

417305



Case 3-8318/MA 1522

F.c.-7-75

Int. Cl.<sup>2</sup>: C07D

P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

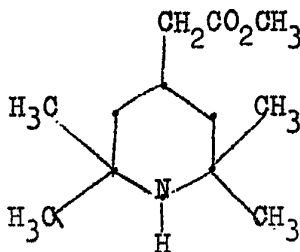
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES ESTABILIZADAS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

En la descripción de patente británica número 1.214.426 se describe el compuesto que tiene la fórmula

5.



I

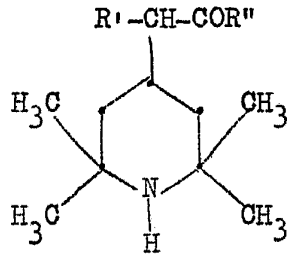
10. Este compuesto, se expone como material de partida para la producción de 2,2,6,6-tetrametil-quinuclidina que es activa farmacológicamente.

417305



Una publicación rusa, Khim, Pharm. Zh, 1970, 4 (10), páginas 16 a 21, describe compuestos que tienen la fórmula:

5.



10.

en la que a) R' es CH<sub>3</sub> y R'' es OCH<sub>3</sub>; b) R' es C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> y R'' es OCH<sub>3</sub>; o c) R' es C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> y R'' es NH<sub>2</sub>; y d) R' es hidrógeno y R''

es . Por otra parte, la única utilidad de es-

15.

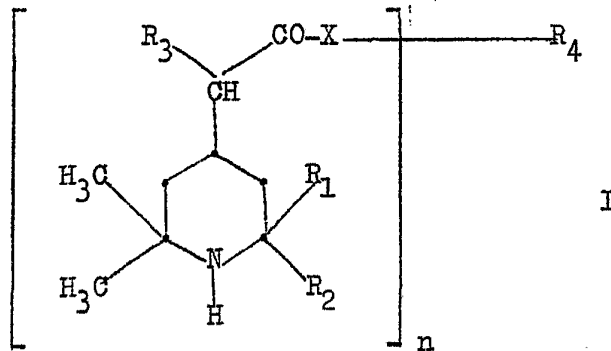
tos compuestos sugerida en esta publicación, es su utilización como intermediarios para quinuclidinas activas farmacológicamente.

20.

Ahora hemos encontrado que ciertos nuevos compuestos relacionados a los descritos anteriormente tienen utilidad en un campo totalmente diferente, es decir en la estabilización de material polimérico frente a los efectos de exposición a la luz.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un compuesto que tiene la fórmula

25.



I



417305

en la que

5.  $R_1$  y  $R_2$  son iguales o diferentes y cada uno es un radical de alquilo o de cadena rectilínea o ramificada que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, o  $R_1$  y  $R_2$  junto con el átomo de carbono al cual están enlazados forman un radical de cicloalquilo que tiene de 5 a 12 átomos de carbono;
10.  $R_3$  es hidrógeno, un radical de alquilo de cadena rectilínea o ramificada que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un radical de aralquilo que tiene de 7 a 9 átomos de carbono o un radical de cicloalquilo que tiene 5 ó 6 átomos de carbono;
15.  $R_4$  es un ión metálico o un radical de hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, insustituido o sustituido mediante halógeno, o interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno o de azufre
- $X$  es  $-O-$ ,  $-S-$ , o  $\text{>NR}_5$ , donde  $R_5$  tiene la misma significación que  $R_3$ , y
20.  $\underline{n}$  es 2, 3 ó 4

así como también las sales de la función de amina de los compuestos de la fórmula I

25. Cuando  $\underline{n}$  es 2,  $R_4$  puede ser un radical alifático bivalente de cadena rectilínea o ramificada (saturado o insaturado), que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, un radical alicíclico bivalente que tiene de 5 a 20 átomos de carbono, un radical de aralquilo bivalente que tiene de 8 a 20 átomos de carbono o un radical de arilo bivalente que tiene de 6 a 20 átomos de carbono.

Ejemplos del grupo  $R_4$  cuando  $n$  es 2, son 1,2-etileno,



1,2--propileno, 1,4-n-butileno, 1,3-n-butileno, 1,6-n-hexileno, 1,7-n-heptileno, 1,10-n-decileno, 1,12-n-dodecileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno, 1,2,3-trimetil-1,4-butileno, 3-tia-  
 5. 1,5-pentileno, 3-oxa-1,5-pentileno, 1,4-but-2-enileno, 1,4-but-2-inileno, 2,5-hex-3-enileno, 1,2-ciclohexileno, 1,3-ciclohexileno, 1,4-ciclohexileno, hexahidro-p-xilileno, p-xilileno, m-xilileno, 1,2-fenileno, 1,4-fenileno, 2,2'-bifenileno, 4,4'-bifenileno, 2,6-naftileno y 2,7-fluorenileno.

10. Cuando n es 3,  $R_4$  puede ser un radical alifático de cadena rectilínea o ramificada y bivalente (saturado o insaturado), que tiene de 3 a 15 átomos de carbono, un radical alicíclico bivalente que tiene de 5 a 15 átomos de carbono, un radical de aralquilo trivalente que tiene de 9 a 15 átomos de carbono, o un radical de arilo trivalente que tiene de 6 a  
 15. 16 átomos de carbono.

Ejemplos del grupo  $R_4$ , cuando n es 3, son propano 1,2,3-trisustituido, butano 1,2,4-trisustituido, 2,5-dimetil-hexano 1,2,3-trisustituido, 1,1,1-trimetilen-propano, ciclohexano 1,2,3-trisustituido, ciclohexano 1,3,5-trisustituido,  
 20. 1,3,5-trimetilenobenceno y antraceno 1,2,7-trisustituido

Cuando n es 4,  $R_4$  puede ser un radical alifático tetravalente de cadena rectilínea o ramificada (saturado o insaturado), que tiene de 4 a 12 átomos de carbono o un radical alicíclico tetravalente que tiene de 5 a 12 átomos de carbono, tal  
 25. como tetrametilenmetano o 1,1,4,4-tetrametilen-ciclohexano.

Cuando n es 2, 3 ó 4 y  $R_4$  es un radical alifático o alicíclico, cada uno de estos radicales puede estar insustituido o sustituido mediante halógeno o interrumpido mediante uno o varios átomos de oxígeno o de azufre o un radical

417305



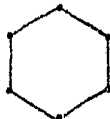
de etilo o aralquilo.

Cuando  $R^4$  es un ión metálico, es de preferencia un ión metálico de transición, más preferentemente un ión de un metal del grupo VIII del sistema periódico de elementos y especialmente un ión de níquel.

