

CASE 3-7765=



407120

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SALES DE MANGA-
NESO (II) DE SEMIESTERES DE ACIDO FOSFONICO", a favor de
la firma CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =
MEMORIA DESCRIPTIVA

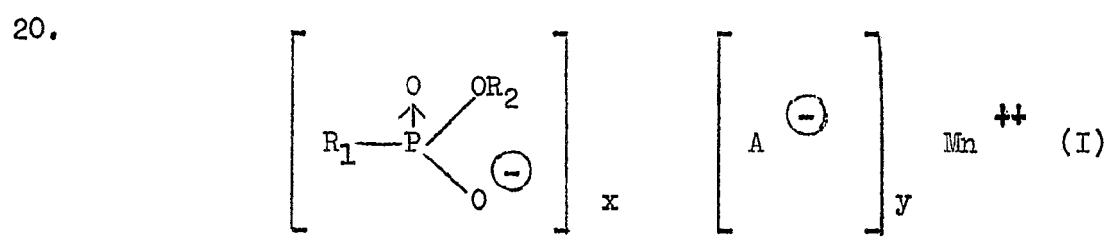
Objeto de este invento son nuevas sales de
manganeso (II) de semiésteres de ácido fosfónico, su
preparación, su empleo para la protección de poliamidas
y asimismo, en concepto de artículo industrial, el ma-
5. terial orgánico protegido mediante ellas del influjo
nocivo de la luz.

Conocida es la utilización de las sales
de manganeso como estabilizadores actínicos para las
poliamidas, en particular para poliamidas mateadas
10. con dióxido de titanio. Se trata en tal caso de sales
del catión del manganeso divalente con aniones de á-
cidos orgánicos; por ejemplo, acetato, oxalato, lac-



- tato y benzoato. Se las añade al material de soporte junto con ácidos del fósforo, ya sea en forma de las respectivas sales sódicas, ya sea en forma de ácidos libres o de sus ésteres, como hexametáfosfato sódico,
5. ácido fosforoso, ácido fenilfosfónico o sus ésteres, antes de la polimerización o policondensación, durante ella o después de ella. Pero estas mezclas estabilizantes de la acción de la luz presentan el inconveniente de ser arrastradas parcialmente en el lavado con medios acuosos, lo cual se manifiesta, sobre todo después de la tinción de estructuras poliméricas tenues (por ejemplo, fibras) en baños acuosos, por un decaimiento de la acción protectora frente a la luz. El mismo inconveniente muestran también las fibras de poliamida estabilizadas solamente con sales de manganeso exentas de fósforo de ácidos orgánicos, como el acetato de manganeso.
- 10.
- 15.


Ahora se ha descubierto sorprendentemente que los nuevos compuestos de la fórmula I



25. en la que
- R_1 significa alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, ciclohexilo, arilo con 6 a 10 átomos de carbono, insustituído o sustituido



por 1 ó 2 grupos de metilo, o aralquilo con 7 a 11 átomos de carbono;

A  significa el anión de un ácido carboxílico alifítico con 1 a 18 átomos de carbono o de un ácido carboxílico aromático con 7 a 11 átomos de carbono o el anión de cloro, de bromo o de yodo;

5.

\underline{x} significa 1 ó 2;
 \underline{y} significa 0 ó 1;

10. $x + y$ es igual a 2;

y
 R_2 significa alquilo con 1 a 18 átomos de carbono,

15. constituyen muy buenos estabilizadores actínicos para las poliamidas.

Los compuestos de este invento muestran como estabilizadores actínicos una acción claramente mejor que la de las sales de manganeso conocidas antes o sus mezclas con compuestos de fósforo y tienen además la ventaja, técnicamente deseada, de un arrastre mucho menor en el lavado de la poliamida con medios acuosos, Comparadas con otros agentes antiactínicos ya conocidos para las poliamidas, de la serie de las sales y los complejos de semiésteres de ácido hidroxibencilfosfónico con diversos otros iones metálicos, manifiestan acción antiactínica mucho mejor y propiedades de color mucho más favorables.

25. En la fórmula I, R_1 y R_2 significan, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, butilo,



pentilo, hexilo, octilo, iso-octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo u octadecilo.

