



1972

400104

PATENTE
DE
INVENCION

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C 08
SUBCLASE K

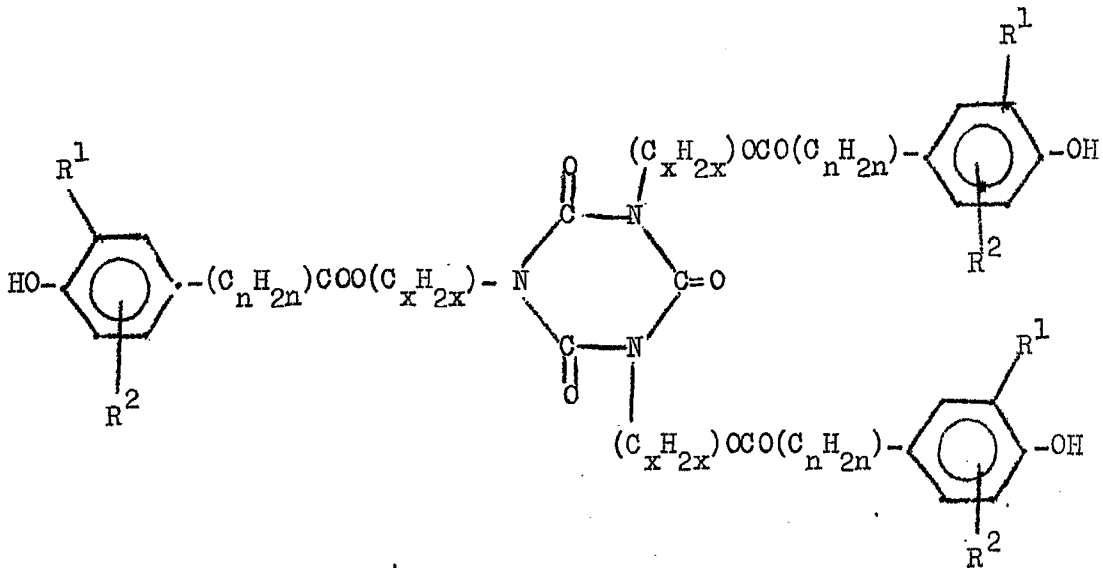
por "UN PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR MATERIAL ORGANICO",
a favor de la firma suiza CIBA GEIGY AG, residente en BASI-
LEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención aquí descrita pertenece a una cla-
se de triésteres orgánicos que pueden representarse esque-
máticamente por la fórmula estructural

5.



10.

I

400104



- En los compuestos representados por la fórmula I, cada R^1 y R^2 es un grupo de alquilo, igual o diferente, de 1 a 4 carbonos, es decir, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, secubutilo o tercibutilo o R^2 es asimismo hidrógeno.
5. De preferencia R^2 está en la posición orto al grupo de hidroxilo. El símbolo n es 1 ó 2, de preferencia 2, abarcando así los ésteres de ácido fenilacético y de ácido fenilpropiónico apropiadamente substituidos de tris (hidroxialquil)isocianurato. El símbolo x es un número entero de 1 a 6, de preferencia 2.
- 10.

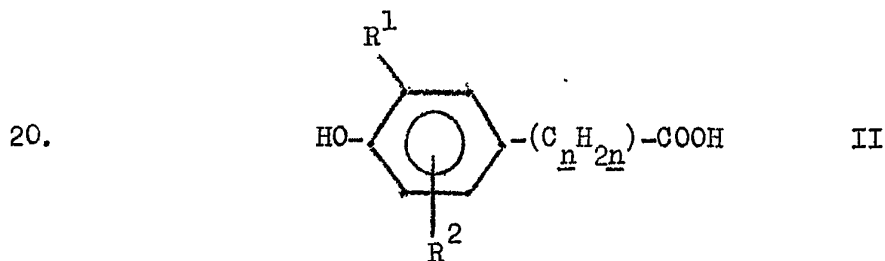
- Estos compuestos son estabilizadores de materiales orgánicos, que de otra forma son objeto de deterioro termooxidativo y/o actínico. Así, a través de la incorporación en varios substratos de más o menos 0,005 a aproximadamente 5% (en peso) de uno o más de estos compuestos, ya sea solos o en combinación con otros estabilizadores, tal como tiodipropionato dilaurílico, tiodipropionato disterarílico, absorbedores de luz ultravioleta, etc., se observa un incremento significativo en la estabilidad del substrato. Tales substratos incluyen sustancias poliméricas, organico-sintéticas, tal como resinas vinílicas, formadas a partir de la polimerización de haluros vinílicos o a partir de la copolimerización de haluros vinílicos con compuestos polimerizables insaturados, por ejemplo ésteres vinílicos, hidrocarburos alfa,beta-insaturados, tal como butadienos y estirenos; poliolefinas, tal como polietileno, polipropileno, polibutileno y poliisopreno, incluyendo copolímeros de olefinas con otros comonomeros insaturados etilénicamente; poliuretanos y poliamidas, tal como adipamida de polihexametileno y policaprolactama; poliésteres, tal como tereftalatos de polietileno; policarbonatos; poliacetales; poliestirenos, óxido de polietileno; copolímeros de los precedentes tal como los de poliestireno de im-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