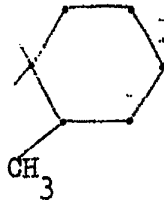
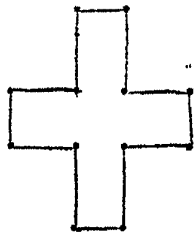
5.

Ejemplos de los grupos  $R_1$  y  $R_2$  son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, secubutilo, n-hexilo, n-dodecilo, o junto con el carbono al que están emlazados  $R_1$  y  $R_2$  pueden formar un grupo tal como:

10.



15.



20.

Substituyentes particularmente preferidos  $R_1$  y  $R_2$  son grupos de alquilo rectilíneos o ramificados que tienen de 1 a 4 átomos de carbono y más preferentemente cada uno de  $R_1$  y  $R_2$  es metilo.

Ejemplos de grupos  $R_3$  y  $R_5$  son hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, secubutilo, bencilo, alfa-metilbencilo, alfa,p-dimetilbencilo, ciclohexilo, ciclopentilo.

25.

Substituyentes preferidos  $R_3$  y  $R_5$  son hidrógeno o



alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y el más preferido es hidrógeno.

5. Ejemplos de sales de los compuestos de la fórmula I que pueden utilizarse de acuerdo con la invención incluyen sales de un ácido inorgánico, tal como fosfatos, carbonatos, sulfatos, cloruros y similares, así como también sales de ácido orgánico tal como acetatos, estearatos, maleatos, citratos, tartratos, oxalatos, benzoatos y ácidos carbámicos substituidos.
10. Ejemplos de los ésteres y amidas de la fórmula I se dan en la lista siguiente:
- 1,2-etilen-di[(2',2',6',6',-tetrametilpiperidinil-4')acetato]
- 1,4-butilen-di[(2',2',6',6',-tetrametilpiperidinil-4')acetato],
15. 1,10-decilen-di[(2',2',6',6',-tetrametilpiperidinil-4')acetato],
- 1,4-but-2-enilen[(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4')acetato],
- 3-tia-1,5-pentilen-di[(2',2',6',6',-tetrametilpiperidinil-4')acetato],
20. 3-oxa-1,5-pentilen-di[(2',2',6',6',-tetrametilpiperidinil-4')acétato],
- 1,4-butilen-di[(2',2',6',6',-tetrametilpiperidinil-4')tioacetato],
25. 1,1,1-tris[(2',2',6',6',-tetrametilpiperidinil-4')acetoximetil]-propano,
- tetraquis[(2',2',6',6',-tetrametilpiperidinil-4)acetoximetil]-metano,
- N,N'-di[(2',2',6',6',-tetrametilpiperidinil-4')acetil]etan-



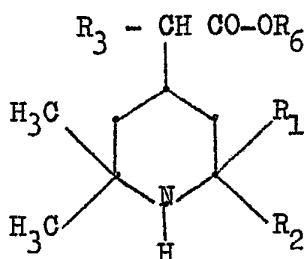
417305

- 1,2-diamina,  
N,N'-di[(2',2',6',6'-tetrametilpiperidinil-4')acetil]hexan-1,6-diamina,  
N,N'-di[(2',2',6',6'-tetrametilpiperidinil-4')acetil]octan-1,8-diamina,  
5. N,N'-di[(2',2',6'-tetrametilpiperidinil-4')acetil]fenil-1,4-diamina,  
1,1,4,4-tetraquis[(2',2',6',6'-tetrametilpiperidinil-4')acetoximetil]-ciclohexano,  
10. 1,2-etilen-di[2',2'-di-isopropil-6,6-dimetilpiperidinil-4')-acetato,  
N,N'-di[(2'-etil-2'-n-propil-6',6'-dimetilpiperidinil-4')acetil]butan-1,4-diamina,  
1,2-etilen-di[(1'-aza-2',2'-dimetilespiro(5',5'-undecil-4')acetato],  
15. 1,3-butilen-di[(2',2',6',6'-tetrametilpiperidinil-4')acetato],  
2,2,4-trimetilhexan-1,6-di[2',2',6',6'-tetrametilpiperidinil-4')acetato],  
20. 1,2-etilen-di[alfa-metil(2',2',6',6'-tetrametilpiperidinil-4')acetato],  
N,N'-di[alfa-n-butyl(2',2',6',6'-tetrametilpiperidinil-4')acetil-hexan-1,6-diamina,  
bis[(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)acetato] de níquel II,  
25. 3,5,5-trimetil-1-[(2',2',6',6'-tetrametilpiperidinil-4')-3[(2'',2'',6'',6''-tetrametilpiperidinil-4'')acetamidometilen]ciclohexano,  
1,12-dodecilen-di[(2,2',6',6'-tetrametilpiperidinil-4')acetato].



La presente invención proporciona asimismo un primer procedimiento preferido en el que se produce un compuesto de la fórmula I que comprende hacer reaccionar un compuesto que tiene la fórmula:

5.



II

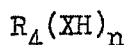
10.

en la que

$\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  tienen su significación previa y  $\text{R}_6$  es hidrógeno, un grupo de alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

con un compuesto que tiene la fórmula

15.



III

en la que

$\text{R}_4$  y X tienen su significación previa.

20.

La reacción se puede efectuar convenientemente con o sin el uso de un catalizador y un disolvente. Sin embargo si se utiliza un catalizador, puede ser una amida lítica, un alcóxido de metal alcalino, ácido p-toluensulfónico, hidróxido cálcico, titanato de tetrabutilo u óxido dibutílico de estaño. Si se utiliza un disolvente, el disolvente es uno que es inerte a los reaccionantes y al producto de reacción. Los disolventes apropiados incluyen benceno, tolueno, ciclohexano y dioxano.

25.



La reacción se realiza de preferencia a una temperatura elevada, por ejemplo a una temperatura dentro del intervalo de 100 a 200°C. Ventajosamente, el alcohol  $R_6OH$ , que se produce durante la reacción, se deja destilar del reactor cuando se forma.

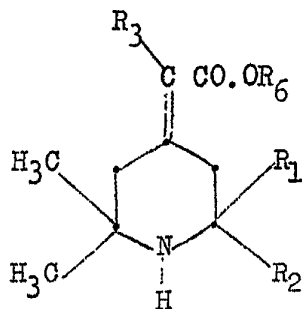
5.

Si se desea, el producto de reacción crudo puede purificarse, por ejemplo, por extracción de disolvente y por subsiguiente recristalización a partir de un disolvente apropiado, o por redestilación.

10.