Se prefiere para R_1 alquilo con 1 a 12, y muy especialmente con 2 a 12 y con 3 a 12 átomos de carbono.

5.

Para R_2 se prefiere alquilo con 2 a 18 átomos de carbono, como metilo, etilo, propilo, butilo u octilo. Se prefieren especialmente metilo, etilo o butilo.

10.

Ariilo, en la fórmula I, significa por ejemplo fenilo o naftilo; y aralquilo puede tener el significado de bencilo, 2-feniletilo o naftilmetilo.

El anión A^- , en la fórmula I, puede ser el de un ácido carboxílico alifático con 1 a 18 átomos de carbono; por ejemplo, el anión del ácido fórmico, del ácido acético, del ácido propiónico, del ácido butírico, del ácido 2-etil-hexánico, del ácido laúrico o del ácido esteárico.

15.

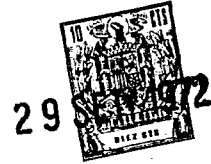
Pero el anión A^- puede ser también el de un ácido carboxílico aromático de 7 a 11 átomos de carbono; por ejemplo, el anión del ácido benzoico, de un ácido toluílico, del ácido fenilacético o del ácido butilbenzoico.

20.

Se prefieren en concepto de A^- los aniones de ácidos carboxílicos alifáticos con 2 a 8 átomos de carbono (por ejemplo, el ión acetato) a los aniones de ácidos carboxílicos aromáticos con 7 ó 8 átomos de carbono (por ejemplo, el ión benzoato).

25.

En calidad de materiales de soporte entran



en cuenta para los nuevos compuestos las poliamidas y copoliamidas que se obtienen mediante polimerización de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o las respectivas lactamas. Los

5. substratos pueden hallarse en forma de hilos, cerdas, hojas, artículos de fundición inyectada, etc.

Los compuestos de la fórmula I se añaden a los materiales de soporte en cantidad que, referida al material de soporte, corresponde a 1,0 ppm hasta

10. 500 ppm. Se prefieren las adiciones de manganeso de 10 a 200 ppm, y especialmente de 10 a 70 ppm, respecto al material de soporte.

La incorporación de los nuevos compuestos a las poliamidas puede efectuarse antes de la policondensación, durante ella o después de ella, eventualmente junto con otros aditivos. Como tales entran en consideración:

15.

- modificaciones del rutilo y la anatasa en concentraciones de 0,01 a 3,0 %, pero también
- 20. pigmentos coloreados, como sulfuros de cadmio, ftalocianinas y pigmentos perilénicos;
- reguladores de las cadenas; por ejemplo, ácido acético y ácido benzoico;
- antioxidantes fenólicos o amínicos, como

25. el 1,3,5-trimetil-2,4,6-tri-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil)-benceno,

el tetraéster de pentaeritrita-ácido 3-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenil)-propiónico,

la diamida de 1,6-hexametileno-ácido 3-(4-hidro-



-xi-3,5-di-tercibutilfenil)-propiónico/,

el 4,4'-butiliden-bis-(3-metil-6-tercibutilfenol) y

la diterciocetil-difenilamina;

5. - absorbedores de luz ultravioleta, que preferentemente se incorporan al polímero después de la policondensación; por ejemplo,

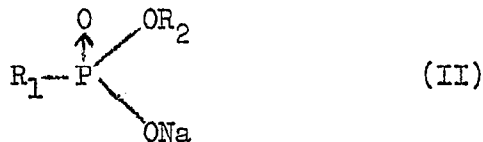
2-(2'-hidroxi-3',5'-di-terciamil-fenil)-benzotriazol y

10. 2-(2'-hidroxi-5'-metil-fenil)-benzotriazol;
- y otros aditivos, como antiestáticos e ignífugantes.

Los nuevos compuestos pueden añadirse también a la poliamida ya hecha, antes de modelarla o durante la modelación; por ejemplo, mediante empanamiento ("dry blending") sobre granulado seco o bien mediante aplicación de una solución de los compuestos según este invento, y eventualmente otros aditivos, a la poliamida y evaporación ulterior del disolvente.