1400104



- pacto elevado, que contienen copolímeros de butadieno y estireno y los formados por la copolimerización de acrilonitrilo, butadieno y/o estireno. Otros materiales que son estabilizados por estos triésteres, incluyen aceite lubricante del tipo ester alifático, tal como di(2-etilhexil)-acelato y tetracaprolato de pentaeritritol; aceites y grasas derivados de animales y vegetales; tal como aceite de linaza, grasa animal, sebo, lardo, aceite de cacahuete, aceite de hígado de bacalao, aceite de ricino, aceite de palma, aceite de maíz y aceite de semillas de algodón; y materiales de hidrocarburos, tal como gasolina, aceite mineral, fuel-oil, aceite secante, lubricantes para cuchillas, ceras, resinas y ácidos grasos, tal como jabones.

- Estos triésteres pueden prepararse a través de la esterificación de tris(hidroalquil)isocianurato con un derivado de ácido dialquil-4-hidroxifenil-carboxílico de la fórmula



- donde R^1 , R^2 y n son como se ha definido previamente. Este derivado puede ser ya sea el ácido libre, un haluro de ácido del mismo tal como el cloruro de ácido o el bromuro de ácido, o un anhídrido de ácido del mismo. Cuando se emplea el ácido libre, la esterificación se realiza de preferencia en un disolvente orgánico inerte, no acuoso, en presencia de un catalizador ácido. Un disolvente orgánico inerte no acuoso, se emplea asimismo de preferencia cuando se utiliza el haluro o el anhídrido de ácido, junto con

400104

24



un aceptor de ácido, tal como trietilamina o dimetilalanilina.

- Otras esterificaciones técnicas, tal como la transesterificación con un éster alquílico de los derivados de la fórmula II, o la utilización de una sal de metal alcalino de estos derivados con un tris(haloalquil)isocianurato puede asimismo emplearse en forma de por sí conocida. Así, por ejemplo, el éster metílico del ácido representado por la fórmula II y el tris(hidroalquil)isocianurato se calientan en presencia de un catalizador, tal como metóxido de sodio u óxido de dibutylestano con eliminación del metanol así formado.

- Alternativamente se puede hacer reaccionar un tris (metal alcalino)cianurato o isocianurato con un éster haloalquílico del derivado de la fórmula II, análogamente al procedimiento descrito en la patente estadounidense número 3.249.607 de Taub et al.

- El producto obtenido de acuerdo con estos procedimientos se puede purificar al grado deseado a través de técnicas convencionales, tal como recristalización o cromatografía.

Los ejemplos siguientes servirán para ilustrar ulteriormente la naturaleza de la presente invención. Aquí las partes son partes en peso.

- Ejemplo 1
Tris[2-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propioniloxi]etil]-isocianurato.

