

409081

Case 3-7862/MA 1496/8321/A+



409081

Fe 11-7-75

Int. Cl.²: C07D

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

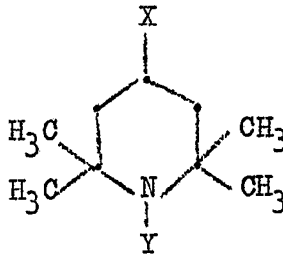
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE HIDROXIARIL-
TETRAMETIL-PIPERIDINAS" a favor de la firma suiza
CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

A1 409.081 760316 C07D 21/108
MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a nuevos derivados de piperidina y, en particular, a nuevas 4-(4'-hidroxiaril)-2,2,6,6-tetrametil-piperidinas que son estabilizadores útiles para polímeros.

5. De acuerdo con el presente invento se proporcionan compuestos que tienen la fórmula general:

10.



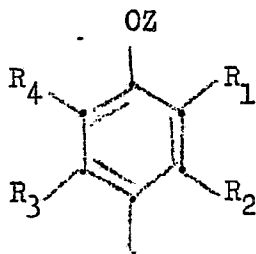
I

409081

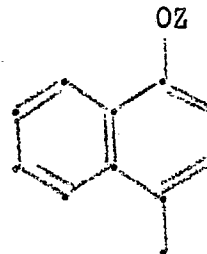


y sus sales, en donde el sustituyente X tiene una de las fórmulas II y III:

5.



II



III

de preferencia la fórmula II,

10.

R_1 , R_2 , R_3 y R_4 , en la fórmula II, son iguales o diferentes y cada uno es hidrógeno, un radical alquílico de cadena lineal o ramificada con 1 a 9, de preferentencia 1 a 4, átomos de carbono, un radical cicloalquílico con 5 a 14, de preferencia 6 a 8, átomos de carbono, un radical aralquílico

15.

con 7 a 14, de preferencia 7 a 9, átomos de carbono, o un radical arílico o alcarílico cada uno con 6 a 14, de preferencia 6 a 10 átomos de carbono, Y es hidrógeno, O un radical alquílico de cadena lineal o ramificada con 1 a 12 átomos de carbono, un radical alquénílico o alquinílico con

20.

3 a 12 átomos de carbono o un radical aralquílico con 7 a 12 átomos de carbono, Z es hidrógeno, un residuo alquílico o alquílico sustituido con 1 a 20 átomos de carbono, un radical alquénílico o alquinílico con 2 a 20 átomos de carbono, un radical cicloalquílico con 5 a 12 átomos de carbono,

25.

un radical aralifático con 7 a 12 átomos de carbono, un radical aromático con 6 a 12 átomos de carbono o un radical heterocíclico, o el grupo $-COZ_1$ en el que Z_1 tiene el mismo

409081



1972

significado que Z, o Z₁ es un grupo $-N \begin{matrix} \nearrow R_5 \\ \searrow R_6 \end{matrix}$ en el que R₅ es

hidrógeno o un residuo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono y R₆ es hidrógeno, un residuo alifático con 1 a 20 átomos de carbono, un residuo cicloalifático con 5 a 12 átomos de carbono o un residuo aromático con 6 a 12 átomos de carbono.

5.

Ejemplos de sustituyentes R₁, R₂, R₃ y R₄ son radicales de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, butilo secundario, butilo terciario, amilo secundario, amilo terciario (1,1-dimetil-butilo), caprilo (2-octilo), isononilo, (nonenos isoméricos exmezclados), ciclohexilo, 1-metil-ciclohexilo, ciclooctilo, adamantilo, ciclododecilo, bencilo, alfa-metil-bencilo, alfa,alfa-dimetilbencilo, fenilo y naftilo

10.

Sin embargo, los sustituyentes preferidos de R₁, R₂, R₃ y R₄ son radicales de hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, butilo secundario, butilo terciario, 1,1-dimetilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, 2-octilo, ciclohexilo, 1-metil-ciclohexilo, bencilo, alfa,alfa-dimetilbencilo y fenilo.

15.

En la tabla que sigue se indican ejemplos de combinaciones particulares de sustituyentes de R₁, R₂, R₃ y R₄

20.

Tabla

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
H	H	H	H
CH ₃	H	H	H
H	CH ₃	H	H
CH ₃	H	CH ₃	H
CH ₃	H	H	CH ₃
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃

25.

409081



Tabla (continuación)

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
	C ₂ H ₅	H	H	H
5.	H	C ₂ H ₅	H	H
	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H
	C ₂ H ₅	H	H	C ₂ H ₅
	n-C ₃ H ₇	H	H	H
	n-C ₃ H ₇	H	H	n-C ₃ H ₇
10.	-C ₃ H ₇ -iso	H	H	H
	H	C ₃ H ₇ -iso	H	H
	-C ₃ H ₇ -iso	H	H	C ₃ H ₇ -iso
	-C ₄ H ₉ -sec	H	H	H
	-C ₄ H ₉ -sec	H	H	C ₄ H ₉ -sec
15.	-C ₄ H ₉ -t	H	H	H
	H	C ₄ H ₉ -t	H	H
	-C ₄ H ₉ -t	H	CH ₃	H
	-C ₄ H ₉ -t	H	H	CH ₃
	-C ₄ H ₉ -t	H	H	C ₄ H ₉ -t
20.	amilo secundario	H	H	amilo secundario
	amilo secundario	H	H	H
	1,1-dimetilpropilo	H	H	1,1-dimetilpropilo
	1,1-dimetilpropilo	H	H	H
	1,1-dimetilbutilo	H	H	1,1-dimetilbutilo
25.	1,1-dimetilbutilo	H	H	H
	2-octilo	H	H	H
	ciclohexilo	H	H	H
	1-metilciclohexilo	H	H	H
	bencilo	H	H	H



409081

Tabla (continuación)

R_1	R_2	R_3	R_4
alfa, alfa-dimetil- bencilo	H	H	H
fenilo	H	H	H

5. Asi pues, aunque en casos particulares cada uno de los sustituyentes R_1 , R_2 y R_3 pueden tener un significado distinto de hidrógeno, por ejemplo, pueden ser cada uno metilo, se prefiere, por lo general, que por lo menos dos de estos sustituyentes sea hidrógeno. En particular se prefiere que R_2 y/o R_3 no sean sustituyentes voluminosos por ejemplo un átomo de hidrógeno, el grupo metílico o el etílico. Sin embargo, cuando uno de los sustituyentes R_2 y R_3 es un grupo voluminoso como el grupo tercibutílico, entonces el otro sustituyente es, de preferencia, hidrógeno. Además, se comprenderá que es improbable que grupos voluminosos como son los grupos tercibutílicos se situen sobre átomos de carbono adyacentes del radical fenílico.

10. Aparte de \dot{O} , e hidrógeno Y puede ser también un radical de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, butilo secundario, n-hexilo, n-octilo, n-dodecilo, alilo, alfa-metilo, 10-undecenilo, bencilo, alfa-metilbencilo, p-metilbencilo o alfa-naftilbencilo. Sin embargo, los sustituyente Y, particularmente preferidos, son \dot{O} y grupos alquílicos de cadena lineal o ramificada con 1 a 4 átomos de carbono, siendo los sustituyentes Y más preferidos los radicales \dot{O} , hidrógeno y metilo.

20. De preferencia Z es hidrógeno.

25.

409081

= 6 =



- Ejemplos de radicales alquílicos, o alquílicos sustituidos de Z son el metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, butilo secundario, butilo terciario, n-hexilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo, eicosilo, beta-hidroxi-etilo y beta-cianoetilo.
- 5.

Los grupos alquílicos o alquílicos sustituidos preferidos de Z son aquellos que tienen de 1 a 12 átomos de carbono.

10. Cuando Z es un radical alquénílico con 3 a 20 átomos de carbono, ejemplos de dichos radicales son alilo, metalilo, 3-hexenilo, 4-octenilo, 6-decenilo, 10-undecenilo y 8-octadecenilo, los radicales alquénílicos preferidos de Z son alilo y metalilo.

15. Ejemplos de radicales alquínílicos de Z son propargilo, 1- y 2-butinil, 1-pentinil- 1-hexinil, 1-octinil, 1-decinil, 1-dodecinil, 1-tetradecinil y 1-octadecinil, siendo los radicales alquínílicos preferidos de Z propargilo y metilpropargilo.

20. Cuando Z es un radical cicloalquílico, puede ser un radical ciclooctílico/ciclodécílico, pero se prefiere un radical ciclopentílico o ciclohexílico.

Los radicales aralifáticos de Z pueden ser, por ejemplo, bencilo, alfa, alfa-dimetilbencilo o alfa-metilbencilo.

25.

Los radicales aromáticos de Z incluyen fenilo, toli-
lo, naftilo, y p-tercibutilfenilo.

