<sub>1</sub> tienen el significado ya expuesto, con un compuesto de la fórmula

=4=  
379091



en la que

A significa un grupo de hidroxilo, halógeno o RO;

R significa un radical alquílico inferior;

5.

y

n significa un número entero por valor de 1 a 16, en un disolvente inerte para los participantes de la reacción o en fusión, eventualmente con empleo de un catalizador del desdoblamiento de agua, o bien utilizando un

10.

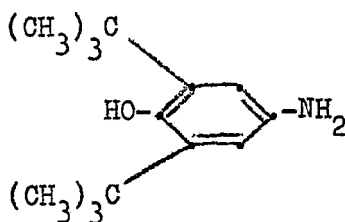
haluro de ácido con empleo de un aceptor de ácido. Se introducen aquí convenientemente cantidades en equivalencia molar; es decir, alrededor de 2 moles de la amina (fórmula 5) por cada mol de ácido (o derivados de ácido) de la fórmula (6).

15.

Los compuestos de la fórmula (2) se obtienen haciendo reaccionar a temperaturas de 20 a 250°C el compuesto de la fórmula

20.

(7)

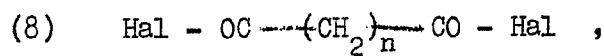


= 5 =

379091



con un haluro de ácido dicarboxílico de la fórmula

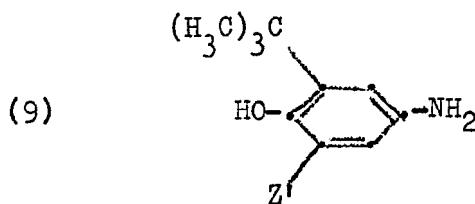


donde

Hal significa un átomo de halógeno y

5. n significa un número entero por valor de 1 a 16, en un disolvente inerte para los participantes de la reacción o en fusión, eventualmente con presencia de un aceptor de ácido.

10. Los compuestos de la fórmula (3) se obtienen haciendo reaccionar de manera completamente análoga, tal como se ha indicado antes, un compuesto de la fórmula



en la que

Z' significa un radical metílico o un radical butílico terciario,

con un haluro de ácido dicarboxílico de la fórmula

20. (10)  $\text{Hal} - \text{OC} - (\text{CH}_2)_p - \text{CO} - \text{Hal} \quad ,$

379091



en la que

Hal significa un átomo de halógeno y

p significa un número entero por valor de 3 a 8.

5. Los compuestos de la fórmula (4) se obtienen de manera correspondiente por reacción de un compuesto de la fórmula (7) con un compuesto de la fórmula (10).

10. Los nuevos compuestos que se han descrito constituyen valiosos antioxidantes, es decir, sirven para la estabilización de los materiales orgánicos frente a la descomposición oxidativa, como por ejemplo las oxidaciones inducidas por la luz o las oxidaciones aceleradas térmicamente. En calidad de materiales que pueden ser protegidos entran en cuenta:

15. homopolimerizados y copolimerizados de compuestos insaturados etilénicamente, como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno, butadieno, isopreno, etileno, propileno, derivados de ácido acrílico y metacrílico (por ejemplo, ésteres alquílicos de ácido acrílico, amidas de ácido acrílico y acrilonitrilo),

20. poliamidas (por ejemplo, a base de epsilon-caprolactama o a base de ácido adípico y una diamina), poliésteres como el poliéster glicólico de ácido tereftálico, cauchos naturales y sintéticos, aceites lubricantes, bencinas, aceites y grasas vegetales y animales, ceras, celulosa

25. y derivados de la celulosa (como los ésteres de celulosa).

379091



Cabe destacar en especial la excelente acción antioxidante de los compuestos definidos antes en las materias sintéticas de polimerizados, particularmente las poli-alfa-olefinas (como el polipropileno).

5. Para la buena acción antioxidante basta por lo general de 0,01 a 5% de los compuestos de este invento respecto al substrato que se ha de proteger. A los materiales que se han de proteger, los antioxidantes pueden incorporarse solos o junto con otros suplementos, como plastificantes, pigmentos,

10. agentes antiactínicos (absorbedores de la radiación ultravioleta), antioxidantes secundarios, aclaradores ópticos y estabilizadores térmicos, con ayuda o no de disolventes.

La buena acción estabilizadora de los nuevos compuestos se manifiesta, por ejemplo, en condiciones de envejecimiento acelerado a temperaturas superiores a 100°C. Sometido a estas condiciones, un polipropileno que contenga un antioxidante no muestra signos de decoloración o fragilización material hasta después de un tiempo muchísimo mayor que en el caso de un polipropileno sin estabilizador.