El material de partida de la fórmula II puede producirse por ejemplo por hidrogenación de un compuesto que tiene la fórmula:

15.



IV

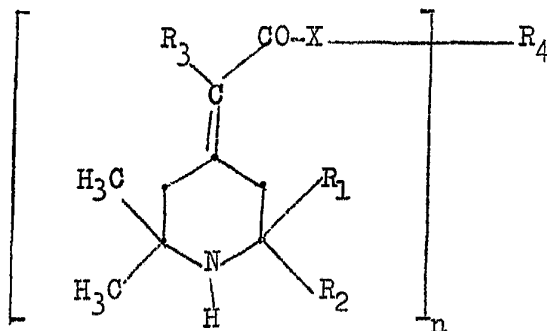
en la que

20.

$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_6$  tienen su significación previa.

En un segundo procedimiento, un compuesto de la fórmula I se produce por hidrogenación de un compuesto que tiene la fórmula

25.



V

417305



en la que

$R_1, R_2, R_3, R_4, X$  y  $n$  tienen su significado previo.

La hidrogenación de IV y V puede efectuarse convenientemente utilizando hidrógeno molecular o utilizando medios químicos tal como hidruro de litio y aluminio. Si se utiliza

5.

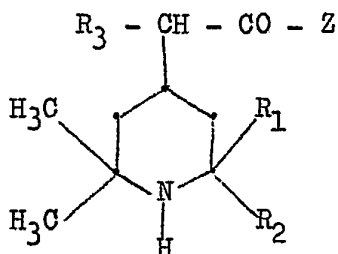
hidrógeno molecular, la hidrogenación puede conducirse en forma conocida utilizando un catalizador de hidrogenación tal como paladio, platino, rodio o níquel, de preferencia soportado sobre un soporte tal como sílice, carbonato cálcico o carbón.

10.

Ventajosamente, la reacción se conduce a una temperatura y presión elevadas,

En una tercera forma menos preferida, se produce un compuesto de la fórmula I al hacer reaccionar un compuesto que tiene la fórmula

15.



VI

20.

en la que

$R_1, R_2$  y  $R_3$  tienen su significado previo y

$Z$  es halógeno,

con un compuesto que tiene la fórmula III como se ha definido aquí anteriormente.

25.

La reacción se efectúa convenientemente en un disolvente inerte a los reaccionantes y a los productos de reacción. Los disolventes apropiados incluyen benceno, tolueno, ciclohexano y dioxano. Ventajosamente, la reacción se efectúa a

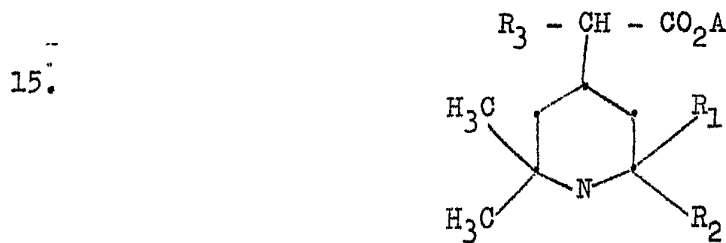


una temperatura elevada, de preferencia a la temperatura de reflujo de la mezcla de reaccion.

5. El material de partida de la fórmula VI puede producirse a partir del compuesto de la fórmula II mediante métodos de por sí conocidos.

Pueden prepararse sales de los compuestos de la fórmula I mediante la reaccion de la base libre con un ácido orgánico o inorgánico en un disolvente soluble, por ejemplo benceno, éter, ciclohexano.

10. La sales metálicas de los compuestos de la fórmula I pueden prepararse por reaccion de un compuesto que tiene la fórmula



en la que

20. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> tienen su significado previo y A es un ión de metal alcalino, de preferencia sodio,

con un compuesto que tiene la fórmula

25. M (Z) <sub>n</sub>

en la que

M es un ión metálico, de preferencia un ión de

417305



un metal de transición, especialmente níquel,  
Z es halógeno y  
n es 2, 3 ó 4.

5. La reacción se efectúa convenientemente en un disolvente tal como alcohol etílico o agua.

La presente invención proporciona además una composición que comprende un material orgánico, y en calidad de estabilizador, una menor proporción de un compuesto de la fórmula I como se ha definido aquí anteriormente.

10. Se ha encontrado que los compuestos de la fórmula I imparten a las poliolefinas un grado elevado de estabilidad con respecto al deterioro inducido normalmente por los efectos de la radiación ultravioleta o la exposición al calor. Además esta estabilidad mejorada se alcanza sin afectar las propiedades de color de la poliolefina tratada. Los estabilizadores de la invención proporcionan estabilización efectiva a la luz y/o al calor especialmente para polietileno de baja y elevada densidad y polipropileno y poliestireno así como también polímeros de buteno-1, penteno-1, 3-metilbuteno-1,  
15. hexeno-1, 4-metilpenteno-1, 4-metilhexano-1 y 4,4-dimetilpenteno-1, y asimismo copolímeros y terpolímeros de olefinas, particularmente de etileno o propileno.  
20.

Otros materiales orgánicos susceptibles a degradación por los efectos de la luz y las propiedades de los cuales se mejoran mediante la incorporación en ellos de un compuesto de la fórmula I incluyen materiales poliméricos naturales y sintéticos, por ejemplo gomas naturales y sintéticas, incluyendo estas últimas, por ejemplo, homopolímeros, copolímeros y terpolímeros de acrilonitrilo, butadieno  
25.

417305



y estireno.

5. Polímeros sintéticos específicos incluyen cloruro de polivinilo y copolímeros de cloruro de vinilo, acetato de polivinilo así como también polímeros de condensación derivados de amida de éter, éster (derivados de ácidos carboxílicos, sulfónicos o carbónicos) o compuestos de uretano; acetales de polivinilo; poliacrilatos tal como polímeros y copolímeros de acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo; poliamidas; resinas de urea-formaldehído y melamina-formaldehído;
10. plásticos celulósicos tal como acetato de celulosa, butirato de celulosa y nitrato de celulosa. Algunos de estos polímeros pueden formar, por ejemplo, la base de medios de revestimiento superficial tal como pinturas y barnices que tienen una base de aceite o de resina, tal como una resina alquídica o poliamídica.
- 15.

- La cantidad del compuesto de la fórmula I que se incorpora en el material orgánico con objeto de alcanzar la protección máxima contra la degradación por la luz varia de acuerdo con las propiedades del material orgánico tratado
20. y de acuerdo con la severidad de la radiación de la luz y de la longitud de la exposición. Sin embargo, para la mayoría de propósitos es suficiente utilizar una cantidad de compuesto de la fórmula I dentro del intervalo de 0,01% a 5% en peso, más preferentemente dentro del intervalo de
25. 0,1% a 2% en peso basado sobre el peso del material orgánico no tratado.

