



413084

Int. Cl. C08F

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR UN POLIMERO ORGANICO SINTETICO NORMALMENTE PASIBLE DE DETERIORO POR LA RADIACION ULTRAVIOLETA", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a la estabilización de material orgánico que normalmente tiende al deterioro. En particular, el invento se refiere a la protección de polímeros sintéticos frente a los efectos degradantes nocivos (como la decoloración y la fragilización) causados por la exposición a la luz, y en especial a la luz ultravioleta.

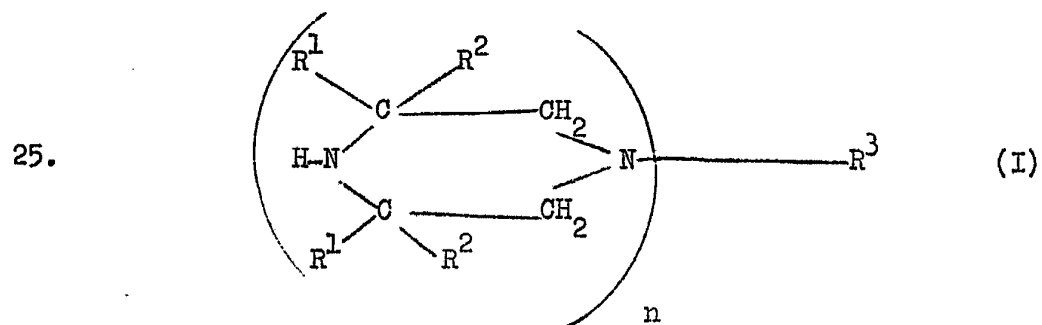
Se sabe que la radiación actínica, sobre todo en la región del ultravioleta próximo, tiene efecto deletéreo tanto sobre el aspecto como sobre las propiedades de los polímeros orgánicos. Por ejemplo, los poliésteres normalmente



incoloros o ligeramente coloreados se amarillean al ser expuestos a la luz del sol, lo mismo que los materiales celulósicos, como el acetato de celulosa. El poliestireno se decolora y agrieta, con pérdida concomitante de sus propiedades físicas deseables, cuando se le expone a la luz actínica, mientras que las resinas vinílicas (como el cloruro de polivinilo y el acetato de polivinilo) se manchan y se degradan. La rapidez de oxidación al aire de las poliolefinas (como el polietileno y el polipropileno) se acelera materialmente con la luz ultravioleta.

Se ha propuesto estabilizar los materiales poliméricos contra el deterioro por la luz ultravioleta mediante el uso de diversos tipos de absorbedores de radiación ultravioleta. Así, en la patente norteamericana 3 004 896 se indican para este fin derivados de 2-(2-hidroxifenil)-benzotriazol, mientras que la patente norteamericana 3 189 630 indica ciertas sales metálicas de ácidos hidroxibenzoicos que son útiles como estabilizadores actínicos en polímeros sintéticos.

El invento que aquí se expone apunta a una clase de estabilizadores de la luz ultravioleta constituidos por un compuesto de la fórmula I



30. en la que  $R^1$  y  $R^2$  son grupos alquílicos, iguales o diferentes, que contienen de 1 a 12 átomos de carbono o



- bien, junto con el átomo de carbono al que están unidos, forman un sistema de anillo monocíclico provisto de 5 a 12 átomos de carbono;
5.  $\underline{n}$  es un número entero por valor de 1 a 2; cuando  $\underline{n}$  es 1,  $R_3$  es hidrógeno, un grupo alquílico de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo bencílico o un grupo de la fórmula
- 10.
- $$-(CH_2)_m \begin{array}{c} H \ O \\ | \ || \\ C - CO - R^5 \\ | \\ R^4 \end{array}$$
- (donde
15.  $R^4$  es hidrógeno o metilo,  $R^5$  es un grupo alquílico de 1 a 20, y preferentemente de 1 a 12, átomos de carbono y  $\underline{m}$  es 0 o 1), mientras que cuando  $\underline{n}$  es 2,
20.  $R^3$  es un grupo alquilénico de 1 a 20 átomos de carbono.
- Una subclase de los compuestos de la fórmula I la constituyen aquellos en los que  $R^1$  y  $R^2$  son grupos alquílicos, iguales o diferentes, que contienen de 1 a 12 átomos de carbono o bien, junto con el átomo de carbono al que están unidos, forman un sistema de anillo monocíclico provisto de 5 a 12 átomos de carbono;
25.  $\underline{n}$  es un número entero por valor de 1 a 2; y cuando  $\underline{n}$  es 1,
30.  $R^3$  es hidrógeno, un grupo alquílico de 1 a 20, y preferentemente de 6 a 12, átomos de carbono o un grupo bencílico,



mientras que cuando  $n$  es 2,

$R^3$

es un grupo alquilénico de 1 a 20, y preferentemente de 2 a 12, átomos de carbono.

Una segunda subclase de los compuestos de la fórmula I la constituyen aquellos en los que

5.

mula I la constituyen aquellos en los que

$R^1$  y  $R^2$

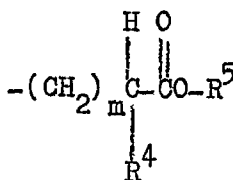
son metilo, o bien, junto con el átomo de carbono al que están unidos, forman un sistema de anillo monocíclico provisto de 5 o 6 átomos de carbono;

10.

$n$   
 $R^3$

es 1; y

es un grupo de la fórmula



15.

donde

$R^4$

es hidrógeno o metilo;

$R^5$

es un grupo alquílico de 1 a 20 átomos de carbono y, preferentemente de 1 a 12 átomos de carbono; y

20.

$m$

es 0 o 1.

Con la expresión "alquilo", representada por  $R^1$  y  $R^2$ , se entiende un grupo hidrocarbúrico saturado, de cadena ramificada o lineal, que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

25.

Ejemplos típicos de tales grupos alquílicos son metilo, etilo, propilo, isopropilo, isobutilo, pentilo, isopentilo, hexilo, octilo o dodecilo. El sistema de anillo monocíclico o grupo cicloalquílico que contiene de 5 a 12 átomos de carbono incluye ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctilo, ciclodecilo, ciclododecilo y los derivados mono- y di-alquilo inferior-substituidos de dichos sistemas de anillo monocíclico.

30.



Los grupos alquílicos preferidos contienen de 1 a 5 átomos de carbono y se da la máxima preferencia al metilo, mientras que el grupo cicloalquílico contiene, por ejemplo, de 5 a 8 átomos de carbono, preferentemente 5 o 6 y con la máxima preferencia 6 átomos de carbono.

5. Cuando  $R^3$  o  $R^5$  son un grupo alquílico de 1 a 20 átomos de carbono, pueden ser metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, pentilo, isopentilo, hexilo, octilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo o eicosilo. Cuando  $R^3$  es un grupo alquilénico de 1 a 20 átomos de carbono puede ser metileno, etileno, propileno, butileno, isobutileno, octileno, decaleno, dodecaleno, octadecaleno o eicosileno.

10. Este invento se refiere también a composiciones de materias estabilizadas contra el deterioro por la luz ultravioleta, las cuales comprenden un polímero orgánico sintético, normalmente pasible de deterioro por la radiación ultravioleta, que contiene de un 0,005% a 5% en peso (respecto al polímero) de los compuestos de la fórmula I, y preferentemente de 0,01% a 2% en peso.

15. Los derivados piperacínicos representados por la fórmula I pueden usarse en combinación con otros estabilizadores actínicos, como los 2-(2-hidroxifenil)-benzotriazoles, las 2-hidroxibenzofenonas, los complejos de níquel y los benzoatos.

20. Los estabilizadores de este invento son aptos para la protección de muchos polímeros sintéticos contra los efectos deletéreos de la luz. Homopolímeros, copolímeros y mezclas respectivas se engloban dentro del ámbito de los substratos que pueden ser estabilizados con los estabilizadores de este invento, junto con los cuales pueden mencionarse el poliestireno, incluyendo el homopoliestireno y los copolíme-



- ros con acrilonitrilo y/o butadieno; las resinas vinílicas formadas por la polimerización de haluros vinílicos o por copolimerización de haluros vinílicos con compuestos polimerizables insaturados (por ejemplo, ésteres vinílicos, ácidos alfa, beta-insaturados y ésteres alfa, beta-insaturados) e hidrocarburos insaturados (como los butadienos y el estireno); las poli-alfa-olefinas, como el polietileno de densidad alta y el de densidad baja, el polietileno reticulado, el polipropileno, el poli-(4-metil-penteno-1), el polibuteno-1, etcétera, con inclusión de copolímeros de poli-alfa-olefinas tales como los copolímeros de etileno/propileno, etcétera; el polibutadieno, el poliisopreno, los poliuretanos tales como los que se preparan a partir de polioles y poliisocianato orgánico; las poliamidas, como la hexametilen-adipamida; los poliésteres, como los tereftalatos de polimetileno; los policarbonatos como los que se preparan a partir de bisfenol A y fosgeno; los poliacetales; el óxido de polietileno; los poliacrílicos, como el poli-acrilonitrilo; los óxidos de polifenileno, como los que se preparan a partir de 2,6-dimetilfenol, etcétera. Polímeros particularmente preferidos para las composiciones de este invento son los polímeros, normalmente sólidos, de alfa-olefinas con 3 átomos de carbono a lo sumo (por ejemplo, etileno y propileno y sus copolímeros).
5. 25. Los polímeros estabilizados de este invento tienen utilidad en los usos normales para los que se emplean plásticos y resultan sobremanera útiles para las películas y las fibras. Los compuestos de este invento pueden incorporarse a la sustancia polimérica durante las operaciones usuales de elaboración; por ejemplo, mediante molturación en caliente, después de lo cual se extruye la composición, se la prensa, se la moldea por inyección, etcétera, formando
10. 30.
15. 20.