20. En los ejemplos que siguen, mientras no se advierta otra cosa, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso. Los puntos de fusión de los nuevos compuestos no están corregidos.

= 8 =

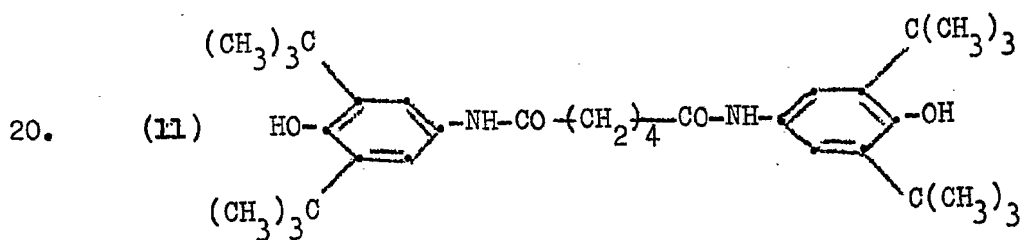
379091



EJEMPLO 1

Se disuelven en 150 partes de cloruro de metileno 11,05 partes de 2,6-di-tercibutil-4-amino-fenol (preparado a partir de 11,75 partes de 2,5-di-tercibutil-4-nitroso-fenol por reducción con hidrosulfito sódico en solución alcalina). Se añaden luego 4 partes de piridina, como aceptor de ácido, se instilan en la solución, de color rojo oscuro, 4,6 partes de cloruro de ácido adípico, disueltas en 100 partes de cloruro de metileno, y se agita durante una hora a temperatura de reflujo (40°C) la mezcla reaccional obtenida.

Para la elaboración final, se vierte en hielo la solución reaccional, de la que se ha segregado clorhidrato de piridina, y a continuación se separa el disolvente por destilación con vapor de agua. El rendimiento bruto un producto de la fórmula



379091

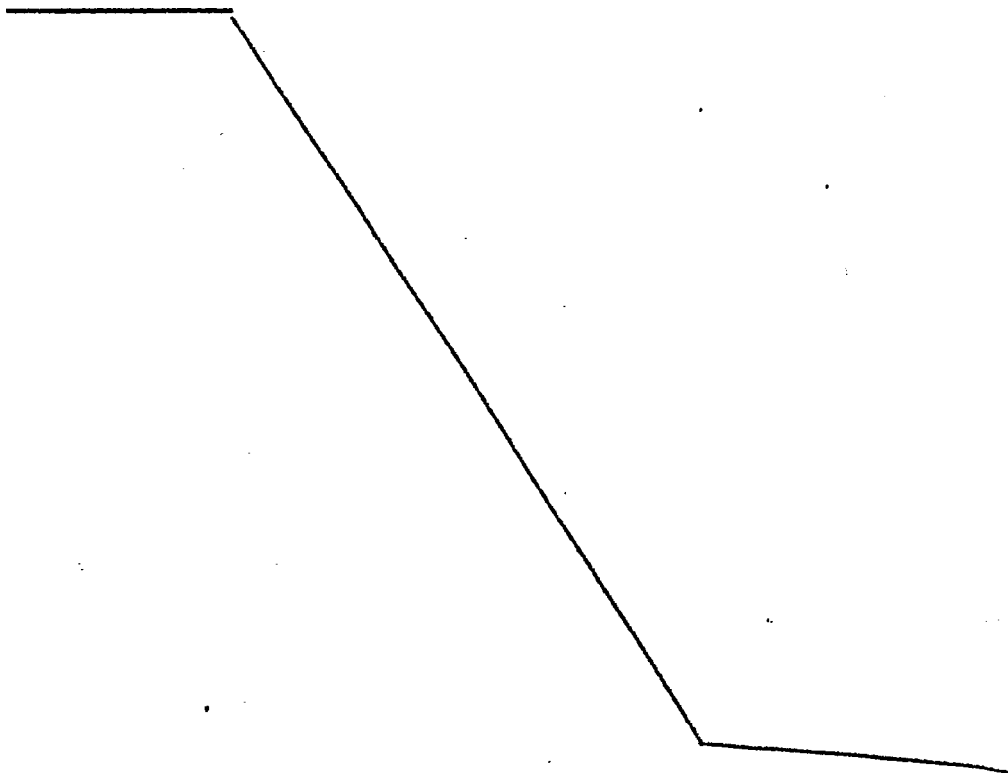


resultante de la destilación con vapor de agua, es de 13,2 partes.