Los compuestos de la fórmula I se pueden incorporar en el material polimérico por cualquier otras técnicas conocidas para componer aditivos con un polímero. Por ejemplo, el



5. compuesto de la fórmula I y el polímero pueden componerse en un mezclador interno. Alternativamente, el compuesto de la fórmula I puede adicionarse como una solución o lechada en un disolvente o dispersante apropiado, por ejemplo un disolvente orgánico inerte tal como metanol, etanol o acetona a polímero pulverizado y la totalidad se mezcla íntimamente en el mezclador; y subsiguientemente se elimina el disolvente. Como una alternativa ulterior, el compuesto de la fórmula I puede adicionarse al polímero durante la preparación de este último, por ejemplo en la etapa de látex de solución de polímero, para proporcionar material polimérico pre-estabilizado.

10.

15. Opcionalmente, la composición de la invención puede contener uno o más aditivos ulteriores, especialmente los utilizados en formulaciones de polímero, tal como antioxidantes del tipo fenol o amina, absorbedores de ultravioleta y protectores contra la luz, estabilizadores fosfíticos, descomponedores de peróxido, estabilizadores poliamídicos, co-estabilizadores básicos, estabilizadores de cloruro de polivinilo, agentes de nucleación, plastificantes, lubricantes, emulsionantes, agentes anti-estáticos, protectores ignífugos, pigmentos, negro de humo, asbesto, fibras de vidrio, caolín y talco.

20.

25. Por consiguiente, la presente invención incluye composiciones binarias, terciarias y de multi-componentes, que contienen, en calidad de estabilizador, un compuesto de la fórmula I junto con uno o más aditivos funcionales para polímeros.

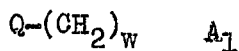
Ejemplos de antioxidante apropiados son los del



417305

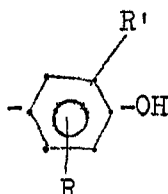
tipo de fenol impedido, tal como los seleccionados de los grupos siguientes :

(1) Compuestos fenólicos que tienen la fórmula general



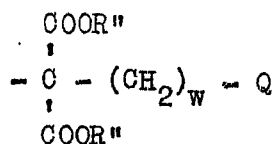
5. en la que

Q es



10.

A<sub>1</sub> es  $-CR(COOR'')_2$



15.

R es hidrógeno o alquilo inferior,

R' es alquilo inferior,

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

w es un número entero de valor 0 a 4.

20.

Ejemplos ilustrativos de los compuestos mostrados anteriormente son :

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

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

25.

di-n-octadecil-alfa,alfa'-bis-(3-tercibutil-4-hidroxi-5-metil-bencil)malonato.

(2) Compuestos fenólicos que tienen la fórmula general



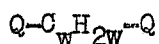
417305



Ejemplos ilustrativos de los compuestos mostrados anteriormente son :

- 2,6-di-tercibutil-p-cresol,
- 2-metil-4,6-di-tercibutilfenol y similares,
- 5. 2,6-di-octadecil-p-cresol,

(3) Compuestos fenólicos que tienen la fórmula



Ejemplos ilustrativos de los compuestos mostrados son :

- 10. 2,2'-metilen-bis(6-tercibutil-4-metilfenol),
- 2,2'-metilen-bis(6-tercibutil-4-etilfenol),
- 4,4'-butiliden-bis(2,6-di-tercibutilfenol),
- 4,4'-(2-butiliden)-bis(2-tercibutil-5-metilfenol),
- 2,2'-metilen-bis(6-(2-tercimetilciclohexil)-4-metilfenol
- 15. 2,2'-metilen-bis(3-tercibutil-5-etilfenol),
- 4,4'-metilen-bis(3,5-di-tercibutilfenol),
- 4,4'-metilen-bis(3-tercibutil-5-metilfenol),
- 2,2'-metilen-bis(3-tercibutil-5-metilfenol), y similares.
- 20. res.

(4) Compuestos fenólicos que tienen la fórmula



Ejemplos ilustrativos de tales compuestos son :

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

(5) Compuestos fenólicos que tienen la fórmula

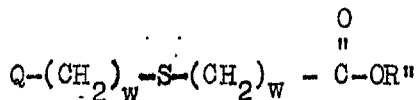


Ejemplos ilustrativos de tales compuestos son:



4,4'-tiobis-(2-terci butil-5-metilfenol),  
 4,4'-tiobis-(2-terci butil-6-metilfenol),  
 2,2'-tiobis-(6-terci butil-4-metilfenol),  
 4,4'-tiobis-(2-metil-5-terci butilfenol),

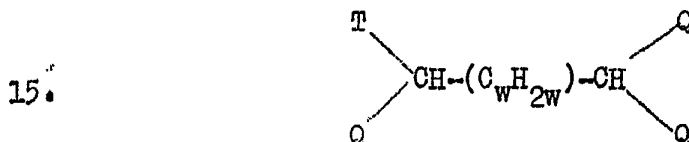
5. (6) Compuestos fenólicos que tienen la fórmula



Ejemplos ilustrativos de tales compuestos son:

10. (3,5-dimetil-4-hidroxibenciltio)-acetato de octadecilo,  
 (3,5-di-terci butil-4-hidroxibenciltio)-propionato de dodecilo.

(7) Compuestos fenólicos que tienen la fórmula



en la que

T es hidrógeno,

R o Q son como se ha definido anteriormente.

20. Ejemplos ilustrativos de tales compuestos son :

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

1,1,3-tris(5-terci butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-butano,

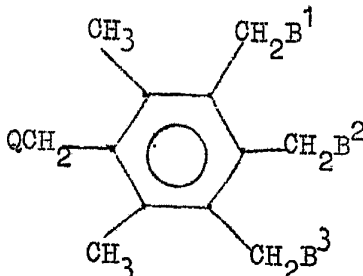
25. 1,1,5,5-tetraquis-(3'-terci butil-4'-hidroxi-6'-metilfenil)-n-pentano.

(8) Compuestos fenólicos que tienen la fórmula

417305



5.



en la que

10.

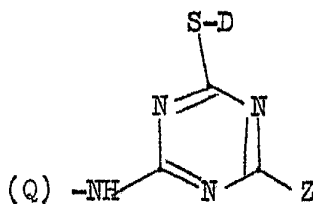
$B^1$ ,  $B^2$  y  $B^3$  son hidrógeno, metilo o Q, previsto que cuando  $B^1$  y  $B^3$  son Q entonces  $B^2$  es hidrógeno o metilo y cuando  $B^2$  es Q entonces  $B^1$  y  $B^3$  son hidrógeno o metilo.