- Una mezcla de 48,3 g (0,165 moles) de 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)propionato de metilo, 13,6 g (0,05 moles) de tris-(2-hidroxi)etil]isocianurato y 1,87 g (0,0075 moles) de óxido de butylestano se calienta primero a 135-140°C bajo nitrógeno por 4 horas, y luego a 130°C/0,1 -0,2

400104



Feb. 1972

- mm por 3 horas. La mezcla reaccional enfriada se disuelve luego en 100 cc de benceno seco, se filtra a través de 600 g de alúmina, y se lava con aproximadamente 1 litro de benceno. El filtrado y las lavazas combinados se evaporan bajo vacío y el producto (48,3 g) se purifica ulteriormente a través de varias recristalizaciones en heptano. El tris [2-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)propioniloxi]etil]isocianato funde en la zona de 101-106°C. Un análisis típico es como sigue:

10. Calculado para $C_{60}H_{87}O_3N_3$. C 69.14 H 8.41 N 4.07
Hallado: 69.42 8.81 3.96

15. En una forma similar, utilizando 46 g de 3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilacetato de metilo en el procedimiento anterior en lugar de la cantidad designada de 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)propionato de metilo, se obtiene el tris[2-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilacetoxi)etil]isocianurato.

Ejemplo 2

20. Tris[2-[3-(3-metil-4-hidroxi-5-tercibutilfenil)propioniloxi]etil]isocianurato.

25. Siguiendo el procedimiento del ejemplo 1, se hicieron reaccionar 43,7 g de 3-(3'-metil-5'-tercibutil-4'-hidroxifenil)propionato de etilo, 13,6 g de tris(2-hidroxi)etil]isocianurato y 1,87 g de óxido de dibutilestano. Se obtuvieron 45 g del producto que se purificó al pasar una solución bencénica del producto a través de alúmina. El material purificado fue un cristal que fundió en torno a 70°C

- Calculado para $C_{51}H_{69}N_3$: N, 4.59
Hallado: N, 4.71

30. Ejemplo 3

Tris[2-[3-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propioniloxi]etil]isocianurato

= 6 =

400104

24



- Una mezcla de 20,3 g de ácido 3-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propiónico, 8,36 g de tris(2-hidroxi-etil)isocianurato, 1,72 g de monohidrato de ácido toluensulfónico y 150 cc de tolueno se calentó por 4 horas a reflujo con agitación continua. Luego se enfrió la mezcla reaccional, se lavó con agua, carbonato sódico al 6% y de nuevo con agua hasta la neutralidad. La solución se secó sobre un tamiz molecular, seguido por eliminación del disolvente bajo vacío. El residuo era un producto substancialmente puro que pesó 25,1 g. Tras secado a 100°C y 0,1 mm, se obtuvo el análisis siguiente:
- 5.
- 10.

Calculado para $C_{42}H_{51}N_3O_{12}$: C 63.87; H 6.51; N 5.32;
Hallado 63.81 6.40 5.10

- Cuando se repite el procedimiento anterior, empleando ácido 3-(3,6-di-tercibutil-4-hidroxifenil)propiónico como el reactivo ácido, se obtiene el producto tris[2-[3-(3,6-di-tercibutil-4-hidroxifenil)propioniloxi]etil]isocianurato.
- 15.

Ejemplo 4

- Tris[2-[3-(3-metil-4-hidroxifenil)propioniloxi]etil]-isocianurato.
- 20.

- Siguiendo el procedimiento del ejemplo 3, se hicieron reaccionar 18,9 g de ácido 3-(3-metil-4-hidroxifenil)propiónico, 8,36 g de tris(2-hidroxi-etil)-isocianurato, 1,90 g de monohidrato de ácido toluensulfónico y 150 cc de tolueno, dando 22,2 g del producto. Tras secado a 125°C/0,2 mm, se obtuvo el análisis siguiente:
- 25.

Calculado para $C_{39}H_{45}N_3O_{12}$: C 62.64; H 6.07; N 5.62
Hallado: 62.49 6.05 5.58

- Ejemplo 5
- 30.

Tris[6-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)propioniloxi]hexil]-isocianurato.

400104



- Una mezcla de 19,4 g de cianurato trisódico, 536,1 g de acetato de 6-cloro-1-hexanol y 600 g de dimetilacetamida se calienta por unas 20 horas a 125°C aproximadamente. Luego la mezcla reaccional se enfría a 50°C y se filtra.
5. Tras la purificación se obtiene el tris(2-acetoxihexil)isocianurato.

- El intermediario preparado anteriormente se hidroliza mediante hidróxido sódico en metanol acuoso para dar tris(6-hidroxihexil)-isocianurato. Este producto se hace reaccionar luego con ácido 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)propiónico de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 3 dando el producto del título anterior.
- 10.