Los radicales heterocíclicos de Z incluyen furano y tiofeno.

Quando Z es un grupo que tiene la fórmula $-NR_5R_6$,

409081

= 7 =



ejemplos de dichos radicales son

- carbamoilo,
- N-metilcarbamoilo,
- N-etil-carbamoilo,
- 5. N-n-propilcarbamoilo,
- N-isopropilcarbamoilo,
- N-n-butilcarbamoilo,
- N-n-pentilcarbamoilo,
- N-n-octilcarbamoilo,
- 10. N-n-decilcarbamoilo,
- N-n-dodecilcarbamoilo,
- N-n-octadecilo,
- N-n-eicosilcarbamoilo,
- N-alilcarbamoilo,
- 15. N-metalilcarbamoilo,
- N-undecenilcarbamoilo,
- N-ciclopentilcarbamoilo,
- N-ciclohexilcarbamoilo,
- N-metilciclohexilcarbamoilo,
- 20. N-ciclododecilcarbamoilo,
- N-(1- y 2-perhidronaftil)carbamoilo,
- N-adamantilcarbamoilo,
- N-ciclopentilmetilcarbamoilo,
- N-bencilcarbamoilo,
- 25. N-(beta-fenetil)carbamoilo,
- N-(1- y 2-naftilmetil)carbamoilo,
- N-fenilcarbamoilo,
- N-(o-, m- y p-tolil)carbamoilo,
- N-(2,4- y 2,6-xilil)carbamoilo,

409081



- N-(alfa- y beta-naftil)carbamoilo,
- N,N-dimetilcarbamoilo,
- N-metil,
- N-etilcarbamoilo,
- 5. N,N-dietyl-carbamoilo,
- N,N-diisopropilcarbamoilo,
- N,N-di-n-propilcarbamoilo,
- N,N-di-n-butylcarbamoilo,
- y
- 10. N,N-di-isobutil-carbamoilo.

15. Ejemplos de sales son aquellas formadas a partir de la función amínica de los compuestos de la fórmula I con ácidos orgánicos o inorgánicos, por ejemplo, cloruro de hidrógeno, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido carbónico, ácido acético, ácido maléico, ácido málico, ácido oxálico, y ácido tartárico, así como las sales formadas a partir de la función fenólica con metales, por ejemplo metales alcalinos como sodio y potasio, metales alcalinotérreos como calcio, magnesio o bario, cadmio, plomo o níquel.

20. Ejemplos de compuestos de la fórmula I son:

Cuando Z = hidrógeno, Y = hidrógeno

- 4-(4'-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
- 4-(3'5'-dimetil-4'-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametil-piperidina,
- 25. 4-(3'-metil-4'-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
- 4-(4'-hidroxinaftil)-2,2,5,6-tetrametilpiperidina,
- 4-(3'-ciclohexil-4'-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametil-piperidina

409081^{= 9 =}



29 NOV. 1972

- 4-(3'-tercibutil-4-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametil-piperidina,
4-(3',5'-di-isopropil-4'-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametil-
piperidina,
4-(3'-tercibutil-4'-hidroxi-5'-metilfenil)-2,2,6,6-tetrametil-
5. -piperidina,
4-(3',5'-di-tercibutil-4'-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametil-
piperidina.
Z = hidrógeno, Y = O
4-(3'5'-dimetil-4'-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametil-piperi-
10. din-1-oxilo,
4-(4'-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-oxilo.
Z = hidrógeno, Y = hidrocarbilo
4-(4'-hidroxifenil)-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina,
4-(3'5'-dimetil-4'-hidroxifenil)-1,2,2,6,6-pentametil-
15. -piperidina
1-alil-4(3',5'-dimetil-4'-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametil-
-piperidina,
1-bencil-4(4'-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametil-piperidina,
1-n-dodecil-4(3'-fenil-4'-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametil-
20. -piperidina,
1-n-hexil-4(3'-ciclohexil-4'-hidroxifenil)-2,2,6,6-
tetrametilpiperidina.
Z = C-Z₁, Y = hidrogeno
0
25. 4(3'-diclohexil-4'-hexanoiloxifenil)-2,2,6,6-tetrametil-
-piperidina
4(3'5'-dimetil-4'-dodecanoiloxifenil)-2,2,6,6-tetrametil-
-piperidina,
4(3'-tercibutil-4'-estearoiloxifenoil)-2,2,6,6-tetrametil-



409081

- piperidina,
 4(4'-n-butiriloxi-3'-metilfenil)-2,2,6,6-tetrametil-piperidina,
 4-(4'-benzoiloxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
 5. 4-(3',5'-dimetil-4-octanoiloxifenil)-2,2,6,6-tetrametil-piperidina,
 4-(4'-acetiloxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
 4(4'-N-metilcarbamoiloxifenil)-2,2,6,6-tetrametil-piperidina,
 10. 4(4'-N-butylcarbamoiloxi-3'-metilfenil)-2,2,6,6-tetrametil-piperidina,
 4(4'-N-hexilcarbamoiloxi-3'-metilfenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
 4(3',5'-dimetil-4'-N-dodecilcarbamoiloxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
 15. 4(3'-tercibutil-4'-octadecilcarbamoiloxifenil)-2,2,5,6-tetrametilpiperidina.
 Cuando $Z = \underset{0}{\text{C}}-\text{Z}_1$, $Y = \text{O}$
 20. 4-(4'-acetoxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo,
 4(3'-ciclohexil-4'-hexanoiloxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo,
 4(4'-N-metilcarbamoiloxifenil)-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-oxilo.
 25. Cuando $Z = \underset{0}{\text{C}}-\text{Z}_1$, $Y = \text{hidrocarbilo}$
 4(4'-acetiloxifenil)-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina,
 4(4'-N-metilcarbamoiloxifenil)-1,2,2,6,6-pentametil-piperidina
 $Z = \text{hidrocarbilo}$, $Y = \text{H}$

409081

= 11 =



- 4-(4'-metoxi-fenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
- 4-(4'-n-butiloxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
- 4-(4'-n-dodeciloxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
- 4-(4'-benciloxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

5. Cuando Z = hidrocarbilo, Y = O*

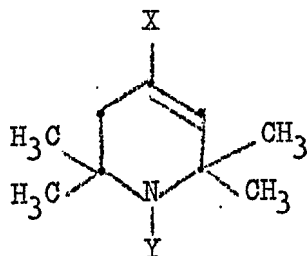
- 4-(4'-metoxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo,
- 4-(4'-n-dodeciloxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo,

Cuando Z = hidrocarbilo, Y = hidrocarbilo

- 4(4'-metoxifenil)-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina,
- 10. 4(4'-n-dodeciloxifenil)-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina,
- 4(4'-n-butiloxifenil)-1-butil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,

Según el presente invento se proporciona, asimismo, un primer procedimiento en el que se produce un compuesto de la fórmula I que comprende hidrogenar un compuesto de la fórmula IV

15.



IV

20.

en la que X e Y tienen el significado indicado antes, excepto que Y no puede ser O* o un radical de alqueno.

25. La hidrogenación se efectúa convenientemente en un disolvente inerte bajo las condiciones de la reacción, por ejemplo un alcohol alifático con 1 a 4 átomos de carbono, y en presencia de un catalizador de hidrogenación, por ejemplo, paladio, platino, rutenio, rodio o níquel Raney. El catalizador puede utilizarse en forma pura o soportado por un vehículo inerte, como alúmina, carbonato cálcico o car-

409081

43



no.

- Alternativamente, la hidrogenación puede llevarse a cabo utilizando como material de partida una sal del compuesto de la fórmula IV. La sal puede ser una sal de la función amínica con un ácido inorgánico, como cloruro de hidrógeno o un ácido orgánico, como el ácido acético; o una sal de la función fenólica con un metal, por ejemplo, un metal alcalino como el sodio o el potasio. Cuando se utiliza una sal de un compuesto de la fórmula IV la hidrogenación se
5. lleva a cabo, de preferencia, en solución acuosa y el producto de la fórmula I se aísla por neutralización de la solución acuosa con una base o ácido según sea apropiado. A continuación, si se desea, puede purificarse adicionalmente el producto con técnicas convencionales, como por cristalización en
10. un disolvente.
- 15.

Cada uno de los procedimientos de hidrogenación puede llevarse a cabo en una amplia variedad de condiciones, por ejemplo, a temperaturas y presiones normales o elevadas.

- Los compuestos de la fórmula I, en la que Y es O[•] pueden producirse convenientemente haciendo reaccionar los
20. compuestos de la fórmula I, en la que Y es H, con un agente oxidante, como peróxido de hidrógeno o un perácido como el ácido perfórmico.

- En una realización menos preferida puede oxidarse
25. un compuesto N-sustituido de la fórmula I, por ejemplo un compuesto de la fórmula I en la que Y es metilo, para obtener el compuesto correspondiente de la fórmula I en la que Y es O[•].