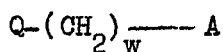


películas, fibras, filamentos, esferas huecas y similares. Cuando el polímero se prepara a partir de un monómero líquido (como en el caso del estireno), puede dispersarse o disolverse el estabilizador en el monómero antes de la polimerización o del curado.

5. Además de los estabilizadores actínicos que se han descrito, las composiciones plásticas pueden contener otros suplementos, tales como plastificantes, pigmentos, rellenos, colorantes, fibras de vidrio u otras, antioxidantes térmicos, etcétera. En la mayoría de las aplicaciones, por ejemplo, es deseable incorporar a la composición de resina antioxidantes térmicos suficientes para proteger al material plástico de la degradación térmica y oxidativa. La cantidad de antioxidante necesario será comparable a la del estabilizador actínico; a saber, de un 0,005% a 5% en peso, y preferentemente de 0,01% a 2% en peso. Ejemplos de tales antioxidantes son los ésteres fosfíticos (como el fosfito de trifenilo y el fosfito de dibutilo) y los fosfitos de alquilario (como el fosfito de dibutilfenilo, etcétera).

10. Los mejores resultados se obtienen con la clase preferida de antioxidantes térmicos, los fenoles impedidos. Estos compuestos han demostrado proporcionar la mejor estabilización térmica con la mínima decoloración en las composiciones de este invento. Ejemplos típicos de estos antioxidantes fenólicos son, entre otros, los siguientes:

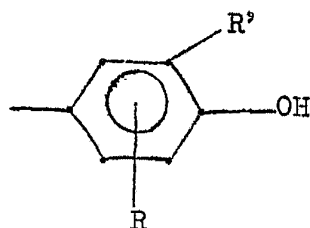
15. 1) Compuestos fenólicos de la fórmula



20. en la que  
30. Q es

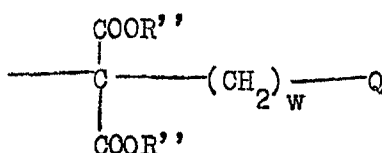


5.



A es  $CR(COOR'')_2$

10.



- R es hidrógeno o alquilo inferior de 1 a 5 átomos de carbono;
15. R' es alquilo inferior de 1 a 5 átomos de carbono;
- R'' es un grupo alquílico de 6 a 24 átomos de carbono; y
- W es un número entero por valor de 0 a 4.

20.

Ejemplos ilustrativos de los compuestos indicados antes son:

- el alfa-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-malonato de di-n-octadecilo,
25. el alfa-(3-tercibutil-4-hidroxi-5-metil-bencil)-malonato de di-n-octadecilo, revelado en la patente holandesa nº 6 711 199, del 19 de Febrero de 1968, y
- el alfa,alfa'-bis-(3-tercibutil-4-hidroxi-5-metilbencil)-malonato de di-n-octadecilo, revelado en la patente holandesa nº 6 803 498, del 18 de Septiembre de 1968.
30. 2) Los compuestos fenólicos de la fórmula general

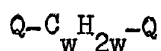
Q-R



Ejemplos ilustrativos de los compuestos así representados son:

- el 2,6-di-tercibutil-p-cresol,
- el 2-metil-4,6-di-tercibutilfenol, etcétera.

5. 3) Los compuestos fenólicos de la fórmula



por ejemplo:

10. el 2,2'-metilen-bis-(6-tercibutil-4-metilfenol),  
 el 2,2'-metilen-bis-(6-tercibutil-4-etilfenol),  
 el 4,4'-butiliden-bis-(2,6-di-tercibutilfenol),  
 el 4,4'-(2-butiliden)-bis-(2-tercibutil-5-metilfenol),  
 el 2,2'-metilen-bis-[6-(1-metilciclohexil)]-4-metilfenol,  
 etcétera.

15. 4) Los compuestos fenólicos de la fórmula



Ejemplos ilustrativos de tales compuestos son:

20. la 2,5-di-tercibutil-hidroquinona,  
 la 2,6-di-tercibutil-hidroquinona y  
 el 2,5-di-tercibutil-4-hidroxianisol.

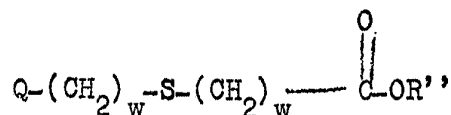
5) Los compuestos fenólicos de la fórmula



25. Ejemplos ilustrativos de tales compuestos son:

- el 4,4'-tio-bis-(2-tercibutil-5-metilfenol),
- el 4,4'-tio-bis-(2-tercibutil-6-metilfenol) y
- el 2,2'-tio-bis-(6-tercibutil-4-metilfenol).

30. 6) Los compuestos fenólicos de la fórmula

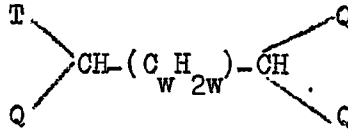




Ejemplos ilustrativos de tales compuestos son:

el 3,5-dimetil-4-hidroxibenciltio)-acetato de octadecilo y el (3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenciltio)-propionato de dodecilo.

5. 7) Los compuestos fenólicos de la fórmula



10. en la que

T es hidrógeno,  
mientras que

R o Q tiene la misma definición que se les ha atribuido antes.

15. Ejemplos ilustrativos de tales compuestos son:

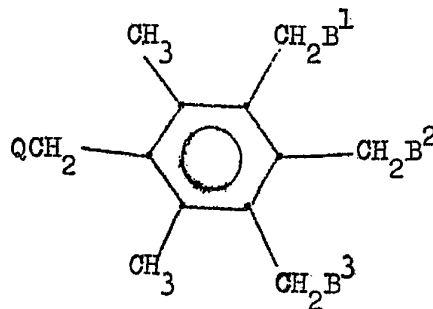
el 1,1,3-tris-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano,

el 1,1,3-tris-(5-tercibutil-4-hidroxi-2-metilfenol)-butano y

20. el 1,1,5,5-tetrakis-(3'-tercibutil-4'-hidroxi-6'-metilfenil)-n-pentano.

8) Los compuestos fenólicos de la fórmula

25.



30.

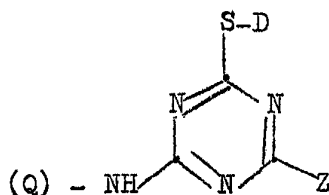
en la que



$B^1$ ,  $B^2$  y  $B^3$  son hidrógeno, metilo o Q, con tal de que cuando  $B^1$  y  $B^3$  sean Q,  $B^2$  sea hidrógeno o metilo, y cuando  $B^2$  sea Q,  $B^1$  y  $B^3$  sean hidrógeno o metilo.

5. Ejemplos ilustrativos de tales compuestos son:  
 el 1,4-di-(3,5-di-terciobutil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno y  
 el 1,3,5-tri-(3,5-di-terciobutil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno.

10. 9) Los compuestos fenólicos de la fórmula



15. en la que

Z es NHQ, -S-D o -O-Q y

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

20. Ejemplos ilustrativos de tales compuestos son:

la 2,4-bis-(n-octiltio)-6-(3,5-di-terciobutil-4-hidroxianilino) 1,3,5-triacina,

la 6-(4-hidroxi-3-metil-5-terciobutilanilino)-2,4-bis-(n-octiltio)-1,3,5-triacina,

25. la 6-(4-hidroxi-3,5-dimetilanilino)-2,4-bis-(n-octiltio)-1,3,5-triacina,

la 6-(4-hidroxi-3,5-di-terciobutilanilino)-2,4-bis-(n-octiltioetiltio)-1,3,5-triacina,

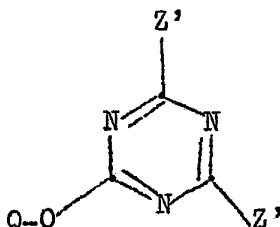
30. la 6-(4-hidroxi-3,5-di-terciobutilanilino)-4-(4-hidroxi-3,5-di-terciobutilfenoxi)-2-(n-octiltio)-1,3,5-triacina y  
 la 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-terciobutilanilino)-6-(n-octiltio)-1,3,5-triacina.



Los estabilizadores fenólicos de triacina anteriores están descritos más plenamente en la patente norteamericana 3 255 191.

10) Los compuestos fenólicos de la fórmula

5.



en la que

10.

Z' es -O-Q, -S-D o  $-S-(C_{W}H_{2W})-SD$

Ejemplos ilustrativos de tales compuestos son:

15.