15.

Ejemplos ilustrativos de tales 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.

(9) Compuestos fenólicos que tienen la fórmula

20.



en la que

25.

Z es  $NH_Q$ ,  $-S-D-$  o  $-O-Q$

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

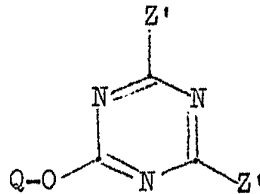
Ejemplos ilustrativos de tales compuestos son:  
 2,4-bis-(n-octiltio)-6-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triacina,  
 6-(4-hidroxi-3-metil-5-tercibutilanilino)-2,4-bis-(n-

417305



- octiltio)-1,3,5-triacina,  
 6-(4-hidroxi-3,5-dimetilaniolino)-2,4-bis-(n-octiltio)-1,3,5-triacina,  
 6-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilaniolino)-2,4-bis-(n-octiltio)-1,3,5-triacina,  
 5. 5-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilaniolino)-4-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-2-(n-octiltio)1,3,5-triacina,  
 2,4-bis(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilaniolino)-6-(n-octiltio)-1,3,5-triacina.  
 10. (10) Compuestos fenólicos que tienen la fórmula

15.



en la que

Z' es -O-Q, -S-D ó -S-(C<sub>w</sub>H<sub>2w</sub>)-SD.

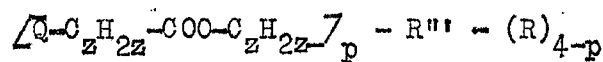
- Ejemplos ilustrativos de tales compuestos son :  
 20. 2,3-bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenoxi)-6-(n-octiltio)-1,3,5-triacina,  
 2,4,6-tris-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-1,3,5-triacina,  
 6-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-2,4-bis-(n-octiltio)-1,3,5-triacina,  
 25. 6-(4-hidroxi-3-metilfenoxi)-2,4-bis-(n-octiltio)-1,3,5-triacina,  
 6-(4-hidroxi-3-tercibutilfenoxi)-2,4-bis-(n-octiltio)-1,3,5-triacina,

417305



- 6-(4-hidroxi-3-metil-5-terci butilfenoxi)-2,4-bis-(n-octiltio)-1,3,5-triacina,  
 2,4-bis-(4-hidroxi-3-metil-5-terci butilfenoxi)-6-(n-octiltio)-1,3,5-triacina,  
 5. 2,4,6-tris-(4-hidroxi-3-metil-5-terci butilfenoxi)-1,3,5-triacina,  
 6-(4-hidroxi-3,5-di-terci butilfenoxi)-2,4-bis-(n-octiltiopropiltio)-1,3,5-triacina,  
 6-(4-hidroxi-3,5-di-terci butilfenoxi)-2,4-bis-(n-dodeciltioetiltio)-1,3,5-triacina,  
 10. 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-terci butilfenoxi)-6-butiltio 1,3,5-triacina,  
 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-terci butilfenoxi)-6-(n-octadeciltio)-1,3,5-triacina,  
 15. 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-terci butilfenoxi)-6-(n-dodeciltio)-1,3,5-triacina,  
 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-terci butilfenoxi)-6-(n-octiltiopropiltio)-1,3,5-triacina,  
 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-terci butilfenoxi)-6-(n-octiltioetiltio)-1,3,5-triacina,  
 20. 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-terci butilfenoxi)-6-(n-dodeciltioetiltio)-1,3,5-triacina,

(11) Compuestos fenólicos que tienen la fórmula



25. en la que

p es un número entero de valor 2 a 4 y

R''' es un radical tetravalente seleccionado de hidrocarburos alifáticos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, monioéteres y ditioéteres

417305



alifáticos que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, monoéteres y diéteres alifáticos que tienen de 1 a 30 átomos de carbono y es número entero de valor 0 a 6.

5. Ejemplos ilustrativos de tales compuestos son

Sub-clase I

- n-octadecil-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato,
- n-octadecil-2-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-acetato,
- 10. 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,
- 15. dodecil-beta-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato,
- etil-alfa-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenil)-isobutirato,
- octadecil-alfa-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenil)-isobutirato,
- 20. octadecil-alfa-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenil)-propionato,

Sub-clase II

- 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoato de 2-(n-octiltio)etilo,
- 3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil-acetato de 2-(n-octiltio)etilo,
- 25. 3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenilacetato de 2-(n-octadeciltio)etilo,
- 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibenzoato de 2-(n-octadeciltio)etilo,

417305



- 3,5-di-tercibutil-4-hidroxi benzoato de 2-(2-hidroxi etiltio) etilo,  
bis(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi fenil)acetato de 2,2'-tio- dietanol,  
5. bis-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi fenil)propionato de dietil glicol,  
3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi fenil)propionato de 2-(n-oc- tadeciltio)etilo,  
bis-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi fenil)propionato de 2,2'- tiodietanol,  
10. N,N-bis-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi fenil)propio- nato de estearamida,  
N,N-bis-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi fenil)propio- nato de n-butilamina,  
15. 3,5-di-tercibutil-4-hidroxi benzoato de 2-(2-estearoiloxie- tiltio)etilo,  
7-(3-metil-5-tercibutil-4-hidroxi fenil)heptanoato de 2-(2- hidroxi etiltio)etilo,  
7-(3-metil-5-tercibutil-4-hidroxi fenil)heptanoato de 2-(2- estearoiloxietiltio)etilo.  
20.

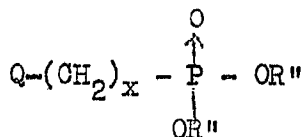
Sub-clase III

- bis-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi fenil)propionato de 1,2- propilenglicol,  
bis-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi fenil)propionato de etil  
25. englicol,  
bis-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi fenil)propionato de nep- pentilglicol,  
bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi fenil-acetato) de etilen- glicol,



- 2,3-bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)acetato de 1-n-octadecanoato de glicerina,  
tetraquis- $\sqrt{3}$ -(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)propionato/  
de pentaetiltritol,
5. etan-tris-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)propionato  
de 1,1,1-trimetilol,  
hexa- $\sqrt{3}$ -(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)propionato de  
sorbitol,
10. tris- $\sqrt{3}$ -(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)propionato/  
de 1,2,3,-butantriol,  
7-(3-metil-5-tercibutil-4-hidroxifenil)heptanoato de 2-hi-  
droxi etilo,  
7-(3-metil-5-tercibutil-4-hidroxifenil)heptanoato de 2-estea-  
roiloxietilo,
15. bis- $\sqrt{3}$ -(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)propionato/  
de 1,6-n-hexandiol,

(12) Compuestos fenólicos que tienen la fórmula



20.

donde

x es un número entero de valor 1 ó 2.