Cuando el sustituyente Y en el compuesto de la fórmula

409081



5. mula I es distinto de O", pueden producirse estos derivados haciendo reaccionar el compuesto correspondiente de la fórmula I, en la que Y es hidrógeno, con un agente alquilante, alquienilante o aralquilante, como un haluro de alquilo, alquienilo o aralquilo respectivamente.

Cuando en el compuesto I Z es hidrógeno el grupo -OZ puede requerir protección durante la reacción para evitar la indeseable sustitución simultánea de O y N.

10. Los derivados N-sustituidos pueden prepararse, asimismo, por medio de una reacción de Leuckart, Wallach o Eschweiler-Clarke, haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula I, en la ^{que} Y es H, con ácido fórmico y el aldehído o cetona apropiado. De este modo puede, por ejemplo, obtenerse el derivado N-metílico utilizando ácido fórmico y formaldehído.

15. Los compuestos de la fórmula I, en la que Z es el grupo -COZ₁ donde Z₁ tiene el significado indicado antes, pueden prepararse convenientemente haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula I, en la que Z es hidrógeno, con un agente de esterificación como un ácido en cloruro de ácido, un éster de ácido, un anhídrido de ácido o un agente capaz de formar una agrupación de uretano con el compuesto de la fórmula I, como un isocianato de alquilo, alquienilo, aralquilo o arilo.

20. La reacción se lleva a cabo, de preferencia, en un disolvente inerte bajo las condiciones de la reacción, como benceno, tolueno o xileno.

25. Los compuestos de la fórmula I, en la que Y tiene el significado indicado antes y Z no es hidrógeno, pueden

409081

29



5. obtenerse convenientemente haciendo reaccionar los compuestos de la fórmula I, en la que Z es hidrógeno, con un metal alcalino, como sodio o potasio seguido de la reacción con un agente alquilante, alquenilante, alquinilante o aralquilante, como un haluro de alquilo, alquenilo, alquinilo o aralquilo. La reacción se lleva a cabo, de preferencia, en un disolvente inerte bajo las condiciones de la reacción, con benceno, tolueno o xileno.

10. El presente invento proporciona además, una composición que comprende un material orgánico y una proporción menor de un compuesto que tiene la fórmula I antes indicada.

15. Se ha descubierto que los compuestos de la fórmula I imparten a las poliolefinas un grado excepcionalmente elevado de estabilidad frente al deterioro inducido, normalmente, por los efectos de la radiación ultravioleta o la exposición al calor. Además, esta estabilidad mejorada se logra sin que se afecten las propiedades del calor de la poliolefina tratada. Los estabilizadores del invento proporcionan una efectiva estabilización frente a la luz y/o el calor, especialmente para polietileno, polipropileno y poliestireno de reducida y elevada densidad, así como para polímeros de buteno-1, penteno-1, 3-metil-buteno-1, hexeno-1, 4-metilpenteno-1, 4-metilhexeno-1 y 4,4-dimetil-penteno-1, 20. y asimismo, co- y terpolímeros de olefinas, particularmente de etileno y propileno.

25. Otros materiales orgánicos susceptibles de sufrir degradación por los efectos de la luz y cuyas propiedades se mejoran mediante la incorporación de un compuesto de la

409081

= 15 =



fórmula I incluyen materiales poliméricos naturales y sintéticos, por ejemplo cauchos naturales y sintéticos, comprendiendo estos últimos, por ejemplo, homo-, co- y terpolímeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno.

5. Los polímeros sintéticos específicos incluyen el cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno y copolímeros de cloruro de vinilo, acetato de polivinilo, así como los polímeros de condensación derivados de las agrupaciones de éter, éster (derivado de los ácidos carboxílicos, sulfónicos o carbónicos), amida o uretano. Estos polímeros pueden, por ejemplo, formar la base de medios de revestimiento superficial como pinturas y barnices que tienen una base de aceite o resina, por ejemplo una resina alquídica o poliamídica.

15. La cantidad del compuesto de la fórmula I que se incorpora en el material orgánico para lograr la máxima protección contra la degradación derivada de la luz varía según las propiedades del material orgánico tratado y según la severidad de la radiación lumínica y la duración de la exposición. Sin embargo, para la mayoría de los fines es suficiente emplear una cantidad del compuesto de la fórmula I comprendida entre la gama de 0,01% a 5% en peso, de preferencia 0,1% a 2% en peso basado en el peso del material orgánico sin tratar,

20. Los compuestos de la fórmula I pueden incorporarse en el material polimérico mediante las técnicas conocidas para combinar aditivos con un polímero. Por ejemplo, el compuesto de la fórmula I y el polímero pueden combinarse en una mezcladora interna. Alternativamente, los compuestos de la fórmula I pueden adicionarse en forma de solución o

25.

409081



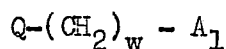
5. pasta en un disolvente o dispersante apropiado, por ejemplo, un disolvente orgánico inerte, como el metanol, etanol o acetona a polímero en polvo y mezclarse íntimamente el conjunto en una mezcladora, separando subsiguientemente el disolvente. Según otra alternativa, el compuesto de la fórmula I puede adicionarse al polímero durante la preparación de éste, por ejemplo en la etapa látex de la producción de polímero, para proporcionar material polimérico preestabilizado.

10. Opcionalmente, la composición del invento puede contener uno o más aditivos adicionales, especialmente aquellos que se utilizan en las formulaciones de polímeros, como antioxidantes de tipo fenólico o amínico, absorbedores de rayos ultravioleta y protectores de la luz, estabilizadores de fosfito, desintegradores de peróxido, estabilizadores de poliamida, coestabilizadores básicos, estabilizadores de cloruro de polivinilo, agentes de nucleización, plastificantes, lubricantes, emulsionantes, agentes antiestáticos, anti-combustibles, pigmentos, negro de carbón, asbestos, fibras de vidrio, caolín y talco.

15. Por consiguiente, el presente invento incluye composiciones binoxi, terciarias y multicomponentes que contienen el estabilizador de la fórmula I junto con uno o más aditivos funcionales para polímeros.

20. Ejemplos de antioxidantes apropiados son aquellos del tipo del fenol interrumpido como los elegidos de los grupos siguientes:

25. (1) Compuestos fenólicos que tienen la fórmula general



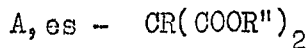
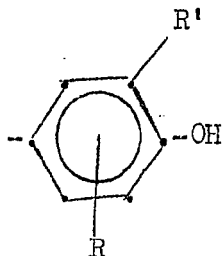
409081



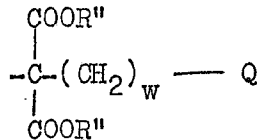
n la que

Q es

5.



10.



R es hidrógeno o alquilo inferior

R' es alquilo inferior

15.

R'' es un grupo alquílico que tiene 6 a 24 átomos de carbono

w es un número entero de 0 a 4.

Ejemplos ilustrativos de los compuestos antes representados son:

20.

di-n-octadecil-alfa-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil)-malonato

di-n-octadecil-alfa-(3-tercibutil-4-hidroxi-5-metil-bencil)-malonato, que se describe en la patente holandesa nº 6.711.199 del 19 de febrero de 1968.

25.

di-n-octadecil-alfa,alfa'bis-(3-tercibutil-4-hidroxi-5-metilbencil)malonato, que se describe en la patente holandesa nº 6.803.498 del 18 de Septiembre de 1968.

(2) Los compuestos fenólicos que tienen la fórmula general

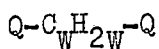
409081



Q - R

Ejemplos ilustrativos de los compuestos antes indicados son:

- 2,6-di-tercibutil-p-cresol,
- 5. 2-metil-4,6-di-tercibutilfenol y similares,
- 2,6-di-octadecil-p-cresol.
- (2) Los compuestos fenólicos que tienen la fórmula



- 10. Ejemplos ilustrativos de los compuestos representados son:

- 2,2'-metilen-bis(6-tercibutil-4-metilfenol)
- 2,2'-metilen-bis(6-tercibutil-4-etilfenol)
- 4,4'-butiliden-bis(2,6-di-tercibutilfenol)
- 15. 4,4'-(2-butiliden)-bis(2-tercibutil-5-metilfenol)
- 2,2'-metilen-bis[6-(2-tercimetilciclohexil)-4-metilfenol]
- 2,2'-metilen-bis[3-tercibutil-5-etilfenol]
- 4,4'-metilen-bis(3,5-di-tercibutilfenol)
- 4,4'-metilen-bis(3-tercibutil-5-metilfenol)
- 20. 2,2'-metilen-bis(3-tercibutil-5-metilfenol)

y similares

Los compuestos fenólicos tienen la fórmula



Ejemplos ilustrativos de estos compuestos son:

- 25. 2,5-di-tercibutilhidroquinona
- 2,6-di-tercibutilhidroquinona
- 2,5-di-tercibutil-4-hidroxianisol.