Después de recristalización por dos veces en metiletilcetona-ciclohexano, los datos analíticos son:

5.           Punto de fusión:                   280,5 a 281°C  
          Microanálisis: calculado       C 73,87 H 9,48 N 5,07,  
  hallado:                   C 73,64 H 9,31 N 4,94.

De manera análoga se preparan:



379091



Compuesto No	Antioxidante	Punto de fusión en °C	Análisis: Calculado Hallado
12		254-255	C 72,90 H 9,08 N 5,49 C 72,78 H 9,08 N 5,59
13		314-315	C 73,24 H 9,22 N 5,34 C 73,01 H 9,19 N 5,16
14		251-253	C 73,56 H 9,35 N 5,20 C 73,61 H 9,36 N 5,23
15		199-200	C 70,78 H 9,57 N 9,17 C 70,75 H 9,87 N 8,88



Com- pues- to N <sup>o</sup>	Antioxidante	Punto de fusión	Análisis: Calculado Hallado
16		245,5-247	C 74,95    H 9,93    N 4,60 C 75,15    H 9,99    N 4,51
17		218-219	C 75,42    H 10,13    N 4,40 C 75,56    H 10,05    N 4,64
18		187-188	C 76,25    H 10,47    N 4,04 C 76,27    H 10,48    N 4,17

379001



Compuesto No	Antioxidante	Punto de fusión	Análisis: Calculado Hallado
19		189 - 190	C 73,24 H 9,22 N 5,34 C 72,96 H 9,06 N 5,34
20		209 - 210	C 72,54 H 8,93 N 5,64 C 72,39 H 9,01 N 5,79
21		190 - 191	C 73,87 H 9,48 N 5,07 C 74,06 H 9,38 N 4,84

379091

EJEMPLO 2

- Se elabora un velo con una mezcla de 100 partes de polipropileno no estabilizado (Profax 6501, de la Hercules Powder) y 0,2 partes de un compuesto de la tabla que sigue, en una calandria y a 170°C, y a continuación se comprime el velo a 230°C y con presión de 40 kg/cm<sup>2</sup>, para formar una placa de 1 mm de espesor. Las placas así obtenidas se someten a 140°C (aire, presión normal) a un envejecimiento acelerado con oxígeno. El tiempo que transcurre hasta la aparición de las primeras grietas perceptibles a simple vista constituye una medida de la acción antioxidante del compuesto añadido.

Tabla I

15.	Compuesto añadido	Tiempo en horas hasta la formación de grietas, a 140°C
	sin aditamento	5
	<u>A. Antioxidantes corrientes en el comercio</u> 2,6-di-tercibutil-4-metilfenol	25
20.	metilen-bis-(3-metil-4-hidroxi-5-tercibutilbenceno)	28
	tio-bis-(2-metil-4-hidroxi-5-tercibutilbenceno)	100
	2,4-(3',5'-di-tercibutil-4-hidroxifenilamino-6-octilmercapto-1,3,5-triacina	260

379091



Tabla II

Compuestos según este invento

Compuesto Nº	Compuesto añadido	Tiempo en horas hasta la formación de grietas, a 140°C
13	$\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_3\text{C} \\   \\ \text{HO} - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{NH} - \text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CO} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{OH} \\   \\ \text{(CH}_3\text{)}_3\text{C} \end{array}$	500
14	$\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_3\text{C} \\   \\ \text{HO} - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{NH} - \text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{CO} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{OH} \\   \\ \text{(CH}_3\text{)}_3\text{C} \end{array}$	850
15	$\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_3\text{C} \\   \\ \text{HO} - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{NH} - \text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{OH} \\   \\ \text{(CH}_3\text{)}_3\text{C} \end{array}$	1060
16	$\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_3\text{C} \\   \\ \text{HO} - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{NH} - \text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CO} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{OH} \\   \\ \text{(CH}_3\text{)}_3\text{C} \end{array}$	1070



379091

EJEMPLO 3

- En una calandria de dos rodillos se mixtura homogéneamente a 70°C, durante 30 minutos, una mezcla de 100 partes de caucho de isopreno, 5 partes de óxido de zinc, 10 partes de dióxido de titanio, 75 partes de sulfato de bario, 1 parte de ácido esteárico, 1,5 partes de 2-mercapto-benzotiazol, 2 partes de azufre y 1 parte de antioxidante según la tabla que sigue y a continuación se forman en una prensa, por vulcanización durante 20 minutos a 140°C, placas de 1 mm de espesor. De ellas se recortan probetas en forma de palanquetas de gimnasia, de 8 cm de longitud y 1 cm de anchura, que luego se envejecen en una estufa a 100°C durante 50 horas. Por medición de la carga de rotura y el alargamiento en la rotura, antes y después del envejecimiento, puede reconocerse la merma de la resistencia mecánica y respectivamente la acción antioxidante de los compuestos incorporados.