20. Para preparar los compuestos de la fórmula I sirven diversos procedimientos. Así, por ejemplo, pueden hacerse reaccionar 1 ó 2 moles de un compuesto de la fórmula II

25.



en la que

R₁ y R₂ tienen el mismo significado que se les



ha atribuido en la fórmula I,
con 1 mol. de un compuesto de la fórmula III

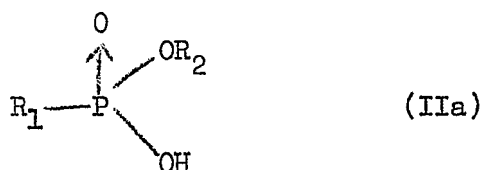


5.

en la que

A^{\ominus} tiene el mismo significado que asume
en la fórmula I.

10. Pero también pueden hacerse reaccionar
2 moles de un semiéster de ácido fosfónico de la fórmula IIa



15.

en la que

R_1 y R_2 tienen el mismo significado que en la
fórmula I,

20. con 1 mol de carbonato de manganeso (II) o hidróxido
de manganeso (II).

25. En calidad de disolventes para estas re-
acciones son aptos sobre todo el agua, los alcoholes
(particularmente el metanol, el etanol y el isopropa-
nol), el éter monometílico de etilenglicol, el éter
monoetílico de etilenglicol, el dioxano, el tetrahió
drofurano, el acetonitrilo y asimismo las mezclas de
estos disolventes.

Dado que el ión de manganeso (II) se oxida



fácilmente, es ventajoso realizar las reacciones en atmósfera de gas inerte, que puede estar constituida, por ejemplo, por nitrógeno.

5. Dado que los procedimientos de preparación que se han descrito son reacciones de equilibrio, los compuestos formados aparecen con frecuencia en forma de mezclas que, además de los compuestos descritos de la fórmula I, contienen otros compuestos que se hallan en equilibrio con éstos en el medio de reacción correspondiente.
- 10.

Tales mezclas obtenidas por los procedimientos de preparación que se han descrito sirven igualmente de estabilizadores actínicos para las poliamidas.

15. En los ejemplos que siguen se explica el invento con más detalle.

Ejemplos 1 a 3

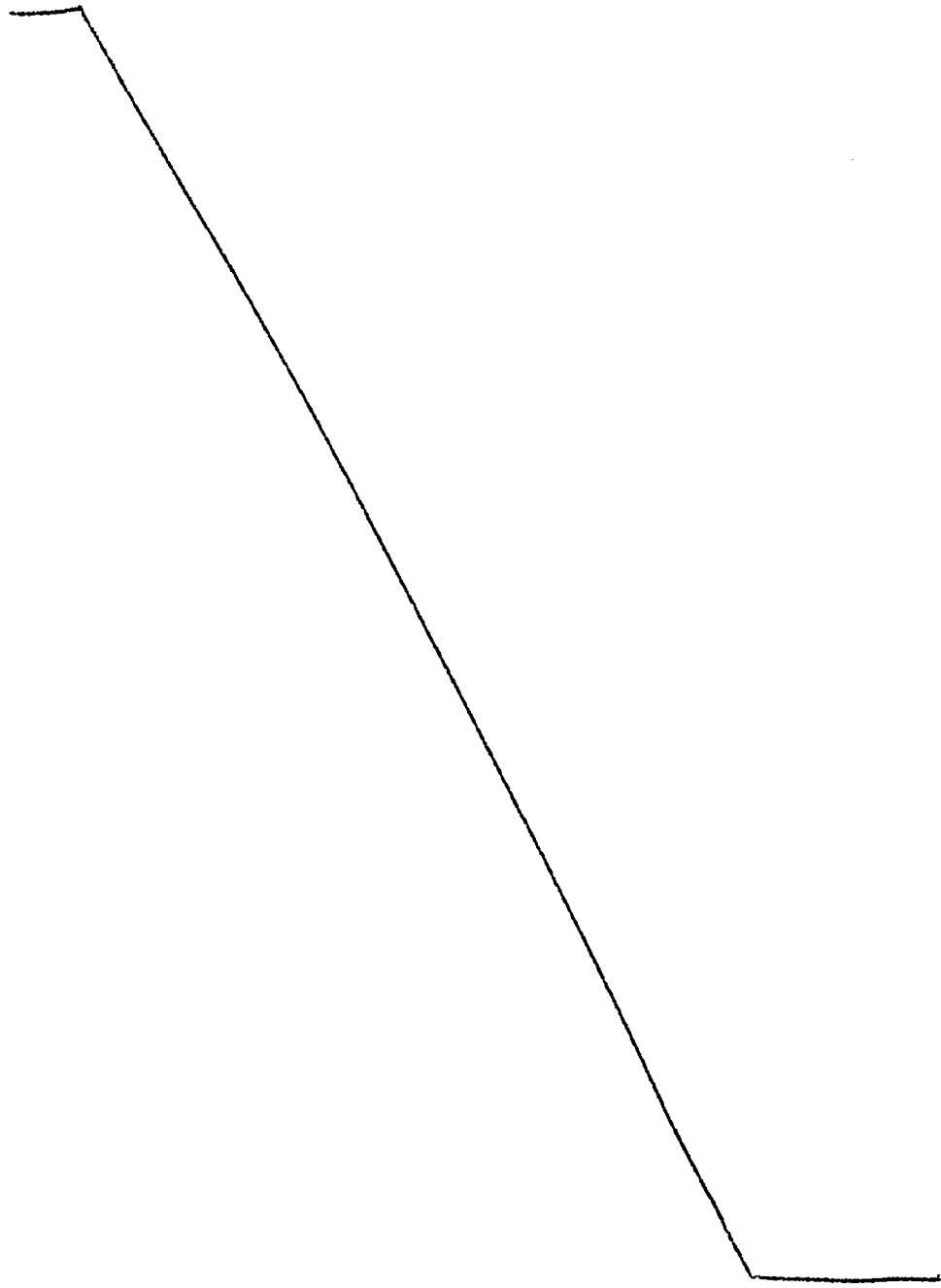
(véase la Tabla I)