(5) Los compuestos fenólicos que tienen la fórmula

409081

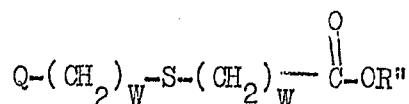


1912

Q-S-Q

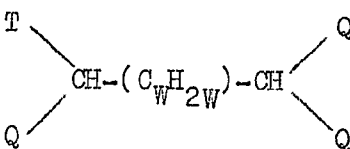
Ejemplos ilustrativos de estos compuestos son:

- 4,4'-tiobis-(2-tercibutil-5-metilfenol)
- 4,4'-tiobis-(2-tercibutil-6-metilfenol)
- 5. 2,2'-tiobis-(6-tercibutil-4-metilfenol)
- 4,4'-tiobis-(2-metil-5-tercibutilfenol)
- (6) Los compuestos fenólicos que tienen la fórmula



Ejemplos ilustrativos de estos compuestos son:

- 10. octadecil-(3,5-dimetil-4-hidroxibenciltio)-acetato,
- dodecil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenciltio)-propionato.
- (7) Los compuestos fenólicos que tienen la fórmula



15.

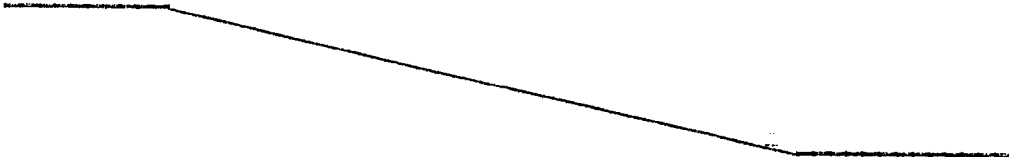
en la que T es hidrógeno y

R o Q tienen el significado indicado antes.

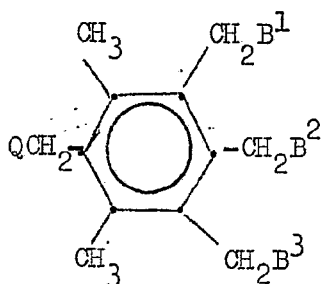
Ejemplos ilustrativos de estos compuestos son:

- 1,1,3-tris(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano,
- 20. 1,1,3-tris(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metilfenil)-butano,
- 1,1,5,5-tetrakis-(3'-tercibutil-4'-hidroxi-6'-metilfenil)-
-n-pentano.

- (8) Los compuestos fenólicos que tienen la fórmula



409081



5.

en la que B^1 , B^2 y B^3 son hidrógeno, metilo o Q, con la salvedad de que cuando B^1 y B^3 son Q entonces B^2 es hidrógeno o metilo y cuando B^2 es Q entonces B^1 y B^3 son hidrógeno o metilo.

10.

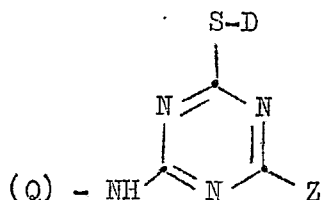
Ejemplos ilustrativos de estos compuestos son:
1,4-di(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno,

1,3,5-tri(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno.

15.

(9) Los compuestos fenólicos que tienen la fórmula

20.



en la que Z es NHQ, -S-D o -O-Q

D es un grupo de alquilo inferior que tiene de 6 a 12 átomos de carbono o $-(C_{w}H_{2w})-S-R''$.

25.

Ejemplos ilustrativos de estos compuestos son:
2,4-bis-(n-octiltio)-6-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxianilina)-1,3,5-triazina
6-(4-hidroxi-3-metil-5-tercibutilanilino)-2,4,-bis-(n-octiltio)-1,3,5-triazina,



1972

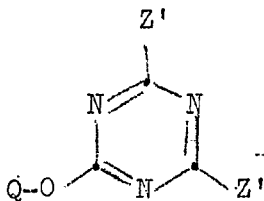
409081

- 6-(4-hidroxi-3,5-dimetilanilino)-2,4-bis(n-octiltio)-
-1,3,5-triazina,
- 6-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilanilin)-2,4-bis-(n-octiltio)-
-1,3,5-triazina,
- 5. 6-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilanilin)-4-(4-hidroxi-3,5-
-di-tercibutilfenoxi)-2-(n-octiltio)-1,3,5-triazina.
- 2,4-bis(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilanilin)-6-(n-octiltio)-
-1,3,5-triazina.

Los estabilizadores fenólicos de triazina antes ci-
tados se describen más ampliamente en la patentes estadouni-
dense nº 3.255.191.

(10) Los compuestos fenólicos que tienen la fórmula

15.



en la que

20.

Z' es -O-Q, -S-D o -S-(C_WH_{2W})-SD.

Ejemplos ilustrativos de estos compuestos son:

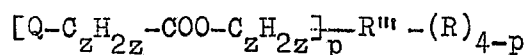
- 2,3-bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenoxi)-6-(n-octiltio)-
-1,3,5-triazina,
- 2,4,6-tris-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-1,3,5-tria-
zina,
- 25. 6-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-2,4-bis-(n-octiltio-
etiltio)-1,3,5-triazina,
- 6-(4-hidroxi-3-metilfenoxi)-2,4-bis-(n-octiltio)-1,3,5-tria-
zina,

409081



- 6-(4-hidroxi-3-tercibutilfenoxi)-2,4-bis-(n-octiltioetiltio)-
-1,3,5-triacina,
- 6-(4-hidroxi-3-metil-5-tercibutilfenoxi)-2,4-bis-(n-octil-
tio)-1,3,5-triazina,
5. 2,4-bis-(4-hidroxi-3-metil-5-tercibutilfenoxi)-6-(n-octil-
tio)-1,3,5-triazina,
- 2,4,6-tris-(4-hidroxi-3-metil-5-tercibutilfenoxi)-1,3,5-
triazina,
- 6-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-2,4-bis-(n-octiltio-
propiltio)-1,3,5-triazina,
10. 6-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-2,4-bis-(n-dodecil-
tioetiltio)-1,3,5-triazina,
- 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-6-butiltio-
-1,3,5-triazina,
15. 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-6-(n-octadecil-
-1,3,5-triazina,
- 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-6-(n-dodecil-
tio)-1,3,5-triazina,
- 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-6-(n-octiltio-
propiltio)-1,3,5-triazina,
20. 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-6-(n-octiltio-
etiltio)-1,3,5-triazina,
- 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-6-(n-dodecil-
tioetiltio)-1,3,5-triazina,
25. Los estabilizadores fenólicos de triazina antes
indicados se describen más ampliamente en la patente estado
unidense nº 3.255.191.

(11) Los compuestos fenólicos que tienen la fórmula



409081



Nov. 1912

en la que

p es un número entero de 2 a 4,

R^m es un radical tetravalente elegido de los hidrocarburos alifáticos con 1 a 30 átomos de carbono,

5.

los mono y ditioéteres alifáticos con 1 a 30 átomos de carbono,

los mono y diéteres alifáticos con 1 a 30 átomos de carbono, y

10.

z es un número entero de 0 a 6.

Ejemplos ilustrativos de estos compuestos son:

Subclase I

n-octadecil-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato,

n-octadecil-2-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-acetato,

15.

n-octadecil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoato,

n-hexil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilbenzoato,

n-dodecil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilbenzoato,

neo-dodecil-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato,

dodecil-beta-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato,

20.

etil-alfa-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenil)-isobutirato,

octadecil-alfa-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenil)-isobutirato,

octadecil-alfa-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenil)-propionato.

Subclase II

2-(n-octiltio)etil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoato,

25.

2-(n-octiltio)etil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenilacetato,

2-(n-octadeciltio)etil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil-acetato,

2-(n-octadeciltio)etil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-benzoato,

2-(2-hidroxietiltio)etil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoato,

409081



- 2,2'-tiodietanol-bis(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)acetato,
 dietilenglicol-bis[3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)propionato]
 2-(n-octadecilito)etil-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)-
 propionato,
5. 2,2'-tiodietanol-bis-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)-
 propionato,
 estereamido-N,N-bis-[etilen-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-
 fenil)propionato],
 n-butilamino-N,N-bis-[etilen-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-
 fenil)propionato],
10. 2-(2-estearoiloxietiltio)etil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-
 benzoato,
 2-(2-hidroxi-etiltio)etil-7-(3-metil-5-tercibutil-4-hidroxi-
 fenil)heptanoato,
15. 2-(2-estearoiloxietiltio)etil-7-(3-metil-5-tercibutil-4-
 -hidroxifenil)heptanoato.