Calculado para $C_{72}H_{111}N_3O_2$: C, 71.45; H, 9.26; N, 3.47
Hallado: 71.59; 9.52; 3.30

15. Ejemplo 6

Tris { [3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propioniloxi]-metil } isocianurato.

- Un mol de tris(hidroximetil)isocianurato se hace reaccionar con 3 moles de cloruro de 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionilo en benceno, en presencia de 3 moles de piridina seca. Luego se filtra la mezcla reaccional y el disolvente se elimina bajo presión reducida para proporcionar el producto del título anterior.
- 20.

- La preparación de tris(hidroximetil)isocianurato se expone en Pazenko et. al., Ukr, Khim. Zh. Vol. 30(2), 195-8 (1964), Chem. Abst. 61, 1866 d (1964).
- 25.

Ejemplo 7

Tris { 2-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propioniloxi]-propil } isocianurato.

- Una mezcla de 19,4 g de cianurato trisódico, 39,1 g de acetato de 1-cloro-2-propanol y 600 g de dimetilacetamida se hace reaccionar de acuerdo con el procedimiento del
- 30.

400104



247

- ejemplo 5. El producto intermediario obtenido es el tris(2-hidroxi-propil)isocianurato. Este material se hace reaccionar con cloruro de 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)propionilo de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 6, proporcionando el tris { 2-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)propionilo]propil } isocianurato.

Ejemplo 8

Estabilización de polipropileno (pequeñas láminas prensadas).

10. 100 partes de polipropileno (índice de fusión 3,2 g/10 minutos, 230°C/2160 g) se mezclan muy a fondo por 10 minutos en un vibrador con 0,2 partes de trishidroxi-etil-isocianurato-tri-[3, -(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)]-propionato (formulación A), ó 0,1 parte de tris-hidroxi-etil-isocianurato-tri-[3, -(3,5-tercibutil-4-hidroxi-fenil)]-propionato y 0,3 partes de tiodipropionato de dilaurilo (formulación B). Las mezclas resultantes se amasan por 10 minutos a 200°C en un plastógrafo de Brabender y la composición así obtenida se prensa subsiguientemente a 260°C en una prensa con platinas flotantes para formar láminas de 1 milímetro de espesor de las cuales se cortan tiras de 1 centímetro de ancho y 17 centímetros de longitud.

25. La prueba de la eficiencia de los aditivos incorporados en las tiras de ensayo se realiza en un horno de tiro forzado a 135°C y 149°C, utilizándose como comparación una tira que no contiene aditivos. Se utilizan para este propósito tres tiras de ensayo de cada formulación. La descomposición fácilmente visible de la tira de ensayo se define como el punto final. Los resultados se indican en días.

Formulación	días hasta el inicio de la descomposición	
	149°C	135°C
sin aditivo	1/2	1
A	63	183
B	58	183

400104



L.D. 1311

Ejemplo 9Estabilización de polipropileno (virutas de 25 micras)

- Utilizando un micrótopo se cortan virutas que tienen un grosor de 25 micras a partir de las láminas de ensayo de 1 milímetro de espesor descritas en el ejemplo 8. Estas virutas se sujetan entre rejillas de acero inoxidable y los soportes de ensayo así obtenidos se afestonan en un horno de tiro forzado y envejecen a 135°C y 147°C. El punto final se define como el punto después del cual el polipropileno descompuesto gotea en forma de polvo sangrando poco a poco las rejillas (control de 1 a 2 veces diariamente). Los resultados se dan en horas.

15. formulación	horas hasta el inicio de la descomposición	
	147°C	135°C
sin aditivo	10	20
A	670	1400
B	500	1100

20. Ejemplo 10

Las láminas de ensayo descritas en el ejemplo 8 se ensayan con respecto a la estabilidad de color en la forma siguiente:

- a) después de la incorporación
25. b) después de 500 horas de exposición en un dispositivo xenotest (Messrs. Hanau)
- c) después de una semana de tratamiento con agua hirviendo.

- Para la evaluación se utilizó una escala empírica de color, indicando 5 calidad de color, 4 una ligera decoloración, apenas perceptible, 3, 2 y 1, una decoloración sucesivamente más marcada.
- 30.