20. Se disuelven en 400 cc de etanol hirviente 0,1 mol del semiéster de ácido fosfónico de la columna 2, aislado en forma de sal sódica, y 9,90 g (0,05 moles) de tetrahidrato de cloruro de manganeso (II). Se precipita así cloruro sódico, que es separado por filtración. En el Ejemplo 3 se precipita también en parte, al mismo tiempo, la sal mangánica del semiéster. Aquí
25. se renuncia a la separación del cloruro sódico y se prosigue actuando con la suspensión. Se evapora el filtrado, o respectivamente la suspensión obtenida, hasta sequedad y se extrae el residuo con el disolvente indicado en la columna 3. El extracto concen-

29 SE



trado se somete luego a la purificación ulterior descrita en la columna 4 y a continuación se le seca durante 8 horas a temperatura de 60° C y con presión de 11 mm de Hg. Procediendo así se obtienen las sales de manganeso (II) indicadas en la columna 5, cuyas propiedades se exponen en las columnas 9 y 10.



29 SEP 1972

Tabla 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ejemplo No	Producto de partida	Agente de extracción	Operación purificadora adicional	Producto final Mn (II)	Contenido (%) P Mn		Propiedades La substancia es soluble en (h); en ebullición k: a la temperatura del ambiente	Color y consistencia	Punto de fusión (°C)
1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{P}-\text{ONa} \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	etanol	disolución en cloruro de metileno y precipitación con éter	bis-(O-etil-etilfosfato)	18, 21, 6		agua (k) etanol (k) lifrofina (h)	polvo débilmente rosado	79-80°
2	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{P}-\text{ONa} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	cloroforomo	extracción con acetona	bis-(O-etil-isopropilfosfonato)	17, 41, 5, 3		agua (k) etanol (h) tolueno (h)	polvo blanco	>340° (descomposición)
3	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{P}-\text{ONa} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$	cloroforomo	extracción con etanol absoluto	bis-(O-n-butilciclohexilfosfonato)	13, 21, 2		etanol (k) cloroformo (k) tolueno (h)	polvo débilmente beige	>250° (descomposición)



Ejemplos 4 a 10

(véase la Tabla II)