1a 2,3-bis-(3,5-di-terciobutil-4-hidroxifenoxi)-6-(n-octiltio)-1,3,5-triacina,

1a 2,4,6-tris-(4-hidroxi-3,5-di-terciobutilfenoxi)-1,3,5-triacina,

1a 6-(4-hidroxi-3,5-di-terciobutilfenoxi)-2,4-bis-(n-octiltio)-1,3,5-triacina,

1a 6-(4-hidroxi-3-metilfenoxi)-2,4-bis-(n-octiltio)-1,3,5-triacina,

20.

1a 6-(4-hidroxi-3-terciobutilfenoxi)-2,4-bis-(n-octiltio)-1,3,5-triacina,

1a 6-(4-hidroxi-3-metil-5-terciobutilfenoxi)-2,4-bis-(n-octiltio)-1,3,5-triacina,

25.

1a 2,4-bis-(4-hidroxi-3-metil-5-terciobutilfenoxi)-6-(n-octiltio)-1,3,5-triacina,

1a 2,4,6-tris-(4-hidroxi-3-metil-5-terciobutilfenoxi)-1,3,5-triacina,

30.

1a 6-(4-hidroxi-3,5-di-terciobutilfenoxi)-2,4-bis-(n-octiltiopropiltio)-1,3,5-triacina,

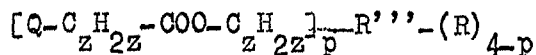
1a 6-(4-hidroxi-3,5-di-terciobutilfenoxi)-2,4-bis-(n-dodeciltioetiltio)-1,3,5-triacina,



- la 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-terciobutilfenoxi)-6-butiltio-1,3,5-triacina,
- la 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-terciobutilfenoxi)-6-(n-octadeciltio)-1,3,5-triacina,
5. la 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-terciobutilfenoxi)-6-(n-dodeciltio)-1,3,5-triacina,
- la 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-terciobutilfenoxi)-6-(n-octiltiopropiltio)-1,3,5-triacina,
- la 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-terciobutilfenoxi)-6-(n-octiltioetiltio)-1,3,5-triacina, y
10. la 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-terciobutilfenoxi)-6-(n-dodeciltioetiltio)-1,3,5-triacina.

Los estabilizadores fenólicos de triacina anteriores están más plenamente descritos en la patente norteamericana 3 255 191.

11) Los compuestos fenólicos de la fórmula



20. en la que

$\text{p}$  es un número entero por valor de 1 a 4;

$\text{R}''$  es un radical tetravalente, tomado de los hidrocarburos alifáticos con 1 a 30 átomos de carbono, los mono- y di-tioéteres alifáticos de 1 a 30 átomos de carbono y los mono- y di-éteres alifáticos de 1 a 30 átomos de carbono; y

25.

$\text{z}$  es un número entero por valor de 0 a 6.

Ejemplos ilustrativos de tales compuestos son:

30.

Subclase I

el 3-(3,5-di-terciobutil-4-hidroxifenil)-propionato de n-octadecilo,



- el 2-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-acetato de n-octadecilo,
- el 3,5-di-tercibutil-hidroxibenzoato de n-octadecilo,
- el 3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilbenzoato de n-hexilo,
5. el 3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilbenzoato de n-dodecilo,
- el 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato de neododecilo,
- el beta-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato de dodecilo,
10. el alfa-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenil)-isobutirato de etilo,
- el alfa-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenil)-isobutirato de octadecilo y
- el alfa-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenil)-propionato de octadecilo.
- 15.

Subclase II

- el 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoato de 2-(n-octiltio)-etilo,
20. el 3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilacetato de 2-(n-octiltio)-etilo,
- el 3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilacetato de 2-(n-octadeciltio)-etilo,
- el 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoato de 2-(n-octadeciltio)-etilo,
25. el 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoato de 2-(2-hidroxi-etiltio)-etilo,
- el bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-acetato de 2,2'-tiodietanol,
- el bis-[3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato] de dietilglicol,
30. el 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato de 2-(n-octadeciltio)-etilo,
- el bis-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato de 2,2'-tiodietanol,



- el N,N-bis-[ etilen-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)-propionato] de estearamida,
- el N,N-bis-[ etilen-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)-propionato] de n-butilimina,
- 5. el 3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-benzoato de 2-(2-estearoiloxietil-tio)-etilo,
- el 7-(3-metil-5-tercibutil-4-hidroxi-fenil)-heptanoato de 2-(2-hidroxi-etil-tio)-etilo y
- el 7-(3-metil-5-tercibutil-4-hidroxi-fenil)-heptanoato de 2-(2-estearoiloxietil-tio)-etilo.
- 10.

Subclase III

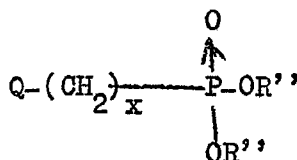
- el bis-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)-propionato] de 1,2-propilenglicol,
- el bis-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)-propionato] de etilenglicol,
- 15. el bis-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)-propionato] de neopentilglicol,
- el bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil-acetato) de etilenglicol,
- 20. el glicerino-1-n-octadecanoato-2,3-bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil-acetato),
- el tetrakis-[3-(3',5'-di-tercibutil-4'-hidroxi-fenil)-propionato] de pentaetil-tritol,
- el tris-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)-propionato de 1,1,1-trimetilol-etano,
- 25. el hexa-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)-propionato] de sorbitol,
- el tris-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)-propionato] de 1,2,3-butan-triol,
- 30. el 7-(3-metil-5-tercibutil-4-hidroxi-fenil)-heptanoato de 2-hidroxi-etilo,
- el 7-(3-metil-5-tercibutil-4-hidroxi-fenil)-heptanoato de 2-estearoiloxietilo y



el bis-[(3',5'-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato]  
de 1,6-n-hexandiol.

5. Los estabilizadores de éster fenólico anteriores, de las subclases I, II y III, están descritos más plenamente en la patente norteamericana 3 330 859, nº de serie 354 464, presentada el 24 de Marzo de 1 964, y la patente norteamericana 3 644 482, nº de serie 861 475, presentada el 25 de Septiembre de 1 969, respectivamente.

10. 12) Los compuestos fenólicos de la fórmula



15. en la que  $\underline{x}$  es un número entero por valor de 1 o 2.

Ejemplos ilustrativos de tales compuestos son:

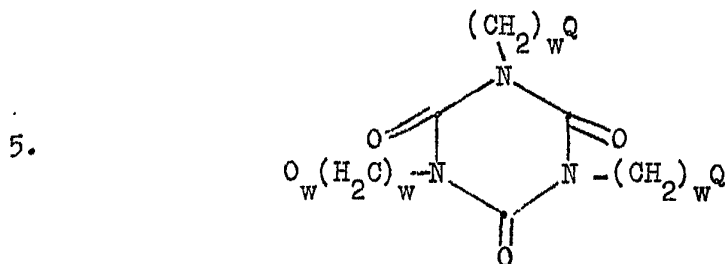
- el 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil-fosfonato de di-n-octadecilo,
- el 3-tercibutil-4-hidroxi-5-metilbencil-fosfonato de di-n-octadecilo,
- 20. el 1-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-etanfosfonato de di-n-octadecilo,
- el 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil-fosfonato de di-n-tetradecilo,
- 25. el 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil-fosfonato de di-n-hexadecilo,
- el 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil-fosfonato de di-n-docosilo y
- el 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil-fosfonato de di-n-octadecilo.
- 30.

Los fosfonatos fenólicos de di-alquilo(superior) anteriores están descritos más plenamente en la patente nor-



teamericana 3 281 505.

13) Los compuestos fenólicos de la fórmula



en la que

10. w y Q tienen la misma definición que se les ha atribuido antes.

Ejemplos ilustrativos de tales compuestos son:

15. el isocianurato de tris-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencilo) y  
el isocianurato de tris-(3-tercibutil-4-hidroxi-5-metilbencilo).

Los isocianuratos de hidroxifenilalquenilo anteriores están descritos más plenamente en la patente norteamericana 3 531 483.

20. Los estabilizadores de hidrocarburo fenólico anteriores son conocidos y muchos se hallan disponibles en el comercio.

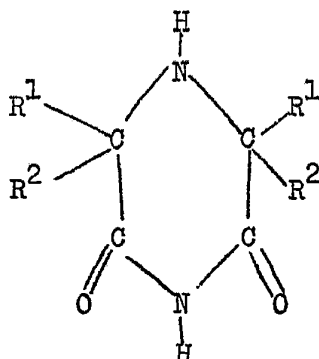
25. Aunque cualquiera de los antioxidantes que se han mencionado antes puede ser útil en combinación con los estabilizadores de luz ultravioleta de este invento, los antioxidantes preferidos son los fenoles impedidos de los grupos 1, 8, 9, 10, 11, 12 y 13 que se ha expuesto anteriormente. Los fenoles impedidos de máxima preferencia son los de los grupos 1, 9, 11, 12 y 13.

30. Los compuestos de este invento, cuando  $R^3$  es distinto de hidrógeno o de un grupo de éster, pueden prepararse por



reacción de una piperacín-diona substituida de la fórmula

5.