Subclase III

- 1,2-propilenglicol-bis-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)-
 propionato],
20. etilenglicol-bis-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)-
 propionato],
 neopentilglicol-bis-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)-
 propionato],
 etilenglicol-bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)acetato),
25. glicerín-1-n-octadecanoato-2,3-bis-(3,5-di-tercibutil-4-
 -hidroxifenil)acetato,
 pentaetiltritol-tetrakis-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-
 fenil)propionato],
 1,1,1-trimetilol-etano-tris-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-

409081



fenil)propionato.

sorbitol-hexa-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)propionato,
1,2,3-butantriol-tris-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-
propionato],

5. 2-hidroxietil-7-(3-metil-5-tercibutil-4-hidroxifenil)-hepta-
noato,

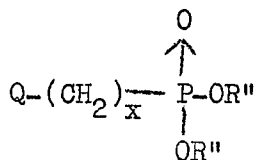
2-estearoiloxietil-7-(3-metil-5-tercibutil-4-hidroxifenil)-
heptanoato,

1,6-n-hexandiol-bis[3',5'-di-tercibutil-4-hidroxifenil)pro-
10. pionato],

Los estabilizadores de éster fenólico de las sub-
clases I, II y III se describen más ampliamente en la patente
estadounidense nº 3.330.859.

(12) Los compuestos fenólicos que tienen la fórmula

15.



en la que

x es un número entero por valor 1 ó 2.

20.

Ejemplos ilustrativos de estos compuestos son:

di-n-octadecil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil-fosfonato,
di-n-octadecil-3-tercibutil-4-hidroxi-5-metil-benzilfosfonato,
di-n-octadecil-1-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-etan-
fosfonato,

25.

di-n-tetradecil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencilfosfonato,
di-n-hexadecil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil-fosfonato,
di-n-docosil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil-fosfonato,
di-n-octadecil-3,5-di-terdibutil-4-hidroxibencilfosfonato,

Los fosfonatos fenólicos de dialquilo(superior) se

409081

= 26 =

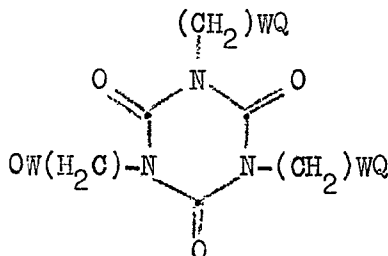
29



describen más ampliamente en la patente estadounidense nº 3.281.505.

(13) Los compuestos fenólicos que tienen la fórmula

5.



en la que W y Q tienen el significado indicado antes.

10.

Ejemplos ilustrativos de dichos compuestos son: tris-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)isocianurato, tris-(3-tercibutil-4-hidroxi-5-metilbencil)isocianurato.

15.

Los isocianuratos de hidroxifenilalqueno se describen más ampliamente en la patente estadounidense nº 3.351.483.

Los estabilizadores de hidrocarburos fenólicos son conocidos y muchos de ellos se encuentran en el comercio.

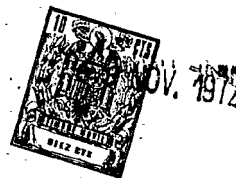
20.

Si bien cualquiera de los antioxidantes antes indicados puede ser útil en combinación con los estabilizadores de luz ultravioleta de este invento, los antioxidantes preferidos los constituyen los fenoles interrumpidos de los grupos 1, 8, 9, 10, 11, 12 y 13 antes citados. Los fenoles interrumpidos más preferidos son los comprendidos en los grupos 1, 9, 11, 12 y 13.

25.

Otros ejemplos de antioxidantes son los de la serie aminoarilica, por ejemplo los derivados de anilina y naftilamina, así como sus derivados heterocíclicos, tales como:

409081



- fenil-1-naftilamina,
fenil-2-naftilamina,
N,N'-difenil-p-fenildiamina,
N,N'-di-secubutil-p-fenilendiamina,
5. 6-etoxi-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina,
6-dodecil-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina,
mono- y di-octiliminodibencilo y 2,2,4-trimetil-1,2-dihidro-
quinolina polimerizada.
10. Los absorbedores de rayos ultravioleta y los protec-
tores de la luz incluyen
- (a) 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazoles, por ejemplo, deri-
vados de 5'-metilo; 3',5'-di-tercibutilo; 5'-tercibuti-
lo; 5-cloro-3',5'-di-tercibutilo; 5-cloro-3'-tercibutil-
-5'-metil-; 3'-secubutil-5'-tercibutilo; 3'-[alfa-me-
tilbencil]-5'-metilo; 3'-(alfa-metilbencil)-5'-metil-
-5-cloro-; 4'-octoxi-; 3',5'-di-terciamil; 3'-metil-5'-
-carbometoxietilo; 5-cloro-3',5'-di-terciamilo.
- (b) 2,4-bis-(2'-hidroxifenil)-6-alkil-S-triazinas, por ejem-
plo, derivados de 6-etilo o 6-undecilo.
20. (c) 2-hidroxibenzofenonas, por ejemplo, derivados de 4-hi-
droxi, 4-metoxi, 4-octoxi-, 4-deciloxi-, 4-dodeciloxi-,
4,2',4'-trihidroxi o 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxi.
- (d) 1,3-bis(2'-hidroxibenzoil)-bencenos, por ejemplo,
25. 1,3-bis-(2'-hidroxi-4'-hexiloxibenzoil)benceno,
1,3-bis-(2'-hidroxi-4'-octoxibenzoil)benceno,
1,3-bis-(2'-hidroxi-4'-dodecilo-xibenzoil)benceno.
- (e) ésteres arílicos a partir de ácidos benzoicos opcional-
mente sustituidos como fenilsalicilato, octilfenilsali-
cilato, dibenzoil-resorcinol, bis-(4-tercibutilbenzoil)-

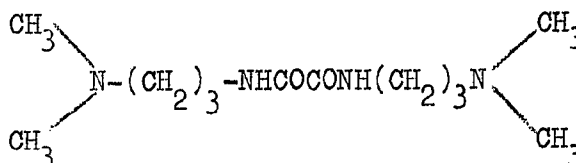
409081



resorcinol, benzoilresorcinol y 2,4-di-tercibutil-fenil-éster, -octadecil-éster y -2-metil-4,6-di-tercibutil-fenil-éster del ácido 3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-benzoico.

- 5. (f) acrilatos, por ejemplo, éster etílico o iso-octílico del ácido alfa-ciano-beta,beta-difenilacrílico, éster metílico o butílico del ácido alfa-carbometoxi-cinnamico y N-(beta-carbonetoxivinil)-2-metil-indolina.
 - (g) Los compuestos de níquel, tales como los complejos de níquel de 2,2'-tiobis-(4-tercioctilfenol), por ejemplo los complejos 1:1 y 1:2, presentando opcionalmente otros enlaces como n-butilamina, trietanolamina o N-ciclohexil-dietanolamina; complejos de níquel de bis-(4-tercioctilfenil)sulfona como el complejo 2:1, presentando opcionalmente otros enlaces como el ácido 2-etilcaprónico; dibutil-ditiocarbamatos de níquel; sales de níquel de ésteres monoalquílicos del ácido 4-hidroxi-3,5-di-tercibutil-bencilfosfónico como los ésteres metílico, etílico o butílico; el complejo de níquel de 2-hidroxi-4-metil-fenil-undecilcetonoxima; y níquel-3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-benzoato, y
 - (h) diaminas del ácido oxálico, por ejemplo, 4,4'-dioctiloxioxanilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-tercibutil-oxanilida,
 - 25. 2,2'-di-dodeciloxi-5,5'-di-tercibutil-oxanilida, 2-etoxi-5-tercibutil-2'-etil-oxanilida, 2-etoxi-2'-etil-oxanilida
- mezclas de oxanilidas de o- y p-metoxi y -etoxi disubstituidas y el compuesto de la fórmula

409081



- Los estabilizadores de fosfito incluyen fosfito de trifenilo, fosfitos de difenilalquilo, fosfitos de dialquil-fenilo, fosfito de trinonilfenilo, fosfito de trilaurilo, fosfito de trioctadecilo, 3,9-di-isodeciloxi-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfaspino-(5,5)-undecano y tri-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenil)fosfito.
10. Los compuestos de descomposición de peróxido para poliolefinas incluyen ésteres de los ácidos beta-tiodipropiónicos, por ejemplo los ésteres de laurilo, estearilo, miristilo o tridecilo, sales de mercaptobencimidazoles como la sal de zinc y la difeniltiourea.
15. Los estabilizadores apropiados de poliamida incluyen las sales cúpricas en combinación con yoduros y/o otros compuestos fosfóricos y sales de manganeso bivalente.
- Los coestabilizadores básicos son, por ejemplo, polivinilpirrolidona, melamina, benzoguanamina, cianurato de trialilo, diciandiamida, derivados de urea, derivados de hidrazina, aminas, poliamidas, poliuretanos sales alcalinas o alcalinotérreas de ácidos grasos superiores saturados o insaturados como el estearato cálcico.
20. Los estabilizadores de cloruro de polivinilo incluyen compuestos orgánicos de estaño, compuestos orgánicos de plomo y sales de Ba/Cd de ácidos grasos.
25. Ejemplos de agentes de nucleación son el ácido 4-tercibutil-benzoico, el ácido adípico y el ácido difenilacético.