Ejemplos ilustrativos de tales compuestos son

25. 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil-fosfonato de di-n-octa-  
decilo,  
3-tercibutil-4-hidroxi-5-metilbencil-fosfonato de di-n-  
octadecilo,  
1-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-etanfosfonato de di-  
n-octadecilo,

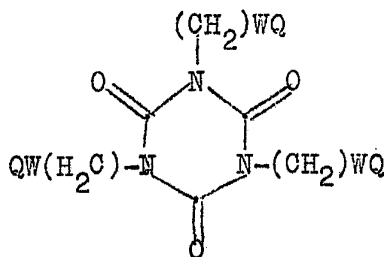
417305



- 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil-fosfonato de di-n-tetra-  
decilo,  
3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil-fosfonato de di-n-hexi-  
decilo,  
5. 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil-fosfonato de di-n-doco-  
silo,  
3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil-fosfonato de di-n-octa-  
decilo.

(13) Compuestos fenólicos que tienen la fórmula

10.



15.

en la que

W y Q son como se ha definido anteriormente.

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

20.

Aún cuando cualquiera de los antioxidantes arriba mencionados puede ser útil en combinación con los estabilizadores a la luz ultra-violeta de esta invención, los antioxidantes preferidos constan de fenoles impedidos en los grupos 1, 8, 9, 10, 11, 12 y 13 como se mencionó anteriormente. Los fenoles inferiores más preferidos son los de los grupos 1, 9, 11, 12 y 13.

25.

Ejemplos posteriores de antioxidantes son los de las series de aminoarilo por ejemplo derivados de anilina y naftilamina así como también sus derivados heterocíclicos.



cos tal como :

- fenil-1-naftilamina,  
 fenil-2-naftilamina,  
 N,N'-difenil-p-fenildiamina,  
 5. N,N'-di-secubutil-p-fenilenodiamina,  
 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-dihidroquinolina polimerizada.
10. Los absorbedores de ultra-violeta y los protectores a la luz incluyen
- (a) 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazoles, por ejemplo los derivados 5'-metilo; 3',5'-di-tercibutilo; 5'-tercibutilo; 5-cloro-3',5'-di-tercibutilo; 5-cloro-3'-tercibutil-5'-metilo; 3'-secubutil-5'-tercibutilo; 3'-[alfa-metilbencil]-5'-metilo; 3'-[alfa-metilbencil]-5'-metil-5-cloro; 4'-octoxi; 3',5'-di-terciamilo; 3'-metil-5'-carbametoxietilo; 5-cloro-3',5'-di-terciamilo.
15. (b) 2,4-bis-(2'-hidroxifenil)-6-alkuil-S-triacinas, por ejemplo los derivados de 6-etilo o 6-undecilo.
20. (c) 2-hidroxibenzofenonas, por ejemplo los derivados 4-hidroxilo, 4-metoxilo, 4-octoxilo, 4-deciloxilo, 4-dodeciloxilo, 4,2',4'-trihidroxilo o 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxilo.
25. (d) 1,3-bis-(2'-hidroxibenzoil)-bencenos por ejemplo,  
 1,3-bis-(2'-hidroxi-4'-hexiloxibenzoil)benceno,  
 1,3-bis-(2'-hidroxi-4'-octoxibenzoil)benceno,  
 1,3-bis-(2'-hidroxi-4'-dodeciloxibenzoil)benceno.
- (e) Esteres arílicos de ácidos benzoicos opcionalmente subs-

417305

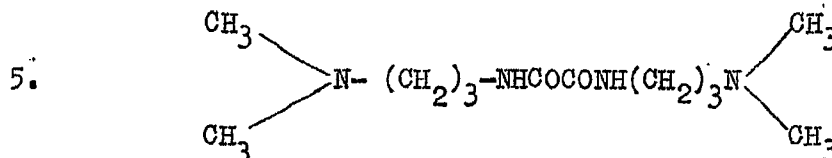


- tituidos, tal como salicilato de fenilo, salicilato de octilfenilo, dibenzoil-resorcinol, bis-(4-tercibutilbenzoil)-resorcinol, benzoil-resorcinol y éster 2,4-di-tercibutilfenílico y octadecílico y 2-metil-4,6-di-tercibutilfenílico de ácido 3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-benzoico.
5. (f) Acrilatos, por ejemplo  
éster etílico o iso-octílico de ácido alfa-gianobeta, beta-difenilacrílico, éster metílico o butílico de ácido alfa-carbometoxi-cinámico y N-(beta-carbometoxivinil)-2-metil-indolina.
10. (g) Compuestos de níquel tal como complejos de níquel de 2,2'-tio-bis-(4-tercioctilfenil), por ejemplo los complejos 1:1 y 1:2, que tienen opcionalmente otros ligantes tal como n-butilamina, trietanolamina o N-ciclohexildietanolamina; complejos de níquel de bis-(4-tercioctilfenil)-sulfona tal como el complejo 2:1, que tiene opcionalmente otros ligantes tal como ácido 2-etilcaproico; di-tiocarbamatos dibutílicos de níquel; sales de níquel de ésteres mono-alquílicos de ácido 4-hidroxi-3,5-ditercibutilbencil-fosfónico, tal como los ésteres metílico, etílico o butílico; el complejo de níquel de 2-hidroxi-4-metil-fenil-undecilcetonoxima; y 3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-benzoato de níquel, y
15. (h) Diamidas de ácido oxálico, por ejemplo  
4,4'-di octiloxi oxanilida,  
2,2'-di octiloxi-5,5'-di-tercibutil-oxanilida,  
2,2'-di-dodeciloxi-5,5'-di-tercibutil-oxanilida,  
2-etoxi-5-terciarilbutil-2'-etil-oxanilida,
20.  
25.



2-etoxi-2'-etil-oxanilida,

mezclas de oxanilidas o- y p-metoxi y etoxi-di-substituidas y el compuesto de la fórmula



Los estabilizadores de fosfito incluyen fosfito trifenílico, fosfitos difenilalquílicos, fosfitos fenilalquílicos, fosfito difenilfenílico, fosfito trilaurílico, fosfito trioctadecílico, 3,9-di-isodeciloxi-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfaespiro-(5,5)-undecano y tri-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenil)fosfito.

10.