II

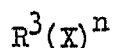
10.

en la que

 $R^1$  y  $R^2$ 

tienen la misma definición que se les ha asignado antes,

con un compuesto orgánico monohalo o dihalo de la fórmula



15.

en la que

 $R^3$ 

es un grupo alquílico o alquilénico de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo bencílico;

 $n$ 

es 1 o 2; y

X

es un halógeno (de preferencia, cloro o bromo),

20.

seguida por reducción con hidruro de litio-aluminio. La reacción de alquilación se efectúa preparando primeramente la sal alcalina o alcalinotérrea del compuesto de la fórmula II y haciendo reaccionar la sal resultante con el haluro orgánico apropiado, en un disolvente como la dimetilformamida, el isopropanol o la acetona, a unos 75°C. Para formar las sales de

25.

los compuestos de la fórmula II pueden usarse bases como KOH, NaOH,  $KOCH_3$ ,  $KNH_2$ , etcétera. Los compuestos de este invento en los que  $R^3$  es hidrógeno se preparan reduciendo los compuestos de la fórmula II con hidruro de litio-aluminio.

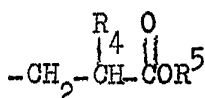
30.

Los compuestos de la fórmula II en los que  $R^1$  y  $R^2$  forman un anillo monocíclico con el átomo de carbono al que

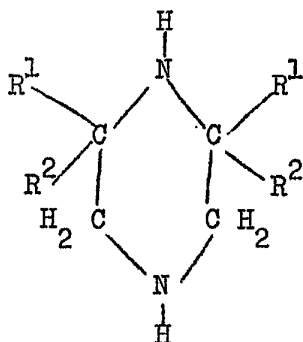


- están unidos pueden prepararse por la autocondensación de una cicloalquil-amino-cianohidrina, según el procedimiento descrito por R Sudo y S. Ichihara, Bull, Chem. Soc. Japan 36, 34 (1963), e hidrólisis consecutiva como describen E.F. J. Dwyntee y col.,
5. Recueil de Chemie des Pays Bas 87 945 (1968). La cicloalquil-amino-cianohidrina se forma por la adición en secuencia de cianuro de hidrógeno y amoníaco a una cicloalcanona, como describen W.E. Noland, R.J. Sudberg y M.L. Michaelson, J. Org. Chem. 28, 3576 (1963). Aunque las referencias anteriores tratan específicamente el caso del cicloalquilo, se ha comprobado que los procedimientos que contienen son factibles también en el caso del alquilo; por ejemplo, sustitución de la cicloalcanona (como la ciclohexanona) por una alcanona (como la acetona) en el procedimiento anterior.
- 10.

15. Los compuestos de la fórmula I en los que R<sup>3</sup> es un grupo de éster de la fórmula



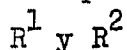
20. pueden prepararse haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula



III

- 25.

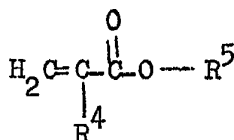
en la que



tienen la misma definición que se les ha asignado antes,

con un acrilato de la fórmula

- 30.



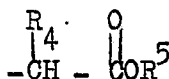


en la que

$R^4$  y  $R^5$  tienen la misma definición que antes.

La reacción se efectúa bajo atmósfera de nitrógeno, en un disolvente como el tolueno y a temperatura de unos 90°C.

5. Cuando  $R^3$  es un grupo de éster de la fórmula



los compuestos de la fórmula I se preparan haciendo reaccionar compuestos de la fórmula III con haloésteres de la fórmula



en la que

X es un halógeno (como cloro o bromo).

15. Ejemplos de haluros orgánicos que pueden hacerse reaccionar con las sales de los compuestos de la fórmula II son, entre otros, los monohaluros orgánicos, como el yoduro de metilo, el cloruro de etilo, el bromuro de propilo, el cloruro de isopropilo, el bromuro de butilo, el bromuro de pentilo, el cloruro de isopentilo, el bromuro de hexilo, el bromuro de octilo, el bromuro de dodecilo, el cloruro de tetradecilo, el bromuro de hexadecilo, el bromuro de octadecilo, el bromuro de eicosilo, el cloruro de bencilo, etcétera; y los dihaluros orgánicos, como el bromuro de metileno, el dibromoetano, el 1,3-dibromopropano, el 1,3-dibromobutano, el 1,4-dibromobutano, el 1,8-dibromooctano, el 1,12-diclorododecano, el 1,2-diclorooctano, el 1,18-dibromooctadecano, el 1,20-dibromoeicosano, etcétera. El monohaluro orgánico preferido es un haluro de alquilo provisto de 6 a 18 átomos de carbono. El dihaluro preferido contiene de 2 a 12 átomos de carbono.
- 20.
- 25.
- 30.



Los ejemplos que siguen, presentados para ilustración y sin implicar limitación, contribuyen a simplificar la naturaleza de este invento. En estos ejemplos, el porcentaje (%) es porcentaje en peso.

5.

Ejemplo 1

L-aminociclohexanocarbonitrilo

10. En un matraz de tres cuellos y 200 cc de capacidad, provisto de agitador, termómetro, condensador, tubo secador y tubo para la admisión de gas, se depositaron 100 g (0,8 moles) de ciclohexanon-cianohidrina. Se enfrió la mezcla reaccional hasta 15°C con un baño de hielo y se introdujo en ella por el tubo de admisión de gas, durante 6 horas, amoníaco gaseoso anhidro. Luego se detuvo la reacción y se dejó reposar la mezcla por una noche.

15.

Al día siguiente se hizo pasar de nuevo amoníaco anhidro por la mezcla reaccional, durante 5 horas y a 25°C, y a continuación se la barrió con N<sub>2</sub> seco para arrastrar cualquier exceso de NH<sub>3</sub>. Luego se disolvió el producto en 250 cc de benceno, se lavó la solución bencénica dos veces con 250 cc de agua y se la secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro. La evaporación del benceno dió el producto en forma de un aceite ligeramente amarillento.

20.

25. De manera semejante se preparó L-aminoisobutironitrilo, empleando, en lugar de la ciclohexanon-cianohidrina, una cantidad equivalente de acetón-cianohidrina.

Ejemplo 2

Bis-(1-cianociclohexil)-amina

30. En un matraz de tres cuellos y fondo redondo, provisto de admisión capilar para el nitrógeno y condensador de aire, se depositaron 48,2 g (0,39 moles) de L-amino-ciclohexan-carbonitrilo. Se calentó la mezcla reaccional en un baño de aceite a 75-100°C de temperatura del baño, durante 1 hora,



- y se la colocó en vacío utilizando un aspirador de agua. Se prosiguió la reacción por 24 horas, se enfrió la mezcla hasta la temperatura del ambiente, se quitó el vacío, se trituró la masa cristalina con éter y se la filtró por succión, lo que
5. dió 19,1 g de cristales blancos, con punto de fusión de 133-138°C.

De manera semejante se preparó bis-(1-cianoisopropilamina), empleando en lugar del 1-aminociclohexanocarbonitrilo, una cantidad equivalente de 1-aminoisobutironitrilo.

10.

Ejemplo 3

7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecan-14,16-diona

- A 406 g de  $H_2SO_4$  al 96% contenidos en un matraz de tres cuellos y 500 cc de capacidad, provisto de agitador, termómetro y embudo para polvo, se añadieron, con agitación y refrigeración, 30,0 g de bis-(1-cianociclohexil)-amina en polvo,
15. en un período de unas 2 horas. Durante la adición, se mantuvo la temperatura de la mezcla reaccional a 0-5°C con el uso de un baño de hielo. Luego se dejó calentar la mezcla reaccional hasta la temperatura del ambiente y se la dejó en agitación
20. por una noche. A continuación se calentó la mezcla hasta 100°C por una hora, se la enfrió hasta unos 15°C y se la vertió en 3000 g de hielo. Se neutralizó a pH 7 la mezcla acuosa por adición de unos 800 cc de NaOH 10 N, se recogió, filtrando por succión, el precipitado resultante, se le lavó bien con agua
25. y se le secó en una estufa de vacío. Se obtuvo un polvo blanco, de punto de fusión 155-160°C.

De manera semejante se preparó 2,2,6,6-tetrametil-3,5-dicetopiperacina, empleando, en lugar de la bis-(1-cianohexil)-amina, una cantidad equivalente de bis-(1-cianoisopropilamina).

30.

Ejemplo 4

7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecano



- En un matraz Morton de 2 litros, seco, que estaba provisto de agitador, condensador, embudo de goteo y admisión de  $N_2$ , se depositó una suspensión de 6,43 g de hidruro de litio-aluminio en 380 cc de éter seco. Agitando y bajo atmósfera de  $N_2$  se añadió a la suspensión una lechada de 17,6 g (0,070 moles) de 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]-hexadecan-14,16-diona en 700 cc de éter, con progresión tal que se mantuviera un suave reflujo. Luego se dejó la mezcla reaccional en agitación por media hora y se la calentó en ebullición con reflujo durante 21 horas. Al final de este tiempo, se enfrió la mezcla reaccional hasta  $5^\circ C$  y se le instiló cuidadosamente agua hasta que el sólido precipitado se volvió blanco y granular. Se hizo filtrable el precipitado sólido por adición de 400 g de sulfato sódico anhidro, se filtró por succión la mezcla reaccional y se lavó bien con éter adicional el sólido recogido. Se combinaron el filtrado y las lavazas etéreas, se secaron sobre sulfato sódico anhidro y se evaporaron bajo presión reducida. El residuo, recogido en una cantidad mínima de benceno caliente y n-hexano, se añadió a la ebullición hasta que se formó un precipitado. Se dejó reposar la solución a la temperatura del ambiente por unas 48 horas y a continuación se filtró para separar una cantidad secundaria de sólido que se había formado. Se enfrió el filtrado a  $5^\circ C$  durante unas 14 horas y los cristales formados se recogieron por succión, lo que proporcionó el producto en forma de cristales blancos, de punto de fusión  $89-90^\circ C$ .