- Los resultados están compendiados en la tabla III. Las cifras son en todos los casos el valor medio de 10 muestras cada vez. (Mediciones efectuadas en todos los casos según la norma DIN-DVM 3504, por medio del instrumento llamado Instron Tensile Tester).

- En la tabla III significan:
- L = carga de rotura en  $\text{kp/mm}^2$
- D = alargamiento en la rotura en %

= 16 =

379091



TABLA III

	Antioxidante de la fórmula	Resistencia mecánica	Envejecimiento en la estufa a 100°C, en horas		Merma, en %
			0	50	
5.	sin aditamento	L	1,28	0,18	86
		D	1020	589	43
10.	(16)	L	1,05	0,22	79
		D	963	694	28
15.	2,6-di-tercibutil-4-metilfenol	L	1,12	0,49	59
		D	1033	853	17
15.	2,6-di-tercibutil-4-metilfenol	L	0,88	0,14	84
		D	952	638	33

379091



EJEMPLO 4

- Se mezclan en seco cada vez 0,2 partes de antioxidante según la tabla que sigue con 100 partes de granulado de polietileno y a continuación se elabora en una calandria de dos rodillos, a 140° C y en el curso de tres minutos, un velo homogéneo. Luego se comprime éste en una prensa a 150°C, durante 5 minutos, para formar una hoja de 1 mm de espesor. De ella se recortan para ensayos de desgarramiento probetas en forma de palanquetas de gimnasia de 8 cm de longitud y 1 cm de anchura, las cuales se envejecen luego en una estufa a 85° C durante 100 horas. Por medición de la carga de rotura del alargamiento en la rotura antes y después del envejecimiento puede reconocerse la merma de la resistencia mecánica y respectivamente la acción antioxidante de los compuestos incorporados.
5. Los resultados están compendiados en la tabla IV. Las cifras indicadas son siempre el valor medio de 10 muestras cada vez. (Mediciones efectuadas siempre según la norma DIN-DVM 3504 por medio del instrumento llamado Instron Tensile Tester).
10. En la tabla IV significan:  
L = carga de rotura en  $\text{kp/mm}^2$   
D = alargamiento en la rotura en %
- 15.
- 20.



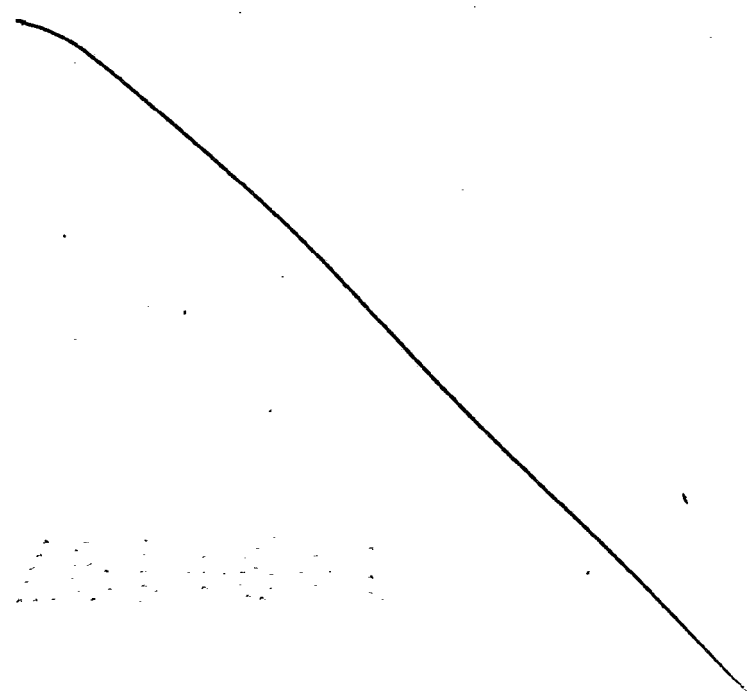
379091 = 18 =

379091



TABLA IV

	Antioxidante de la fórmula	Resistencia mecánica	Envejecimiento en la estufa a 100°C, en horas		Merma en %
			0	50	
5.	sin aditamento	L D	1,37 414	1,25 352	9 15
10.	(16)	L D	1,36 394	1,25 376	8 5
	(19)	L D	1,30 408	1,33 403	- 1
15.	2,6-di-tercibutil-4-metilfenol	L D	1,44 439	1,18 369	16 15