409081



Como en el compuesto de la fórmula I se emplea ventajosamente cualquier aditivo ulterior en una proporción comprendida dentro de la gama de 0,01% a 5% en peso, basado en el peso del material polimérico sin tratar.

- 5. En combinaciones binarias con uno o más de los antioxidantes antes indicados o en combinaciones terciarias con dichos antioxidantes y absorbedores de rayos ultravioleta anteriormente referidos, los compuestos de la fórmula I proporcionan envasados estabilizantes muy efectivos en formulaciones de poliolefinas.

A continuación se expondrán algunos ejemplos en los que los porcentajes son en peso, a menos que se indique de otro modo.

15. EJEMPLO 1

4-(4'-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina

- 20. Se disolvieron 5,0 partes de 3,4-dehidro-4-(4'-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina en 250 partes de etanol y se hidrogenó a la temperatura ambiente y presión atmosférica sobre 0,3 partes de catalizador de óxido de platino.

- 25. Una vez cesó la absorción de hidrógeno se separó el catalizador por filtración y se evaporó el filtrado bajo presión reducida. Se cristalizó el sólido en una mezcla de cloroformo-petróleo (punto de ebullición 60-80°C para obtener 3,1 partes del producto deseado, de punto de fusión 218-219°C y con el análisis elemental siguiente:

Requerido para	C	H	O	C,	77,21;	H,	9,93;	N,	6,00
	15	23							

Hallado	C,	77,01;	H,	9,70;	N,	5,73%
---------	----	--------	----	-------	----	-------

- 30. Los ejemplos representados en la tabla I que sigue se prepararon con un método análogo al utilizado en el Ejemplo 1.

409081

" 31 "



TABIA I

Ej. No	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Disolvente de hidrogenación y catalizador	Punto de fusión °C	Fórmula molecular	ANALISIS					
								Requerido (%)			Hallado (%)		
								C	H	N	C	H	N
2	CH ₃	H	H	H	EtOH 5 % Pd/C	170-1	C ₁₆ H ₂₅ WO	77.68	10.19	5.66	78.01	10.22	5.53
3	(CH ₃) ₃ C	H	H	H	EtOH 5% Pd/C	223-5	C ₁₉ H ₃₁ WO	78.84	10.79	4.84	79.10	10.73	4.64
4	(CH ₃) ₃ C	H	H	CH ₃	EtOH 5% Pd/C	172-3	C ₂₀ H ₃₃ WO	71.15	10.96	4.69	78.93	10.85	4.51
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	EtOH 5% Pd/C	155-6	C ₂₁ H ₃₀ WO	79.44	11.11	4.41	79.72	11.17	4.15
6	ciclohexil	H	H	H	EtOH 5 % Pd/C	210-2	C ₂₁ H ₃₃ WO	79.95	10.54	4.41	80.24	10.61	4.16
7	PhCH ₂	H	H	H	MeOH 5 % Pd/C	183-5	C ₂₂ H ₂₉ WO	81.69	9.04	4.33	81.83	9.21	3.92

409081

= 32 =



EJEMPLO 8

4-(3',5'-dimetil-4'-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

5. Se disolvieron 15,0 partes de 3,4-dehidro-4-(3',5'-dimetil-4'-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina en 200 partes de etanol y se dejó reposar sobre varias partes de níquel Raney durante 1 hora. Se separó el catalizador de níquel por filtración y se hidrogenó la solución sobre 2,5 partes de carbón paliado al 5% en una autoclave con
10. presión de hidrógeno de 80 atmósferas y a 80°C. Una vez cesó la absorción de hidrógeno se filtró el catalizador y el filtrado se evaporó hasta sequedad. Se cristalizó el sólido obtenido en una mezcla de cloroformo-petróleo (punto de ebullición 60-80°) para obtener 11 partes del producto deseado fundente a 152-154° y con el análisis elemental siguiente:
- 15.

Requerido para $C_{17}H_{27}NO$ C, 78,11; H, 10,41; N, 5,36

Hallado C, 77,99; H, 10,03; N, 5,00%

EJEMPLO 9

20. Clorhidrato de 4(4'-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

25. Se disolvieron 6 partes de 4(4'-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina en metanol y la solución se trató con ácido clorhídrico concentrado en exceso. Se calentó la solución a 50° durante 15 minutos y luego se evaporó hasta sequedad bajo presión reducida. Se cristalizó el residuo sólido en una mezcla de cloroformo-metanol-petróleo (punto de ebullición 60°-80°C) para obtener 6,0 partes del producto deseado que funde a >300° y que tiene el análisis

409081



elemental siguiente:

Requerido para $C_{15}H_{24}Cl_{10}$ C, 66,78; H, 8,96; N, 5,19; Cl, 13,14

Hallado C, 66,92; H, 9,00; N, 5,08; Cl, 13,43%

EJEMPLO 10

- 5. Acetato de 4(4'-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

Se trataron 6 partes de 4(4'-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina con ácido acético en exceso, de modo análogo al del ejemplo 9. El residuo obtenido, después de evaporación, se cristalizó en una mezcla de cloroformo-metanol-petróleo para obtener 5,7 partes del producto deseado que funde a 220-240° y que tiene el análisis elemental siguiente:

- 10. Requerido para $C_{17}H_{27}NO_3$ C, 69,59; H, 9,28; N, 4,77

- 15. Hallado C, 69,84; H, 9,28; N, 4,52%

EJEMPLO 11

4-(3',5'-dimetil-4'-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo.

- 20. Se disolvieron 14 partes en peso de 4-(3',5'-dimetil-4'-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina y 1 parte en peso de cloruro de bencil-trimetilamonio en 170 partes en peso de metanol y se trataron con una solución de 1 parte en peso de tungstato sódico en un poco de agua. Se adicionaron unas 20 partes en peso de agua, teniendo cuidado de mantener la solución. Se disolvieron 17 partes en peso de peróxido de hidrógeno al 30% en 30 partes en peso de metanol y se instiló esta solución con agitamiento a la solución amínica. Una vez completada la adición se agitó la solución a la temperatura ambiente durante dos horas y
- 25. luego se dejó reposar en ausencia de luz durante dos días.
- 30.

409081



Los cristales anaranjados se separaron y se cristalizaron en etanol-agua para obtener 7,5 partes en peso de producto que funde a 163-165°. Se obtuvieron dos partes más en peso de producto del filtrado de la reacción.

5. Análisis

Calculado para $C_{17}H_{26}NO_2$ C, 73,87; H, 9,48; N, 5,07

Hallado C, 73,66; H, 9,59; N, 4,87%,

EJEMPLO 12

10. 4-(4'-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxil.

Se oxidaron 4,66 partes en peso de 4-(4'-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina con un método análogo al utilizado en el experimento anterior. Al cabo de 14 días se diluyó la solución metanólica con un volumen igual de agua y se extrajo con éter. Se desechó la fase acuosa y se lavó la fase etérea con ácido sulfúrico al 2% y agua. Después del secado ($MgSO_4$) se evaporó la fase orgánica bajo presión reducida. Se cristalizó el residuo en metanol-agua para obtener 2,3 partes en peso del producto que funde a

20. 182-185°.

Análisis:

Calculado para $C_{15}H_{22}NO_2$ C, 72,54; H, 8,93; N, 5,64

Hallado C, 72,84; H, 8,96; N, 5,53%

EJEMPLO 13

25. 4-(3',5'-dimetil-4'-hidroxifenil)-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina.

Se disolvieron 3,0 partes en peso de 4-(3',5'-dimetil-4'-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina y se trataron con 1,0 parte en peso de formaldehído en una bañía de vapor. Después de calentarse la solución durante 12 horas

30.

409081 = 35 =



- se enfrió y se alcalinizó con solución acuosa. El licor de alcalinización se extrajo con éter, se secó la fase etérea con sulfato magnésico y se evaporó bajo presión reducida. La cristalización del residuo en petróleo (punto de ebullición 80-100°) dio 1,9 partes en peso de producto que funde a 144-146°.