30. Siguiendo el procedimiento anterior, pero reemplazando la 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecan-14,16-diona por una cantidad equivalente de 2,2,6,6-tetrametil-3,5-dicetopiperacina, se obtiene 2,2,6,6-tetrametilpiperacina.

Ejemplo 5

15-octadecil-7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecano



- En un matraz de tres cuellos y 300 cc de capacidad, seco y provisto de condensador con tubo de secado, termómetro, embudo de goteo y admisión de nitrógeno, se depositaron 50 cc de éter y, bajo atmósfera de nitrógeno, se añadieron en porciones 0,82 g (0,022 moles) de hidruro de litio-aluminio. Se enfrió la lechada de éter y  $\text{LiAlH}_4$  en un baño de hielo y se le añadió a gotas, agitando y en un periodo de 1 1/2 horas, una solución de 4,5 g (0,009 moles) de 15-octadecil-7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecan-14,16-diona en 100 cc de éter. Luego se calentó la mezcla reaccional a punto de ebullición en reflujo por unas 12 horas, se la enfrió hasta  $5^\circ\text{C}$  y se le añadió cuidadosamente agua hasta que el sólido se hubo vuelto blanco y granular. A continuación se añadió sulfato sódico anhidro para hacer filtrable el sólido, se filtró por succión la mezcla reaccional, se lavaron bien con éter las sales recogidas, se combinaron el filtrado etéreo y las lavazas y se concentraron hasta sequedad bajo presión reducida. La recristalización del residuo en acetona dió cristales incoloros, de punto de fusión  $38-41^\circ\text{C}$ , del material deseado.
20. Siguiendo el procedimiento anterior, pero sustituyendo la 15-n-octadecil-7,15-diazadispiro[5,1,5,3]-hexadecan-14,16-diona por una cantidad equivalente de:
- a) 15-bencil-7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecan-14,16-diona,
  - b) 15,15'-dodecanmetilen-bis-(7,15-diazadispiro [5,1,5,3]hexadecan-14,16-diona),
  - c) 15,15'-n-octametilen-bis-(7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecan-14,16-diona),
  - d) 15,15'-tetrametilen-bis-(7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecan-14,16-diona),
  - e) 15-metil-7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecan-14,16-diona,
  - f) 15-n-octil-7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecan-14,16-diona,



- g) 4-n-octadecil-2,2,6,6-tetrametil-3,5-dicetopiperacina,
- h) 4-bencil-2,2,6,6-tetrametil-3,5-dicetopiperacina,
- i) 4,4'-(n-dodecametilen)-bis-(2,2,6,6-tetrametil-3,5-dicetopiperacina,
5. j) 4,4'-(n-octametilen)-bis-(2,2,6,6-tetrametil-3,5-dicetopiperacina,
- k) 4,4'-(tetrametilen)-bis-(2,2,6,6-tetrametil-3,5-dicetopiperacina,
10. l) 4-metil-2,2,6,6-tetrametil-3,5-dicetopiperacina,
- m) 4-n-octil-2,2,6,6-tetrametil-3,5-dicetopiperacina,
- n) 23-n-octadecil-11,23-diazadispiro[9,1,9,3]tetracosan-22,24-diona,
- o) 4-bencil-2,6-dimetil-2,6-dipentil-3,5-dicetopiperacina,
15. p) 4-n-octil-2,2,6,6-tetranonil-3,5-dicetopiperacina,
- se obtienen, respectivamente, los compuestos siguientes:
- a) 15-bencil-7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecano,
- b) 15,15'-dodecametilen-bis-(7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecano), de punto de fusión 102-106°C,
20. c) 15,15'-n-octametilen-bis-(7,15-diazadispiro[5,1,5,3]-hexadecano),
- d) 15,15'-tetrametilen-bis-(7,15-diazadispiro[5,1,5,3]-hexadecano),
25. e) 15-metil-7,15-diazadispiro[5,1,5,3]-hexadecano,
- f) 15-n-octil-7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecano,
- g) 4-n-octadecil-2,2,6,6-tetrametilpiperacina,
- h) 4-bencil-2,2,6,6-tetrametilpiperacina,
- i) 4,4'-(n-dodecametilen)-bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperacina),
30. j) 4,4'-(n-octametilen)-bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperacina),



- k) 4,4'-(tetrametilen)-bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperacina),
- l) 4-metil-2,2,6,6-tetrametilpiperacina,
- m) 4-n-octil-2,2,6,6-tetrametilpiperacina,
5. n) 23-n-octadecil-11,23-diazadispiro[9,1,9,3]tetra-  
cosano,
- o) 4-bencil-2,6-dimetil-2,6-dipentilpiperacina,
- p) 4-n-octil-2,2,6,6-tetranonilpiperacina.

Ejemplo 6

10. Prueba de exposición a la luz artificial

El deterioro de la mayoría de los polímeros causado por la radiación ultravioleta es tan lento a las temperaturas del ambiente, incluso en ausencia de estabilizadores, que la investigación de los efectos de los estabilizadores debe rea-  
15. lizarse generalmente a temperaturas altas o bien en un dispositivo para la exposición acelerada a la luz artificial, con el fin de obtener resultados en un espacio de tiempo conveniente. La prueba efectuada en los polímeros utilizando un dispositivo para exposición a la luz artificial es la que se describe a  
20. continuación.

a) Preparación de la muestra

Película de 5 milésimas de pulgada: se combina perfectamente con las cantidades indicadas de aditivos polipropileno no estabilizado, en polvo (Hercules Profax 6501). El ma-  
25. terial combinado se muele luego en una laminadora de dos rodillos a 182°C y durante 5 minutos. La hoja molida se moldea por compresión a 220°C y bajo presión de 175 psi, formando una película de 5 milésimas de pulgada de espesor, que se refrigera con agua en la prensa.

30. b) Método de ensayo

Esta prueba se realiza en una unidad FS/BL, fundamentalmente del tipo de la American Cyanamid, constituida por

413084



- 40 tubos de lámparas solares fluorescentes y luces negras, alternantes (20 de cada tipo). Se monta la película de muestra de 5 milésimas de pulgada en portatarjetas IR de 3 x 2 pulgadas, con ventanillas de 1/4 x 1 pulgadas, y se colocan los portatarjetas sobre un tambor giratorio a 2 pulgadas de distancia de las lámparas en la unidad FS/BL. Se anota el tiempo en horas para el desarrollo de 0,5 unidades de absorbanza de carbonilo según indicación del espectrofotómetro infrarrojo. El desarrollo de grupos funcionales de carbonilo en el polímero es proporcional a la cantidad de degradación causada por la exposición a la luz ultravioleta.

- Los resultados de ensayo que se exponen a continuación se obtuvieron siguiendo los procedimientos que se han descrito antes. Las cantidades de los aditivos están expresadas en porcentaje en peso respecto al peso del polímero

TABLA I

<u>Formulación</u> <sup>+</sup>	<u>Tiempo en horas para</u> <u>0,5 unidades de ab-</u> <u>sorbancia de carbonilo</u>
0,5% de 7,15-diazadispiro[5,1,5,3] hexadecano	1490
0,5% de 15-octadecil-7,15-diazadis- piro[5,1,5,3]hexadecano	980
0,5% de 15,15'-dodecametilen-bis- (7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexa- decano)	1060
25. Control <sup>+</sup>	278

<sup>+</sup> Cada una de las muestras ensayadas y el control contienen 0,2% de (3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil)-fosfonato de di-octadecilo, que es un antioxidante que impide la degradación oxidativa del polipropileno.

30. En lugar del (3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil)-fosfonato de di-octadecilo pueden emplearse en las composicio-



nes mencionadas antes otros antioxidantes fenólicos impedidos; por ejemplo:

- el alfa-(3-tercibutil-4-hidroxi-5-metilbencil)-malonato de di-n-octadecilo,
5. la 2,4-bis-(n-octiltio)-6-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triacina,
- el 3-(3',5'-di-tercibutil-4'-hidroxifenil)-propionato de octadecilo,
- el tetrakis-[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato] de pentaetiltritol y
10. el isocianurato de tris-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencilo).