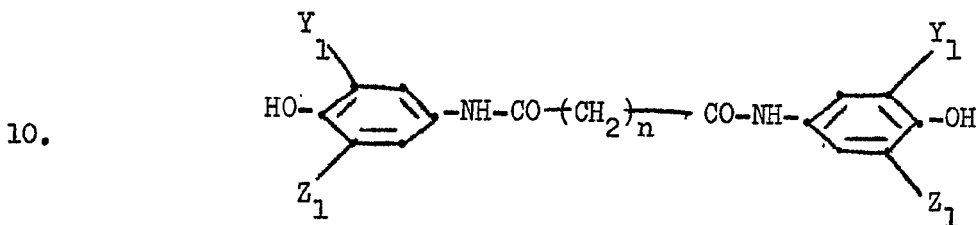


379091  
N O T A



Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las solicitudes de patentes suizas núms. 6447/69 del 28.4.69 y 4.200/70 del 19.3.70.

- 5. 1. Procedimiento para la preparación de carbonamidas de la fórmula

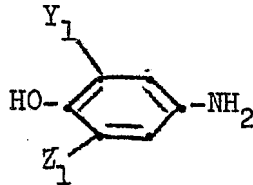


en la que

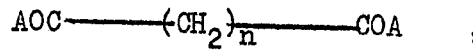
- 15. Y<sub>1</sub> significa un radical alquílico ramificado, de 4 átomos de carbono a lo sumo;
- Z<sub>1</sub> significa un átomo de hidrógeno o un radical alquílico ramificado, de 4 átomos de carbono a lo sumo;
- y
- 20. n significa un número entero por valor de 1 a 16, caracterizado por hacerse reaccionar a temperaturas de 20 a 250° C un compuesto de la fórmula

03-10-70

379091



5. en la que  
 Y<sub>1</sub> y Z<sub>1</sub> tienen el significado que ya se ha expuesto,  
 con un compuesto de la fórmula

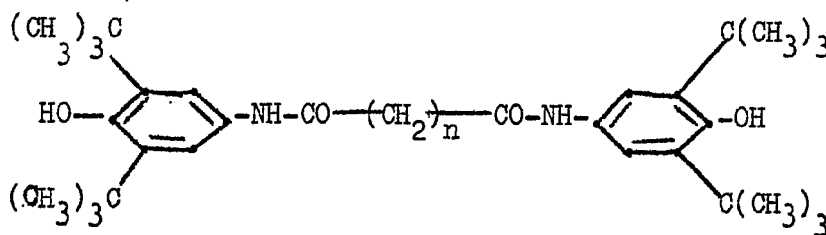


en la que

10. A significa un grupo de hidroxilo, halógeno o RO;  
 R significa un radical alquílico inferior;  
 y  
 n significa un número entero por valor de 1 a 16,  
 15. en un disolvente inerte para los partícipes de la reacción o en la fusión, eventualmente con empleo de un catalizador del desdoblamiento del agua o, cuando se usa un haluro de ácido, en presencia de un aceptor de ácido.

2. Procedimiento según la reivindicación 1,  
 20. para la preparación de compuestos de la fórmula

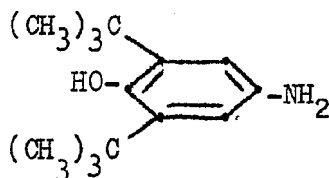
379091



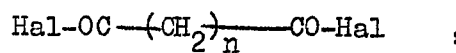
5. en la que

$n$  significa un número entero por valor de 1 a 16, caracterizado por hacerse reaccionar a temperaturas de 20 a 250°C el compuesto de la fórmula

10.



con un haluro de ácido dicarboxílico de la fórmula



15. en la que

Hal significa un átomo de halógeno

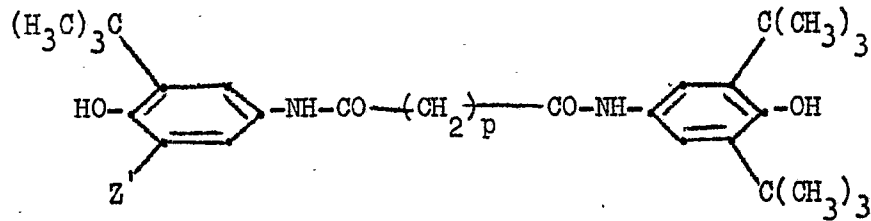
y

$n$  significa un número entero por valor de 1 a 16, en un disolvente inerte para los partícipes de la reacción

20. o en la fusión, y en presencia de un aceptor de ácido.

3. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes para la preparación de compuestos de la fórmula

379091



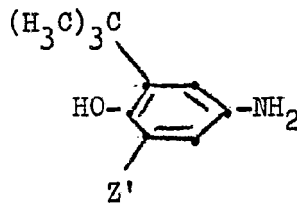
5. en la que

Z' significa un radical metílico o butílico terciario

y

p significa un número entero por valor de 3 a 8,

10. caracterizado por hacerse reaccionar a temperaturas de 20 a 250°C un compuesto de la fórmula

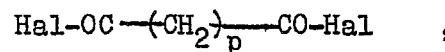


15.

en la que

Z' tiene el significado que ya se ha expuesto, con un haluro de ácido dicarboxílico de la fórmula

20.



379091



en la que

Hal significa un átomo de halógeno

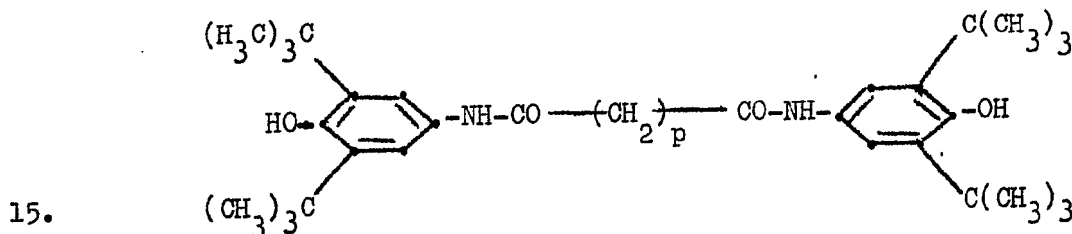
y

p significa un número entero por valor de 3 a 8,

- 5. en un disolvente inerte para los partícipes de la reacción o en la fusión, eventualmente con empleo de una catalizador del desdoblamiento del agua o, cuando se usa un haluro de ácido, en presencia de un aceptor de ácido.

4. Procedimiento según la reivindicación 3,

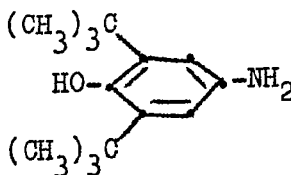
- 10. para la preparación de compuestos de la fórmula



en la que

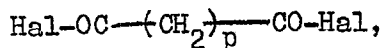
p significa un número entero por valor de 3 a 8, caracterizado por hacerse reaccionar a temperaturas de 20 a 250°C el compuesto de la fórmula

- 20.



con un compuesto de la fórmula

379091



en la que

Hal significa un átomo de halógeno

y

5. p significa un número entero por valor de 3 a 8, en un disolvente inerte para los partícipes de la reacción o en la fusión, eventualmente con empleo de un catalizador del desdoblamiento del agua o, cuando se usa un haluro de ácido, en presencia de un aceptor de ácido.

10. 5. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes para la protección de los materiales orgánicos pasibles de deterioro o destrucción por influencia oxidante, caracterizado por incorporarse con distribución uniforme al material que se haya de proteger compuestos como los definidos en una de las reivindicaciones 1 a 4.

15. 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por incorporarse con distribución uniforme a materias sintéticas de polimerizado un compuesto, a lo menos, de los definidos en una de las reivindicaciones 1 a 4, en cantidad de 0,01 a 5% en peso aproximadamente.

20. 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por incorporarse a materias sintéticas de poli-alfa-olefina (en particular, propileno) compuestos como los definidos en la reivindicación 4.

379091



8. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por emplearse uno de los compuestos definidos en una de las reivindicaciones 1 a 4 en combinación con antioxidantes secundarios, estabilizadores para el calor y/o absorbedores de radiación ultravioleta.

9. Procedimiento para la preparación de carbonámidas.

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

Madrid, a 27 de Abril de 1970 .

p.a.

JAIME ISERN

~~P. P.~~

Firmado: ~~ROQUE SANTI BARRERA~~