Los compuestos descomponedores de peróxido para poliolefinas incluyen ésteres de ácidos beta-tiodipropiónicos, por ejemplo los ésteres laurílico, estearílico, miristílico o tridecílico, las sales de mercapto-bencimidazoles, tal como la sal de cinc y difeniltiourea.

15.

Los estabilizadores de poliamida apropiados incluyen sales de cobre en combinación con yoduros y/o ulteriores compuestos de fósforo y sales de manganeso bivalentes.

20.

Los co-estabilizadores básicos son, por ejemplo, la polivinilpirrolidona, la melamina, la benzoguanamina, el cianurato trialílico, la dicianidamida, los derivados de urea, los derivados de hidrazina, las aminas, las poliamidas, los poliuretanos, las sales alcalinas y alcalinotérreas de ácidos grasos insaturados o saturados superiores tal como el estearato cálcico,

25.

Los estabilizadores de cloruro de polivinilo incluyen compuestos orgánicos de estaño, compuestos orgánicos

417305

- 28 -



de plomo y sales de bario y cadmio de ácidos grasos.

Ejemplos de agentes de nucleación son el ácido 4-tercibutilbenzoico, el ácido adípico y el ácido difenilacético.

5. Como con el compuesto de la fórmula I, se emplea ventajosamente cualquier aditivo ulterior en una proporción dentro del intervalo de 0,01% a 5% en peso, basado sobre el peso de los materiales orgánicos no tratados.

10. En combinación con un antioxidante apropiado para utilizar en inhibir el deterioro oxidativo de las poliolefinas, o en combinaciones terciarias con tales oxidantes y los absorbedores de ultra-violeta anteriormente relacionados, los compuestos de la fórmula I proporcionan bases para poliolefinas de estabilización extremadamente efectiva a todo el  
15. alrededor.

Ahora se darán algunos ejemplos. Las partes y los tantos por cientos aquí mostrado son en peso a menos que se indique de otra forma.

EJEMPLO 1

20. 18,2 partes en peso de (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)acetato etílico, 2,7 partes en peso de butano-1,4-diol y 1 parte en peso de amida lítica, se calentaron a 160°C/760 mm de Hg por 30 minutos y luego a 160°C/12 mm de Hg por 5 minutos ulteriores. La masa resultante se enfrió y trató con 200 partes en volumen de agua,  
25. el sólido cristalino resultante se filtró, se disolvió en 30 partes por 100 partes en volumen de agua. El sólido se recogió por filtración y se secó a 60°C/12 mm de Hg para dar butilen-1,4-di[(2',2',6',6'-tetrametilpipe-

417305

.. 29 ..



ridinil-4)-acetato] de punto de fusión 30°C, y con el siguiente análisis elemental por peso:

	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hallado	68.73	10.57	6.23%
5. Calculado para $C_{49}H_{88}N_4O_8$	68.37	10.23	6.50%

### EJEMPLO 2

10. 17, 2 partes en peso de (2, 2, 6, 6-tetrametilpiperidinil-4)acetato de etilo, 1, 4 partes en peso de pentarritritol y 1 parte en peso de amida láctica se calentaron juntos con agitación a 160°C/760 mm de Hg por 1 hora, luego a 160°C/12 mm de Hg por 1 hora ulterior. La masa resultante se enfrió a temperatura ambiente, y se vertió en 100 partes en volumen de agua, ésta se extrae luego con 4 x 50 partes en volumen de éter. Los extractos de éter combinado se secaron sobre sulfato de magnesio y el éter se eliminó por destilación. El aceite residual se disolvió en éter de petróleo (intervalo de ebullición 60-80°C), se decoloró con carbón activo, y el éter de petróleo se eliminó por destilación a 100°C/12 mm de Hg, para dar tetraquis-[(2, 2, 6, 6-tetrametilpiperidinil-4)acetoximetil]metano,  $n_D^{28}$  1,4653 con el siguiente análisis elemental por peso:
- 15.
- 20.

	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hallado	68.10	10.23	6.79%
25. Calculado para $C_{49}H_{88}N_4O_8$	68.37	10.23	6.50%

### EJEMPLO 3

18, 2 partes en peso de (2, 2, 6, 6-tetrametilpiper-

417305

- 30 -



- ridinil-4)acetato de etilo, 3,5 partes en peso de 1,6-diamino hexano, y 3,6 partes en peso de metóxido sódico se calentaron a 160°C/760 mm de Hg por 2 horas. La masa resultante se enfrió y trituró con 100 partes en volumen de éter de petróleo (intervalo de ebullición 60-80°C) para dar un sólido blanco, éste se recogió por filtración se situó en un túnel de extracción soxhlet y se extrajo continuamente con acetato de etilo (100 partes en volumen). Mediante filtración del acetato de etilo enfriado se obtuvo un sólido blanco de N,N'-di[(2',2',6',6'-tetrametilpiperidinil-4)-acetil]hexan-1,6-diamina pura (conteniendo una molécula de acetato de etilo arrastrado en los cristales) de punto de fusión 103°C, con el siguiente análisis elemental por peso:

15.	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hallado	68.12	10.90	9.67%
Calculado para $C_{32}H_{62}N_4O_4$	67.80	11.02	9.88%

EJEMPLOS 4 a 8

- 38 partes de polipropilenc se homogenizaron con 0,076 partes de n-octadecil-beta-(4'-hidroxí-3',5'-terci-butilfenil)propionato en una máquina amasadora por un periodo de 3 minutos. Luego se adicionaron 0,19 partes del producto del ejemplo 1 y se continuó la homogenización por otros 7 minutos.
- 20.
25. La mezcla homogenizada se extrajo de la amasadora y se prensó a un grosor de 2 a 3 mm en una prensa.
- Luego se cargaron 9 partes de la mezcla de polipropilenc en una segunda prensa en la que los platos de

417305



- la prensa se protegieron con lámina de aluminio de un espesor de 0,1 mm. Se cerró la prensa y, durante 2 minutos, no se aplicó presión. Luego se incrementó la presión hasta un máximo de 12 toneladas y se mantuvo esta presión por 6 minutos, siendo la temperatura de la prensa 260°C. Se eliminó la presión y el material (0,3 mm de espesor) se enfrió bajo agua circulante.
5. Este material se cortó en 3 a 5 piezas de 35 x 35 mm de sección y se recargó en la prensa. La prensa se cerró y no se aplicó presión por 2 minutos. Sobre otros 2 minutos se incrementó la presión hasta 8 toneladas siendo la temperatura de la prensa 260°C. Esta presión se mantuvo por 2 minutos y luego se eliminó la presión. La lámina de polipropileno de 0,1 mm de espesor se extrajo y se templó inmediatamente en un horno de aire circulante mantenido a 150°C por un periodo de 60 minutos.
10. Se separó una sección que medía 44 x 100 mm de la lámina de polipropileno templada de 0,1 mm y se expuso a la irradiación de luz en un dispositivo fadómetro consistente en un banco circular de 28 lámparas alternantes de luz solar y luz negra. Las lámparas de luz solar eran lámparas fluorescentes de 20 vatios y 2 pies de longitud caracterizadas por una emisión de pico de 3.100 unidades Angstrom; las lámparas de luz negra eran lámparas de ultravioleta de 20 vatios y 2 pies de longitud caracterizadas por una emisión de pico de 3.500 unidades Angstrom. Las muestras se giraron concéntricamente en torno del banco de lámparas de modo que la irradiación en las mismas se distribuyó uniformemente sobre la sección
- 15.
- 20.
- 25.