- Se disuelve 0,1 mol del semiéster de ácido fosfónico de la columna 2, aislado en forma de sal sódica, en el disolvente que junto con la cantidad se indica en la columna 3 y, a temperatura de 25 a 30° C, se instila una solución de 10,2 g (0,0515 moles) de tetrahidrato de cloruro de manganeso (II) en 50 cc del mismo disolvente. Se separa por succión el precipitado que entonces se origina y se le lava con el disolvente ya citado, hasta que en el filtrado no se perciben iones de cloruro. (El Ejemplo 5 se desarrolla de otro modo en este paso de la elaboración. Al añadir la sal mangánica aparece, en lugar de un precipitado sólido, una emulsión, la cual se extrae con éter. Después de secar esta solución con sulfato sódico, se evapora el éter y se elabora todavía el residuo como puede verse en la tabla.) Las sales brutas de manganeso (II) así aisladas se someten en algunos casos a una ulterior purificación, que está descrita en la columna 4. Luego se secan los productos a 60° C y con presión de 11 mm de Hg, durante 8 horas. Procediendo según estas indicaciones se obtienen las sales de manganeso (II) indicadas en la columna 5 y cuyas propiedades se describen en las columnas 6 a 10.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

29 SET 1972



TABLA II

Ejemplo No.	Producto de partida	Disolvente - entro (), la cantidad-	Operación purificadora adicional	Producto final	Contenido (%) P Mn	Propiedades La substancia es soluble en (h): en ebullición k: a la temperatura del ambiente	Color y consistencia	Punto de fusión (°C)
4	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_9\text{H}_{17}-\text{P}-\text{ONa} \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	agua (70 ml)	ninguna	bis-(0-etil-n-octilfosfonato)	11,1	dimetilformamida (k) cloroformo (k)	polvo débilmente rosado	
5	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}-\text{P}-\text{ONa} \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	agua (300 ml)	extracción con etanol a la temperatura del ambiente	bis-(0-n-butil-2-etil-hexilfosfonato)	9,9	cloroformo (k) ligrofina (k)	masa blanca pegajosa	
6	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{P}-\text{ONa} \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	agua (70 ml)	recristalización en etanol	bis-(0-etil-n-dodecilfosfonato)	10,2 9,2	agua (h) cloroformo(h) ligrofina (h)	polvo débilmente rosado	76-77°
7	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_{16}\text{H}_{37}-\text{P}-\text{ONa} \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	etanol al 10% (120 ml)	ninguna	bis-(0-n-butil-octadecilfosfonato)	6,65	dimetilformamida (h) etanol (h) ligrofina(h)	polvo blanco	93-99°
8	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{P}-\text{ONa} \\ \\ \text{OC}_{13}\text{H}_{27} \end{array}$	etanol al 20% (150 ml)	ninguna	bis-(0-n-octadecil-fenilfosfonato)	6,3	dimetilformamida (h) tolueno(k)	polvo débilmente rosado	119-120°
9	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{P}-\text{ONa} \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	agua (150 ml)	ninguna	bis-(0-etil-bencilfosfonato)	10,9	dimetilformamida (h)	polvo débilmente rosado	200-204°
10	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{P}-\text{ONa} \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	etanol	ninguna	bis-(0-etil-alfa-nitilfosfonato)	11,1 10,0	dimetilformamida (h)	polvo blanco	228-229°

Ejemplo 11



1972

5. teado con 1,8 % de TiO_2 (anatasa), se empanaron en seco 50 ppm cada vez de Mn, en forma de fosfonato de Mn de los Ejemplos 1, 2, 6, 8 o 9, se hiló en extrusora la mezcla empanada convirtiéndola en monofilamentos de 20 deniers y a continuación se estiraron éstos.
10. Para la formulación comparativa se disolvió en agua la cantidad de Mn-II-acetato correspondiente a 50 ppm de Mn y se secó uniformemente esta solución sobre granulado muy mateado de poliamida 6 (1,8 % de TiO_2). La mezcla de empanación, seca, se hiló luego igualmente en extrusora, convirtiéndola en monofilamentos de 20 deniers, y a continuación se estiraron éstos.
15. Para ulterior comparación, se preparó todavía seda monofilamentos de 20 deniers exenta de Mn y mateada con 1,8 % de TiO_2 .
20. Estas 7 formulaciones de seda se expusieron sobre fondo de cartón blanco en el Xenotest 450, sin tensión, y al cabo de 500, 1000, 1500 y 2000 horas de exposición se determinaron las propiedades de resistencia mecánica. Los valores obtenidos pueden verse en la Tabla III.
- 25.