#### Ejemplo 7

- a) Una composición que comprenda terpolímero de acrilonitrilo/butadieno/estireno y 1% en peso de 15,15'-n-dodecametilen-bis-(7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecano) resiste a la fragilización ocasionada por la exposición a la luz ultravioleta más tiempo que una composición que no contenga el estabilizador.
- 15.
- b) Una composición que comprenda un poliuretano preparado a partir de diisocianato de tolueno y alquilen-policles más 1,0% en peso de 15-bencil-7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecano es más resistente a la luz solar, a las lámparas solares fluorescentes, a las luces negras y a las luces fluorescentes que el poliuretano sin formular.
- 20.
- c) Una composición que comprenda un policarbonato preparado a partir de bisfenol A y fosgeno más 1% en peso de 4-n-octadecil-2,2,6,6-tetrametilpiperacina resiste a la decoloración ocasionada por la exposición a la luz ultravioleta más tiempo que una composición que no contenga el estabilizador.
- 25.
30. d) Una composición que comprenda un poliéster (teref-



talato de polietileno) y 0,2% en peso de 7,15-diazadispiro [5,1,5,3]hexadecano resiste a la decoloración ocasionada por la exposición a la luz ultravioleta más tiempo que una composición que no contenga el estabilizador.

5. e) Una composición que comprenda metracrilato de polimetilo y 0,25% en peso de 15,15'-n-dodecanmetilen-bis-(7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecano) resiste a la decoloración ocasionada por la exposición a la luz ultravioleta más tiempo que una composición que no contenga el estabilizador.

10. Ejemplo 8

- a) Se prepara un polietileno lineal estabilizado incorporándole 0,5% en peso de 4-bencil-2,2,6,6-tetrametilpiperacina. Las composiciones estabilizadas resisten a la fragilización ocasionada por la exposición a la luz ultravioleta más tiempo que una composición que no contenga el estabilizador.

15. b) Se prepara una poliamida (nylon 6,6) estabilizada incorporándole 0,1% de 15-n-octadecil-7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecano. La estabilidad frente a la luz de la composición estabilizada es superior a la de una poliamida no estabilizada.

20. c) Se prepara un polímero de óxido de polifenileno (obtenido por polimerización de 2,6-dimetilfenol) estabilizado incorporándole 0,5% en peso de 15,15'-tetrametilen-bis-(7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecano). Las composiciones estabilizadas resisten a la fragilización ocasionada por la exposición a la luz ultravioleta más tiempo que una composición que no contenga el estabilizador.

25. d) Se prepara un poliestireno cristalino estabilizado incorporándole 0,1% en peso de 4,4'-(dodecametilen)-bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperacina). Las composiciones estabilizadas resisten a la fragilización ocasionada por la exposición a la luz ultravioleta más tiempo que una composición que no contenga

413084



ga el estabilizador.

Ejemplo 9

5. Se estabiliza contra la pérdida de propiedades de alargamiento por exposición a la luz ultravioleta una resina de poliestireno de gran impacto que contiene elástomero (por ejemplo, butadieno/estireno) incorporándole 0,3% en peso de 15-n-octadecil-7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecano.

10. Se disuelve en cloroformo la resina no estabilizada y luego se añade el estabilizador. A continuación se vierte la mezcla en una placa de vidrio y se evapora el disolvente, para obtener una película uniforme, que, una vez seca, se retira y corta y luego se prensa durante 7 minutos a temperatura de 163°C y con presión de 2 000 libras por pulgada cuadrada, formando una hoja de espesor uniforme (25 milésimas de pulgada). Se cortan las hojas en tiras de 4 x 0,5 pulgadas aproximadamente y una parte de estas tiras se mide en el Instron Tensile Testing Apparatus (Instron Engineering Corporation, de Quincy, Massachusetts) para comprobar el porcentaje de alargamiento. Las demás tiras se colocan en una cámara FS/BL, como  
15. en el Ejemplo 3, b), salvo que se mide el tiempo hasta el 50% de reducción en el alargamiento. La resina de poliestireno estabilizada conserva su capacidad de alargamiento más tiempo que la resina no estabilizada.  
20.

25. Se obtienen resultados semejantes cuando se usa, en lugar del estabilizador mencionado antes, una cantidad equivalente de uno de los estabilizadores siguientes:

- a) 0,1% en peso de 4,4'-(tetrametilen)-bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperacina),
- b) 0,2% en peso de 15,15'-n-octametilen-bis-(7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecano),  
30.
- c) 1,0% en peso de 15-metil-7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecano,



- d) 0,1% en peso de 4-n-octadecil-2,2,6,6,-tetrametilpiperacina,
- e) 0,1% en peso de 4-metil-2,2,6,6-tetrametilpiperacina,
- f) 0,5% en peso de 4,4'-(n-octametilen)-bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperacina),
- 5. g) 1% en peso de 4-n-octil-2,2,6,6-tetrametilpiperacina,
- h) 0,5% en peso de 23-n-octadecil-11,23-diazadispiro [9,1,9,3]tetracosano,
- i) 0,5% en peso de 4-bencil-2,6-dimetil-2,6-dipentilpiperacina,
- 10. j) 0,5% en peso de 4-n-octil-2,2,6,6-tetranonilpiperacina.

A las composiciones mencionadas antes pueden incorporarse también antioxidantes, por ejemplo:

- 15. el alfa, alfa'-bis-(3-tercibutil-4-hidroxi-5-metilbencil)-malonato de di-n-octadecilo,
- la 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-6-(n-octiltioetil)-1,3,5-triacina,
- la 2,4-bis-(3,5-di-tercibutil-hidroxifenoxi)-6-(n-octiltio)-1,3,5-triacina,
- 20. el 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil-fosfonato de di-n-octadecilo y
- el 3-(3',5'-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato de octadecilo,
- 25. respectivamente.

Ejemplo 10

Beta-(15,7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecan)-propionato de metilo

- 30. En un matraz de 100 cc, provisto de agitador, termómetro, condensador y admisión de N<sub>2</sub>, se depositaron 8,9 g (0,04 moles) de 7,15-diazadispiro[5,1,5,3] hexadecano y 20 cc de acrilato de metilo y se calentó la mezcla reaccional en reflu-



5. jo por 24 horas. Se modificó el aparato para la destilación y se destiló de la mezcla reaccional el exceso de acrilato de metilo. El residuo se recogió en hexano caliente y se enfrió, y los cristales que se formaron se recogieron filtrando por succión. La evaporación del filtrado dio 9,2 g del producto deseado, en forma de un líquido límpido.

10. Siguiendo el procedimiento, anterior pero reemplazando el 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecano por una cantidad equivalente de 2,2,6,6-tetrametilpiperacina, se obtiene beta-(4- { 2,2,6,6-tetrametilpiperacino } )-propionato de metilo.

Ejemplo 11

20. Siguiendo en esencia el procedimiento del Ejemplo 10, pero substituyendo los reactivos empleados (o sea el 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecano y el metacrilato) por una cantidad equivalente de los reactivos siguientes:

a) 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecano + acrilato de n-dodecilo,

20. b) 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecano + acrilato de isobutilo,

c) 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecano + acrilato de n-octadecilo,

d) 2,2,6,6-tetrametilpiperacina + acrilato de n-laurilo,

25. e) 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecano + metacrilato de metilo,

f) 2,2,6,6-tetrametilpiperacina + metacrilato de metilo,

se obtienen respectivamente los compuestos siguientes:

30. a) beta-(15 { 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecan } )-propionato de n-dodecilo,



- b) beta-(15- { 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecan } -propionato de isobutilo,
- c) beta-(15- { 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecan } -propionato de n-octadecilo,
5. d) beta- { 4-(2,2,6,6-tetrametilpiperacino } -propionato) de n-laurilo, líquido a 25°C,
- e) beta-(15- { 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecan } )-alfa-metilpropionato de metilo,
- f) beta- { 4-(2,2,6,6-tetrametilpiperacino } -alfa-metilpropionato de metilo, líquido a 25°C.
- 10.

Ejemplo 12

Alfa-(4- { 2,2,6,6-tetrametilpiperacino } )-acetato de metilo

---

- En un matraz de 300, provisto de agitador, termómetro, condensador, embudo de goteo y admisión de N<sub>2</sub>, se depositan 6,61 g (0,05 moles) de 2,2,6,6-tetrametilpiperacina en 100 cc de dimetilformamida (DMF) seca. A la solución se añade, a gotas, agitando y a la temperatura del ambiente, una solución de 7,65 g (0,05 moles) de alfa-bromoacetato de metilo en 50 cc de dimetilformamida seca. Se deja la mezcla reaccional en agitación por 5 horas a la temperatura del ambiente y luego se la vierte en 300 cc de agua. Se basicifica fuertemente la solución acuosa con hidróxido sódico acuoso al 40% y se la extrae con cloroformo (3 x 300 cc). Los extractos cloroformicos, secados sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro y evaporados bajo presión reducida, dan el material deseado, alfa-4- { (2,2,6,6-tetrametilpiperacino } )-acetato de metilo.
- 15.
- 20.
- 25.

- Siguiendo el procedimiento anterior, pero substituyendo el alfa-bromoacetato de metilo por una cantidad equivalente de:
- 30.
- a) alfa-bromopropionato de etilo,
- b) alfa-cloroacetato de n-octilo,
- c) alfa-bromoacetato de n-octadecilo,



se obtienen, respectivamente, los compuestos siguientes:

- a) alfa-(4- { 2,2,6,6-tetrametilpiperacino } )-propionato de etilo,
- b) alfa-(4- { 2,2,6,6-tetrametilpiperacino } )-acetato de n-octilo,
- 5. c) alfa-(4- { 2,2,6,6-tetrametilpiperacino } )-acetato de n-octadecilo.