Análisis

Calculado para $C_{18}H_{29}NO$ C, 78,49; H, 10,61; N, 5,09

Hallado C, 78,55; H, 10,73; N, 5,03%

10. EJEMPLO 14

4-(4'-benciloxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

- Se disolvieron 6 partes de 4-(4'-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametil-piperidina en 100 partes de hidróxido sódico acuoso al 10%, con calentamiento. Se adicionaron 6 partes de cloruro de benzoilo y se sacudió la mezcla al tiempo que se mantenía la alcalinidad de la solución. Se separó el precipitado y se disolvió en agua caliente. Se alcalinizó esta solución mediante la adición de solución acuosa de carbonato sódico. Se separó el precipitado, se disolvió en éter y la solución etérea se lavó con solución de hidróxido sódico al 10% y agua. Se secó la fase orgánica sobre sulfato magnésico y se evaporó bajo presión reducida. El residuo se cristalizó en petróleo (punto de ebullición 60-80°) para obtener 3 partes del producto deseado que funde a 127-128° y que tiene el análisis elemental siguiente.

Requerido para $C_{22}H_{27}NO_2$ C, 78,30; H, 8,06; N, 4,15

Hallado C, 78,60; H, 8,23; N, 4,43%

EJEMPLO 15

4-(3',5'-dimetil-4'-octanoiloxifenil)-2,2,6,6-

409081



-tetrametilpiperidina.

- Se disolvieron 20 partes de 4-(3',5'-dimetil-4'-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina en 1000 partes de xileno secado por sodio y la solución se calentó en reflujo al tiempo que se agitaba. Se instilaron a la solución en reflujo 6,3 partes de cloruro de octanoilo disuelto en una pequeña cantidad de xileno. La solución se calentó en reflujo durante una noche, se dejó enfriar y se filtró. Se evaporó el filtrado hasta reducido volumen, se disolvió en éter y se lavó con hidróxido sódico acuoso al 2% y agua. Se secó la fase orgánica sobre sulfato magnésico y se evaporó bajo presión reducida. Se destiló el residuo bajo presión reducida para obtener 10,3 partes del producto deseado que tiene un punto de ebullición de 175-178°/0,05 mm y el análisis elemental siguiente:

15. Requerido para $C_{25}H_{41}NO_2$ C, 77,47; H, 10,66; N, 3,61
 Hallado C, 77,50; H, 10,50; N, 3,59%

EJEMPLO 16

20. 4(4'-N-metilcarbamoiloxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

- Se disolvieron 2 partes de 4(4'-N-metilcarbamoiloxifenil)-3,4-dehidro-2,2,6,6-tetrametilpiperidina en 100 partes de metanol y se hidrogenaron a presión y temperatura atmosférica sobre 0,7 partes de carbón paladiado al 5%. Se separó el catalizador y se evaporó el disolvente bajo presión reducida. El residuo se cristalizó en petróleo (punto de ebullición 80-100°) para obtener 1,5 partes del producto deseado, que funde a 133-134° y tiene el análisis elemental siguiente:
25. Requerido para $C_{17}H_{26}N_2O_2$ C, 70,31; H, 9,02; N, 9,65

409081 = 37 =



Hallado C, 70,40; H, 9,02; N, 9,44%

EJEMPLOS 17 a 23

5. Se homogeneizaron 38 partes de polipropileno con 0,76 parte de n-octadecil-beta-(4'-hidroxi-3',5'-tercibutil-fenil)propionato en una máquina amasadora durante un período de 3 minutos. Luego se adicionó 0,19 partes del producto de uno de los ejemplos 1, 8 y 13, 7, 12, 11, 14 y se prosiguió la homogeneización durante otros 7 minutos.

10. Se separó la mezcla homogeneizada de la amasadora y se prensó en una prensa, a una temperatura de 200°C, hasta un grosor de 2 a 3 mm. Luego se cargaron 9 partes de la mezcla de polipropileno en una segunda prensa en la que las placas de prensa se protegieron con una lámina de aluminio de 0,1 mm de grosor. La muestra se circundó mediante cuatro tiras de acero de 0,3 mm de grosor, formando un cuadrado para actuar como separadores entre las láminas de aluminio. Se cerró la prensa y no se aplicó presión durante 2 minutos. Luego se aumentó la presión, durante 2 minutos, hasta un máximo de 12 toneladas y se mantuvo esta presión durante 2 minutos más, siendo la temperatura de 260°C. Se eliminó la presión y el material (0,3 mm de grosor) se enfrió con agua corriente.

15. 2,2 partes de este material se cortaron en la forma de un cuadrado y se volvieron a cargar en la prensa. Las condiciones fueron como para el prensado anterior a excepción de que se utilizó lámina de acero de 0,1 mm de grosor para separar las láminas de aluminio. Se cerró la prensa y no se aplicó presión durante 2 minutos. En otros dos minutos se aumentó la presión a 8 toneladas, siendo la temperatura

20. 25.



409081

- de la prensa de 260°C. Se mantuvo esta presión durante 2 minutos y luego se eliminó la presión. El "emparedado" de la lámina de polipropileno de 0,1 mm de grosor y las láminas de aluminio fue separado y templado inmediatamente durante una hora en un horno de circulación de aire a 150°C. Luego se enfrió el "emparedado" en agua fría corriente y se separaron las láminas de aluminio de la lámina interna de polipropileno extrayéndose los separadores de lámina de acero.
- 5.
10. De la lámina de 0,1 mm se separó una porción que medía 44 mm x 100 mm se expuso a la irradiación de la luz en un dispositivo fadeómetro que constaba de una batería circular de 28 lámparas alternadas de luz solar y luz negra. Las lámparas de luz solar estaban constituidas por lámparas fluorescentes de dos pies de longitud y 20 vatios y se caracterizaban por tener una emisión de punta de 3.000 unidades Angstrom y las lámparas de luz negra estaban constituidas por lámparas ultravioletas, de dos pies de longitud y 20 vatios que se caracterizaban por tener una emisión de punta de 3.500 unidades Angstrom. La muestra se hizo girar concéntricamente en torno a la batería de lámparas de forma que la radiación de éstas se distribuyó uniformemente sobre la porción sometida a ensayo.
- 15.
- 20.
25. Se examinó periódicamente la muestra expuesta y se anotó el tiempo (T) con el que la muestra alcanzó el 50% del estiramiento inicial en rotura.
- Luego se determinó el tiempo (Tc) para el alargamiento de una muestra de control (no conteniendo el producto del ejemplo 1) para disminuir el 50% del alargamiento inicial.

409081 = 39 =



Así pues, puede evaluarse la función del compuesto de la fórmula I como estabilizador de luz, determinando el factor T/Tc.

Los resultados se resumen en la tabla II siguientes:

5.

Tabla II

Ejemplo	Aditivo	Tiempo del 50% del alargamiento inicial en rotura (horas)
-	ninguno	125
10. 17	4-(4'-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina	380
18	4-(3',5'-dimetil-4'-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametil-piperidina	670
15. 19	4-(3',5'-dimetil-4'-hidroxifenil)-2,2,6,6-pentametil-piperidina	695
20	4-(3'-bencil-4'-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina	380
20. 21	4-(4'-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo	540
22	4-(3',5'-dimetil-4'-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametil-piperidina-1-oxilo	320
25. 23	4-(4'-benzoiloxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina	510

Los resultados de la Tabla demuestran claramente

409081

= 40 =



la mejorada estabilidad frente a la luz de la lámina de polipropileno que contiene un estabilizador de conformidad con éste invento comparada con una lámina de polipropileno de control.

5. EJEMPLO 24

Se mezclaron en seco e intensamente 1000 partes en peso de polvo de polipropileno sin estabilizar con 1 parte en peso de n-octadecil-beta-(4'-hidroxi-3',5'-di-tercibutil-fenil)propionato y 2 partes en peso de 4-(4'-benzoxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

10.

Se extrusionó la mezcla seca con temperatura del cilindro comprendida entre 180° y 220°C y se granuló el cabo resultante. La formulación estabilizada así obtenida se fundió por centrifugación y se estiró bajo las condiciones siguientes:

15.

temperaturas de la extrusora	230/265/275°C.
temperatura de fusión en la matriz	270°C
velocidad de la hilatura	400 m/minuto
proporción del estirado	1:5
20. titulación del multifilamento	130/137 denier
resistencia a la tensión	6 g/denier

20.

25.

El multifilamento obtenido se montó en un porta muestras de un aparato Xenotest 150 (Quarzlampen GmbH) utilizando cartulina blanca como respaldo. Con intervalos de 200 horas de exposición se midieron 5 muestras de fibra en relación con su resistencia a la tensión retenida. Los datos obtenidos se trazan frente al tiempo de exposición y el tiempo de exposición (T) para obtener el 50% de pérdida de la resistencia a la tensión original se deriva del diagra-

409081

= 41 =



Este valor se toma como el tiempo de falla.