Tabla III

	Adiciones	% de resistencia residual después de ... horas de exposición			
		500(horas)	1000(horas)	1500(horas)	2000(horas)
1)	sin Mn	20 %	-	-	-
2)	50 ppm de Mn en forma de fosfonato de Mn del Ejemplo 1	90 %	80 %	70 %	60 %
3)	50 ppm de Mn en forma de fosfonato de Mn del Ejemplo 2	85 %	85 %	70 %	65 %
4)	50 ppm de Mn en forma de fosfonato de Mn del Ejemplo 6	85 %	75 %	65 %	55 %
5)	50 ppm de Mn en forma de fosfonato de Mn del Ejemplo 8	85 %	70 %	60 %	50 %
6)	50 ppm de Mn en forma de fosfonato de Mn del Ejemplo 9	95 %	85 %	75 %	65 %
7)	50 ppm de Mn en forma de acetato de Mn II	80 %	65 %	40 %	-

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes

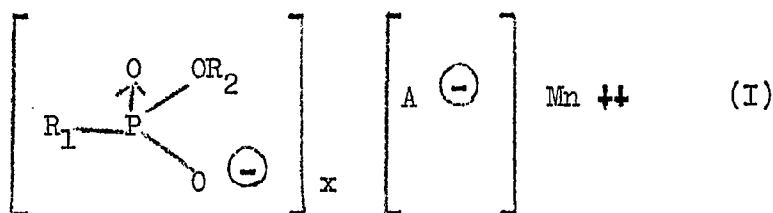
29 SEP



suizas nº 14210/71 del 30 de Septiembre de 1971 y nº 10206/72 del 7 de Julio de 1972.

1.- Procedimiento para la preparación de sales de manganeso (II) de semiésteres de ácido fosfónico de la fórmula general I

5.



10.

en la que

15.

R_1 significa alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, ciclohexilo, arilo con 6 a 10 átomos de carbono, insustituído o sustituido por 1 ó 2 grupos metílicos, o aralquilo con 7 a 11 átomos de carbono;

20.

A^- significa el anión de un ácido carboxílico alifático con 1 a 18 átomos de carbono o de un ácido carboxílico aromático con 7 a 11 átomos de carbono o el anión de cloro, de bromo o de yodo;

25.

\underline{x} significa 1 ó 2;

\underline{y} significa 0 ó 1;

$x + y$ es igual a 2;

\underline{y}

R_2 significa alquilo con 1 a 18 átomos de carbono;

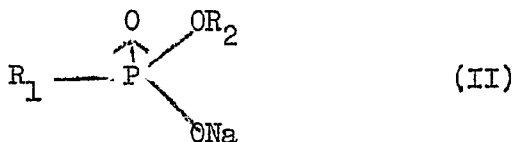
aptos como estabilizadores actínicos de poliamidas,



1972

caracterizado por hacerse reaccionar 1 ó 2 moles de un compuesto de la fórmula II

5.



en la que

10. R_1 significa alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, ciclohexilo, arilo con 6 a 10 átomos de carbono, insustituído o sustituido por 1 ó 2 grupos metálicos, o aralquilo con 7 a 11 átomos de carbono y

15. R_2 significa alquilo con 1 a 18 átomos de carbono,

con 1 mol de un compuesto de la fórmula III



en la que

20. A^\ominus significa el anión de un ácido carboxílico alifático con 1 a 18 átomos de carbono o de un ácido carboxílico aromático con 7 a 11 átomos de carbono o el anión de cloro, de bromo o de yodo.

25.

2.- Procedimiento para la preparación de sales de manganeso (II) de semiésteres de ácido fosfónico.

Según se describe y reivindica en la presente



memoria descriptiva que consta de 17 hojas foliadas
y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 29 de Septiembre de 1972.

p.a.

JAIME ISERN

a. n.

~~Firmado por JOSE F. NIETO~~

fm.