Ejemplo 13

10. Siguiendo en esencia el procedimiento del Ejemplo 12, pero reemplazando los reactivos usados (o sea la 2,2,6,6-tetrametilpiperacina y el alfa-bromoacetato de metilo) por una cantidad equivalente de los reactivos siguientes:

- a) 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecano + alfa-cloroacetato de n-dodecilo,
- 15. b) 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecano + alfa-bromopropionato de n-hexilo,
- c) 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecano + alfa-cloroacetato de etilo,

se obtienen, respectivamente, los compuestos siguientes:

- 20. a) alfa-(15- { 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecan } )-acetato de n-dodecilo,
- b) alfa-(15- { 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecan } )-propionato de n-hexilo,
- 25. c) alfa-(15- { 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecan } )-acetato de etilo.

Ejemplo 14

Prueba de exposición a la luz artificial

30. El deterioro de la mayoría de los polímeros causado por la radiación ultravioleta es tan lento a las temperaturas del ambiente, incluso en ausencia de estabilizadores, que la investigación de los efectos de los estabilizadores debe realizarse generalmente a temperaturas altas o bien en un disposi-



tivo para la exposición acelerada a la luz artificial, con el fin de obtener resultados en un espacio de tiempo conveniente. La prueba efectuada en los polímeros utilizando un dispositivo para exposición a la luz artificial es la que se describe a continuación.

5. a) Preparación de la muestra

Película de 5 milésimas de pulgada: Se combina perfectamente con las cantidades indicadas de aditivos polipropileno no estabilizado, en polvo (Hercules Profax 6501). El material combinado se muele luego en una laminadora de dos rodillos a 182°C y durante 5 minutos. La hoja molida se moldea por compresión a 220°C y bajo presión de 175 psi, formando una película de 5 milésimas de pulgada de espesor, que se refrigera con agua en la prensa.

10. b) Método de ensayo

Esta prueba se realiza en una unidad FS/BL, fundamentalmente del tipo de la American Cyanamid, constituida por 40 tubos de lámparas solares fluorescentes y luces negras, alternantes (20 de cada tipo). Se monta la película de muestra de 5 milésimas de pulgada en portatarjetas IR de 3 x 2 pulgadas, con ventanillas de 1/4 x 1 pulgadas, y se colocan los portatarjetas sobre un tambor giratorio a 2 pulgadas de distancia de las lámparas en la unidad FS/BL. Se anota el tiempo en horas para el desarrollo de 0,5 unidades de absorbancia de carbonilo según indicación del espectrofotómetro infrarrojo. El desarrollo de grupos funcionales de carbonilo en el polímero es proporcional a la cantidad de degradación causada por la exposición a la luz ultravioleta.

Los resultados de ensayo que se exponen a continuación se obtuvieron siguiendo los procedimientos que se han descrito antes. Las cantidades de los aditivos están expresadas en porcentaje en peso respecto al peso del polímero.



TABLA I

<u>Formulación</u> <sup>‡</sup>	<u>Tiempo en horas para 0,5 unidades de absorbancia de carbonilo.</u>
5. 0,5% de beta-(15- { 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecan } )-propionato de metilo	785
Control †	180
<p>‡ La muestra ensayada y el control contienen 0,2% de (3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil)-fosfonato de di-octadecilo, el cual es un antioxidante que impide la degradación oxidativa del polipropileno durante la elaboración.</p>	
10.	<p>En lugar del 3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil)-fosfonato de di-octadecilo pueden emplearse en las composiciones mencionadas antes otros antioxidantes fenólicos impedidos; por ejemplo:</p>
15.	<p>el alfa-(3-tercibutil-4-hidroxi-4-metilbencil)-malonato de di-n-octadecilo,</p> <p>la 2,4-bis-(n-octiltio)-6-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-anilino)-1,3,5-triacina,</p>
20.	<p>el 3-(3',5'-di-tercibutil-4'-hidroxifenil)-propionato de octadecilo,</p> <p>el tetrakis-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)-propionato de pentaeritritol y</p>
25.	<p>el isocianurato de tris-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil), respectivamente.</p>

Ejemplo 15

- a) Una composición que comprenda terpolímero de acrilonitrilo/butadieno/estireno y 1% en peso de beta-(15- { 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecan } )-propionato de metilo resiste a la fragilización ocasionada por la exposición a la luz ultravioleta más tiempo que una composición que no contenga el

413084



estabilizador.

- b) Una composición que comprenda un poliuretano preparado a partir de diisocianato de tolueno y alquilenpolioles más 1,0% en peso de beta-(15- { 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecan } )-propionato de n-dodecilo es más resistente a la luz solar, a las lámparas solares fluorescentes, a las luces negras y a las luces fluorescentes que el poliuretano sin formular.
- 5.
- c) Una composición que comprenda un policarbonato preparado a partir de bisfenol A y fosgeno más 1% en peso de beta-(15- { 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecan } )-propionato de isobutilo resiste a la decoloración ocasionada por la exposición a la luz ultravioleta más tiempo que una composición que no contenga el estabilizador.
- 10.
- d) Una composición que comprenda un poliéster (tereftalato de polietileno) y 0,2% en peso de beta-(15 { 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecan } )-propionato de n-octadecilo resiste a la decoloración ocasionada por la exposición a la luz ultravioleta más tiempo que una composición que no contenga el estabilizador.
- 15.
- e) Una composición que comprenda metacrilato de polimetilo y 0,25% en peso de beta-(4- { 2,2,6,6-tetrametilpiperacino } )-propionato de n-laurilo resiste la decoloración ocasionada por la exposición a la luz ultravioleta más tiempo que una composición que no contenga el estabilizador.
- 20.

25. Ejemplo 16

- a) Se prepara un polietileno lineal estabilizado incorporándole 0,5% en peso de alfa-(15- { 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecan } )-propionato de n-dodecilo. Las composiciones estabilizadas resisten a la fragilización ocasionada por la exposición a la luz ultravioleta más tiempo que una composición que no contenga el estabilizador.
- 30.



b) Se prepara una poliamida (nylon 6,6) estabilizada incorporándole 0,1% de beta-(4-{2,2,6,6-tetrametilpiperacino})-propionato de n-laurilo. La estabilidad frente a la luz de la composición estabilizada es superior a la de una poliamida no estabilizada.

5.

c) Se prepara un polímero de óxido de polifenileno (obtenido por polimerización de 2,6-dimetilfenol) estabilizado incorporándole 0,5% en peso de alfa-(4-{2,2,6,6-tetrametilpiperacino})-acetato de metilo. Las composiciones estabilizadas resisten a la fragilización ocasionada por la exposición a la luz ultravioleta más tiempo que una composición que no contenga el estabilizador.

10.

d) Se prepara un poliestireno cristalino estabilizado incorporándole 0,1% en peso de beta-(15-{7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecan})-alfa-metilpropionato de metilo. Las composiciones estabilizadas resisten a la fragilización ocasionada por la exposición a la luz ultravioleta más tiempo que una composición que no contenga el estabilizador.

15.

Ejemplo 17

20. Se estabiliza contra la pérdida de propiedades de alargamiento por exposición a la luz ultravioleta una resina de poliestireno de gran impacto que contiene elastómero (por ejemplo, butadieno/estireno) mediante la incorporación de 0,3% en peso de beta-(15-{7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecan})-propionato de n-octadecilo.

25.

Se disuelve en cloroformo la resina no estabilizada y luego se añade el estabilizador. A continuación se vierte la mezcla en una placa de vidrio y se evapora el disolvente, para obtener una película uniforme, que, una vez seca, se retira y corta y luego se prensa durante 7 minutos a temperatura de 163°C y con presión de 2 000 libras por pulgada cuadrada, formando una hoja de espesor uniforme (25 milésimas de pul

30.



gada). Se cortan las hojas en tiras de 4 x 0,5 pulgadas aproximadamente y una parte de estas tiras se mide en el Instron Tensile Testing Apparatus (Instron Engineering Corporation, Quincy, Massachusetts) para comprobar el porcentaje de alargamiento.

5. Las demás tiras se colocan en una cámara FS/BI como en el Ejemplo 14, b, salvo que las muestras están montadas en material de cartón blanco, y se mide el tiempo hasta el 50% de reducción en el alargamiento. La resina de poliestireno estabilizada conserva su capacidad de alargamiento más tiempo que la resina no estabilizada.

Se obtienen resultados semejantes cuando se usa, en lugar del estabilizador mencionado antes, una cantidad equivalente de uno de los estabilizadores siguientes:

15. a) 0,1% en peso de beta-(15- { 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecan } )-propionato de metilo,  
 b) 0,2% en peso de beta-(4- { 2,2,6,6-tetrametilpiperacino } )-propionato de metilo,  
 c) 0,1% en peso de beta-(4- { 2,2,6,6-tetrametilpiperacino } )-propionato de n-laurilo,
20. d) 0,5% en peso de beta-(15- { 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecan } )propionato de n-dodecilo,  
 e) 1% en peso de beta-(15- { 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecan } )-propionato de isobutilo,  
 f) 0,5% en peso de alfa-(4- { 2,2,6,6-tetrametilpiperacino } )-acetato de n-octilo,
25. g) 0,1% en peso de alfa-(15- { 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecan } )-alfa-metil-propionato de metilo,  
 h) 0,2% en peso de alfa-(4- { 2,2,6,6-tetrametilpiperacino } )-acetato de n-octadecilo,
30. i) 0,5% en peso de alfa-(15- { 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecan } )-propionato de n-hexilo,  
 j) 0,2% en peso de alfa-(15- { 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecan } )-acetato de etilo.