TABLA III

Ejemplo estabilizador de luz	tiempo (T) de la resistencia a la tensión retenida del 50% (horas)	factor
		T (estabilizado) T (control)
5. - ninguno	800	1.0
- 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-tercibutilfenil)-5-clorobenzotriazol	1630	2.0
10. 24 4-(4'-benzoiloxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina	3350	4.2

EJEMPLO 25

4(4'-n-butiloxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

15. Se disolvió 1 parte de 4-(4-hidroxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina en etanol caliente y se trató con 0,172 partes de hidróxido sódico disuelto en etanol. La solución se agitó y calentó en reflujo al tiempo que se adicionaba 0,65 partes de bromuro n-butílico disuelto en etanol. La solución se calentó en reflujo durante una noche y luego se evaporó bajo presión reducida. El residuo se disolvió en éter y se lavó con agua, solución de hidróxido sódico (3%) y nuevamente con agua. La fase orgánica se seco ($MgSO_4$) y se evaporó bajo presión reducida. El residuo se destiló para obtener el producto deseado que tiene un punto de ebullición de $160^\circ/0,2$ mm y el análisis elemental siguiente:

Requerido para $C_{19}H_{31}NO$ C, 78,84; H, 10,79; N, 4,84

Hallado C, 78,96; H, 10,78; N, 4,55%

409081

= 42 =

409081

EJEMPLO 26

Con un método similar al empleado en el ejemplo 25 se preparó 4-(4-n-dodeciloxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina. El residuo obtenido después de la extracción con álcali se destilo para obtener el producto deseado que tiene un punto de ebullición de 195^o/0,1 mm y el análisis elemental siguiente:

5. Requerido para $C_{27}H_{47}NO$ C, 80,74; H, 11,79; N, 3,49
Hallado C, 80,50; H, 11,59; N, 3,27

10. EJEMPLO 27

Con un método similar al utilizado en el ejemplo 25 se preparó 4-(4-benciloxifenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina. El residuo obtenido después de extracción con álcali se recristalizó en una mezcla de metanol-agua para obtener el producto deseado, que funde a 107-109^o y que tiene el análisis elemental siguiente:

15. Requerido para $C_{22}H_{29}NO \cdot \frac{1}{2} H_2O$ C, 79,50; H, 9,10; N, 4,20
Hallado C, 79,47; H, 9,11; N, 3,93%

= . =

N O T A

20. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes británicas núms. 55419/71 del 30 de Noviembre de 1971 y 32947/72 del 14 de Julio de 1972.

1. Procedimiento para la preparación de hidroxii-

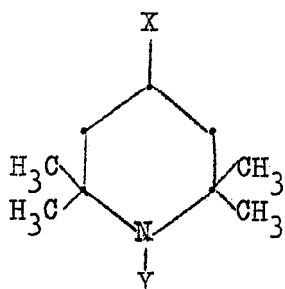
409081

409081.11



aril-tetrametil-piperidinas, particularmente nuevas 4-(4'-hi
droxiaril)-2,2,6,6-tetrametilpiperidinas, útiles como estabi
lizadores de polímeros y que presentan la fórmula general I

5.



I

10.

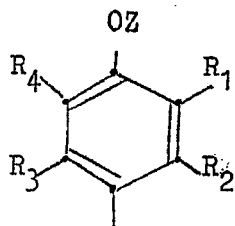
y sus sales, en la que

el sustituyente Y es hidrógeno, O, un radical de alquilo de
cadena lineal o ramificada con 1 a 12 átomos
de carbono, un radical de alquileno o de al-
quinilo con 3 a 12 átomos de carbono o un
radical de aralquilo con 7 a 12 átomos de
carbono, y

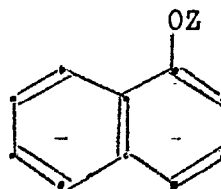
15.

el sustituyente X tiene una de las fórmulas

20.



II



III

25.

donde R₁, R₂, R₃, R₄ son iguales o diferentes y cada uno es
hidrógeno, un radical de alquilo de cadena lineal o rami
ficada con 1 a 9 átomos de carbono, un radical de cicloal
quilo con 5 a 14 átomos de carbono, un radical de aralqui
lo con 7 a 14 átomos de carbono, o un radical de arilo o
alcarilo con 6 a 14 átomos de carbono, y

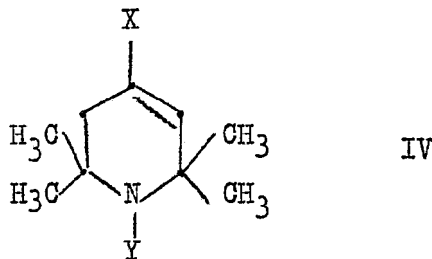
409081

- 44 -

409081



- donde Z es hidrógeno, un radical de alquilo o alquilsustituído con 1 a 20 átomos de carbono, un radical de alqueno o alquínico con 2 a 20 átomos de carbono, un radical cicloalifático con 5 a 12 átomos de carbono, un radical aralifático con 7 a 12 átomos de carbono, un radical aromático con 6 a 12 átomos de carbono o un radical heterocíclico o del grupo $-COZ_1$ en el que Z_1 tiene el mismo significado que Z, o Z_1 es un grupo que tiene la fórmula $-NR_5R_6$, en la que R_5 es hidrógeno o un radical de alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y R_6 es hidrógeno, un radical alifático con 1 a 20 átomos de carbono, un radical cicloalifático con 3 a 12 átomos de carbono o un radical aromático con 6 a 12 átomos de carbono,
5. caracterizado por hidrogenarse
10. a) un compuesto de la fórmula IV



20. donde X e Y tienen la significación descrita antes, excepto que Y no es O o un radical alquénico,
25. b) una sal del compuesto de fórmula IV, bien de la función amínica con una sal de ácido inorgánico, tal como clorhídrico, o de ácido orgánico, tal como acético, o bien de la función fenólica con un metal alcalino, tal como sodio o potasio; cuya hidrogenización se efectúa en presencia de catalizadores, en un medio disolvente inerte en el caso a), tal como un alco

409081

- 45 -

409081



hol alifático de 1 a 4 átomos de carbono, y, en el caso b) preferentemente en solución acuosa, aislándose en este caso el producto de fórmula I por neutralización de la solución acuosa con una base o un ácido.

5. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador de hidrogenación se selecciona preferentemente de entre paladio, platino, rutenio, rodio o níquel Raney, opcionalmente en forma pura o en un soporte del tipo alúmina, carbonato cálcico o carbón.
10. 3.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque, en una variante del mismo, para la preparación de los compuestos de la fórmula I en que I es \dot{O} , se hace reaccionar un compuesto de la fórmula I en que preferentemente Y es hidrógeno con un agente oxidante seleccionado entre peróxido de hidrógeno o un per-ácido, tal como ácido per-fórmico, conduciéndose la reacción preferentemente en solución y en presencia de un catalizador, tal como ácido tungstíco o tungstato sódico.
15. 4.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque, en otra variante del mismo, para la preparación de los compuestos de fórmula I en que Y es distinto de \dot{O} , se hace reaccionar el correspondiente compuesto de fórmula I en que Y es hidrógeno o un agente alquilante, alquenilante, alquinilante o aralquilante del tipo haluro del radial respectivo.
20. 5.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque, en la preparación de los compuestos de fórmula I N-sustituídos, se hace reaccionar el compuesto de fórmula I donde Y es hidrógeno con ácido fórmico o el aldehído o cetona correspondiente a la sustitución prevista.
25. 6.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado

RS

409081

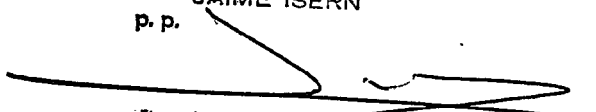
409081



- porque, para la preparación de los compuestos de fórmula I en que Z es el grupo $-COZ_1$, donde Z_1 tiene el significado ya indicado anteriormente, se hace reaccionar el compuesto de fórmula I en que Z es hidrógeno con un agente esterificante, tal como un ácido, un cloruro de ácido, un éster ácido o un anhídrido de ácido, o bien, en una alternativa, se hace reaccionar el compuesto de fórmula I con un agente capaz de formar el grupo uretano con el citado compuesto de fórmula I, tal como un isocianato de alquilo, alquenilo, aralquilo o arilo.
5. 7.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado porque, en otra alternativa del mismo, para la preparación de los compuestos de fórmula I en que Y es como se ha descrito y Z no es hidrógeno, se hace reaccionar un compuesto de fórmula I en que Z es hidrógeno con un metal alcalino, tal como sodio o potasio y, seguidamente, con un agente alquilante, alquenilante, alquinilante o aralquilante del tipo haluro del radical respectivo.
10. 8.- Procedimiento para la preparación de hidroxiaril-tetrametil-piperidinas.
15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 46 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 29 Noviembre 1972

P. a. JAIME ISERN
p. p.


Firmado: JOSE E. NIETO