400104

Formulación	evaluación de color de acuerdo con la escala 1-5		
	a) después de la incorporación	b) después de la exposición	c) agua hirviente - una semana
5. sin aditivo	5	5	4
A	4-5	5	3
B	5	5	4-5

= . =

REIVINDICACIONES

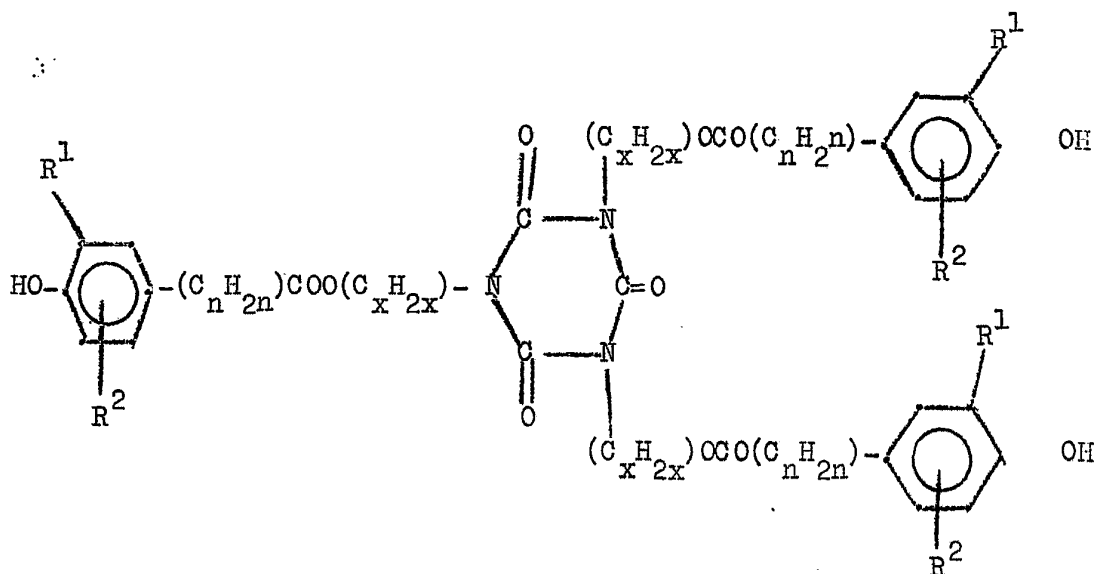
10.

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente U.S.A. serial nº 118.967 del 25-2-71.

15.

1.- Un procedimiento para estabilizar material orgánico, susceptible normalmente de deterioro, caracterizado por incorporar en él una cantidad estabilizante de un compuesto de la fórmula

20.



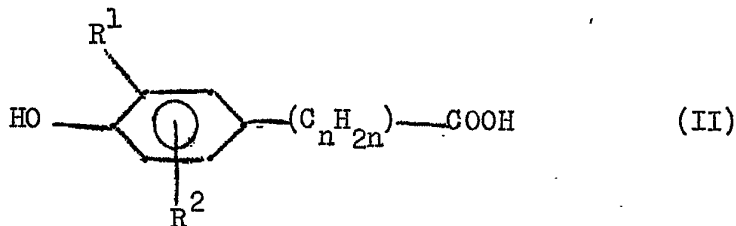
25.



400104

5. donde cada R^1 y R^2 es independientemente un grupo de alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, o R^2 es asimismo hidrógeno, n tiene un valor de 1 ó 2, y x tiene un valor de 1 a 6, obtenido haciendo reaccionar un tris(hidroxi)alquil)isocianurato, en el que el alquilo tiene de 1 a 6 átomos de carbono con un ácido de la fórmula II

10.



15.

donde cada R^1 y R^2 es independientemente un grupo de alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o R^2 es asimismo hidrógeno, n tiene un valor de 1 ó 2 y x tiene un valor de 1 a 6, o con un haluro de ácido o un anhídrido de ácido del ácido de la fórmula II.

20.

2.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, en que el compuesto estabilizante tiene la fórmula definida en la reivindicación 1, donde cada R^1 y R^2 es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y R^2 está en la posición orto al grupo de hidroxilo, n es 2 y x es 2.

25.

3.- Un procedimiento para estabilizar material orgánico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 11 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 24 de Febrero de 1972

p.a.

JAIMESERN

Firmado: JOSE F. NIELO

mpc.