A las composiciones mencionadas antes pueden incorporarse también antioxidantes, por ejemplo :

el alfa, alfa'-bis-(3-butil-4-hidroxi-5-metilbencil)-malonato de di-n-octadecilo,

5. la 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-terciobutilfenoxi)-6-(n-octiltioetil-tio)-1,3,5-triacina,

la 2,4-bis-(3,5-di-terciobutil-hidroxi-fenoxi)-6-(n-octiltio)-1,3,5-triacina y

10. el 3-(3',5'-di-terciobutil-4-hidroxi-fenil)-propionato de di-n-octadecilo,

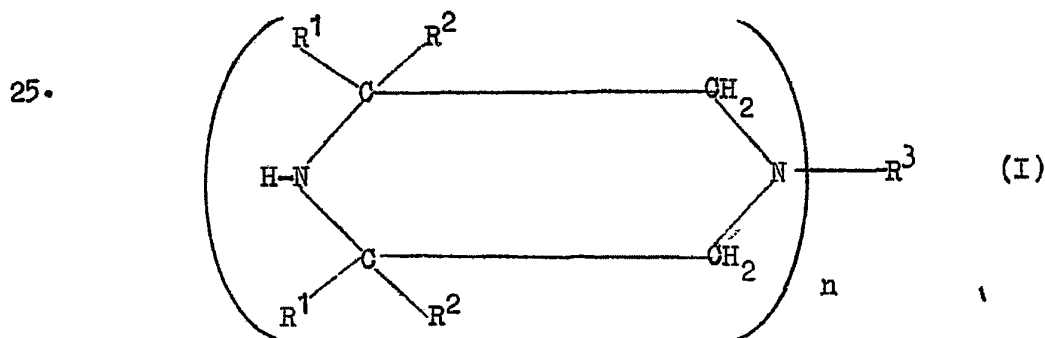
respectivamente.

REIVINDICACIONES

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. n°

15. 239.350 del 29 de marzo de 1972.

1.- Un procedimiento para estabilizar un polímero orgánico sintético normalmente pasible de deterioro por la radiación ultravioleta, caracterizado por combinarse dicho polímero constituido preferentemente por una poliolefina y más especialmente polipropileno con 0,01% a 2% de un estabilizador constituido por una piperacina substituída de la fórmula general I





en la que

$R^1$  y  $R^2$

son grupos alquílicos, iguales o diferentes, que contienen de 1 a 12 átomos de carbono o bien, junto con el átomo de carbono al que están unidos, forman un sistema de anillo monocíclico provisto de 5 a 12 átomos de carbono;

5.

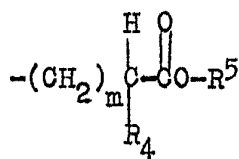
$\underline{n}$

es un número entero por valor de 1 a 2; y cuando  $\underline{n}$  es 1,

$R^3$

es hidrógeno, un grupo alquílico de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo bencílico o un grupo de la fórmula

10.



15.

(donde

$R^4$

es hidrógeno o metilo,

$R^5$

es un grupo alquílico de 1 a 20 átomos de carbono y

$\underline{m}$

es 0 o 1),

20.

mientras que cuando  $\underline{n}$  es 2,

$R^3$

es un grupo alquilénico de 1 a 20 átomos de carbono.

25.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por combinarse más selectivamente en calidad de estabilizador, piperacina sustituida según la fórmula I en la que

$R^1$  y  $R^2$

son metilo o bien, junto con el átomo de carbono al que están unidos, forman un sistema de anillo monocíclico provisto de 5 ó 6 áto-



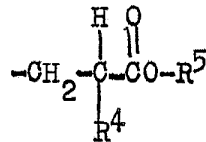


mos de carbono,

$\underline{n}$  es un número entero por valor de 1 a 2; y cuando  $\underline{n}$  es 1,

$R^3$  es hidrógeno, octadecilo o un grupo de la fórmula

5.



(donde

10.  $R^4$  es hidrógeno o metilo y  
 $R^5$  es un grupo alquílico por valor de 1 a 12 átomos de carbono),  
 mientras que cuando  $\underline{n}$  es 2,  $R^3$  es dodecaleno.

15. 3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por combinarse también selectivamente, en calidad de estabilizador una piperacina substituída según la reivindicación 1, en la que

$R^1$  y  $R^2$  son grupos alquílicos, iguales o diferentes, que contienen de 1 a 12 átomos de carbono o bien, junto con el carbono al que están unidos, forman un sistema de anillo monocíclico provisto de 5 a 12 átomos de carbono;

20.

$\underline{n}$  es un número entero por valor de 1 a 2; y cuando  $\underline{n}$  es 1,

25.

$R^3$  es hidrógeno, un grupo alquílico de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo bencílico,

mientras que cuando  $\underline{n}$  es 2,

$R^3$  es un grupo alquilénico de 1 a 20 átomos de



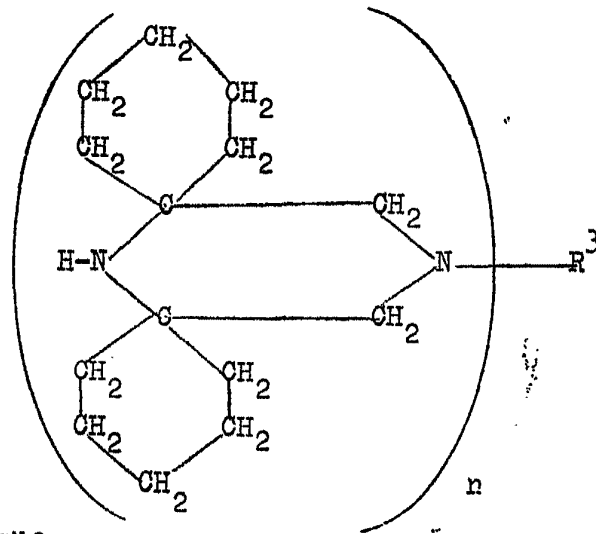


carbono.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por combinarse de una forma especial, como estabilizador, un compuesto de la fórmula I que presenta la estructura de la fórmula

5.

10.



15.

en la que

$\underline{n}$  es un número entero por valor de 1 a 2; y cuando  $\underline{n}$  es 1,

$R^3$  es hidrógeno o un grupo alquílico de 1 a 20 átomos de carbono,

20.

mientras que cuando  $\underline{n}$  es 2,

$R^3$  es un grupo alquilénico de 1 a 30 átomos de carbono, y más preferentemente, en el

que  $\underline{n}$  es 1 y  $R^3$  es hidrógeno u octadecilo o bien  $\underline{n}$  es 2 y  $R^3$  es dodecaleno.

25.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por combinarse del mismo modo selectivo como estabilizador, una piperacina substituída de la fórmula I en que

$R^1$  y  $R^2$  son metilo o bien, junto con el átomo de

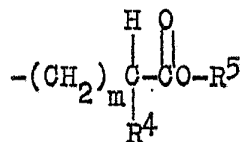




carbono al que están unidos, forman un sistema de anillo monocíclico provisto de 5 o 6 átomos de carbono;

n es 1;

5.  $R^3$  es un grupo de la fórmula



(donde

10.  $R^4$  es hidrógeno o metilo y

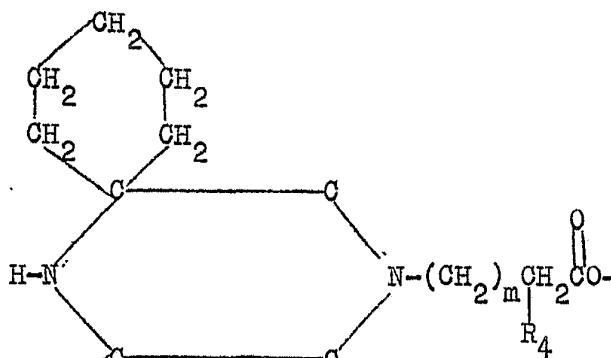
$R^5$  es un grupo alquílico de 1 a 20 átomos de carbono); y

m es 0 o 1.

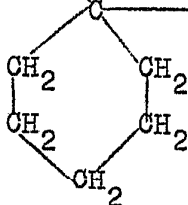
6.- Un procedimiento según la reivindicación

15. 1, caracterizado por combinarse más especialmente, en calidad de estabilizador, un compuesto de la reivindicación 5, de la estructura

20.



25.



~~8~~



en la que.

$R^5$  es un grupo alquílico de 1 a 20 más específicamente de 1 a 12 átomos de carbono,

$R^4$  es hidrógeno o metilo, y

5.  $m$  es 0 o 1, más especialmente 1.

7.- Un procedimiento para estabilizar un polímero orgánico sintético normalmente pasible de deterioro por la radiación ultravioleta.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 45 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 28 de marzo de 1973.

p.a.

JAIMESERN CUYAS  
P. P.