417305

- 32 -



bajo ensayo.

5. Periódicamente se examinó la muestra expuesta, eliminándose porciones de la misma para el ensayo a la tracción y se determinó el tiempo (T) requerido para que la elongación de la muestra decrezca el 50% de la elongación inicial.

10. Luego se determinó el tiempo (Tc) requerido para que la elongación de la muestra de control (sin contener el producto del ejemplo 1) decreciera el 50% de la elongación inicial.

Luego se ensayó el rendimiento del compuesto del ejemplo 1 como un estabilizador a la luz por determinación del factor T/Tc.

15. Los resultados obtenidos, incluyendo el uso de otros compuestos de la invención como estabilizadores, se relacionan en la siguiente tabla:

TABLA

Ejemplo	Aditivo	Factor $\frac{T}{T_c}$ (para compuesto) $\frac{T_c}{T_c}$ (para control)
4	Butilen-1,4-di[(2',2',6',6'-tetrametilpiperidinil-4')acetato]	>5.0 (6.9)
5	Tetraquis (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)acetoximetilmetano	7.8
6	N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4-acetil)hexan-1,6-diamina,	6.4
7	Etan-1,2-di[(2',2',6',6'-tetrametilpiperidinil-4')acetato]	5.4
8	Di[(2',2',6',6'-tetrametilpiperidinil-4')acetil]-etan-1,2-diamina	5.0

417305

- 23 -

EJEMPLO 9

- 27, 2 partes en peso de (2, 2, 6, 6-tetrametilpiperidinil-4)-acetato etílico, 3, 0 partes en peso de 1, 2-diaminoctano, y 5, 4 partes en peso de metóxido de sodio se calentaron a 100°C, con agitación por 30 minutos, a 160°C por 20 minutos y finalmente a 160°C/12 mm de Hg por 10 minutos; durante este periodo final, se dejó destilar del material de reacción el alcohol etílico producido. El producto se enfrió, trituró con agua y purificó por extracción continua con ciclohexano refluente.

Se obtuvo N,N'-di[(2', 2', 6', 6'-tetrametilpiperidinil-4)acetil]-etan-1, 2-diamina con un punto de fusión de 171°C y con el siguiente análisis elemental por peso:

	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
15. Hallado	68.05	10.76	13.13
Requerido para $C_{24}H_{46}N_4O_2$	68.20	10.97	13.26

EJEMPLO 10

- Una mezcla de 34 partes en peso de (2, 2, 6, 6-tetrametilpiperidinil-4)-acetato de etilo, 3, 1 partes en peso de etandiol y 1 parte en peso de amida de litio se calentó con agitación a temperatura ambiente a 160°C por un periodo de 1 hora. La temperatura se mantuvo a 160°C por 30 minutos ulteriores - durante cuyo tiempo se dejó destilar del matraz de reacción el alcohol etílico.

- La mezcla resultante se enfrió a temperatura ambiente y se vertió en 100 partes en volumen de agua, el agua se extrajo con éter dietílico (4 x 50 partes en volumen). Los extractos de éter combinados se secaron sobre sulfato de magnesio y el éter se eliminó por evapora-

417305

- 34 -



ción para proporcionar un aceite incoloro que se purificó por destilación para dar 1,2-etilen-di[(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)-acetato] de punto de ebullición 188-190/0,3 mm, y con el siguiente análisis elemental por peso:

5.

	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hallado	68.27	10.31	6.69 %
Requerido para $C_{24}H_{44}N_2O_4$	67.89	10.44	6.60 %

EJEMPLO 11

10. Una mezcla de 13,8 partes en peso de (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)-4)-acetato de etilo, 2,6 partes en peso de 2-buten-1,4-diol y 0,5 partes en peso de amida lítica se calentó a 160°C por 1 hora. El alcohol etílico, producido durante la reacción, se dejó destilar del matraz de reacción durante este tiempo. Luego se enfrió
15. la suspensión y se vertió en 100 partes en volumen de agua el producto se extrajo con éter, los extractos de éter combinados se secaron con sulfato de magnesio y el éter se eliminó por evaporación. La destilación del residuo
20. dió 1,4-but-2-en-di[(2',2',6',6'-tetrametilpiperidinil-4')acetato] puro, de punto de ebullición 210°C/0,2 mm y con el siguiente análisis elemental por peso:

	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hallado	69.10	10.28	6.44 %
25. Requerido para $C_{24}H_{46}N_2O_4$	69.29	10.29	6.22 %

EJEMPLO 12

Una mezcla de 22,7 partes en peso de (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)-acetato de etilo, 8,1 partes en



- peso de dodecandiol y 0,5 partes en peso de amida lítica se hizo reaccionar como en el ejemplo 11, para proporcionar 1,12-dodecan-di[(2',2',6',6'-tetrametilpiperidinil-4')acetato], de punto de ebullición 260-262°C/0,6 mm y con el siguiente análisis elemental por peso:

	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hallado	72.03	11.31	4.72 %
Requerido para $C_{34}H_{64}N_2O_4$	72.29	11.42	4.96 %

#### EJEMPLO 13

10. Se trató como en el ejemplo 11 una mezcla de 18,2 partes en peso de (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)-acetato de etilo, 4,2 partes en peso de dietilenglicol y 0,5 partes en peso de amida lítica para proporcionar 3'-oxa-1',5'-pentilon-di-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)-acetato], de punto de ebullición 206-208°C/0,3 mm y con el siguiente análisis elemental por peso:

	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hallado	66.60	10.53	5.68 %
Requerido para $C_{26}H_{48}N_2O_5$	66.63	10.32	5.98 %

20.

#### EJEMPLO 14

- Una solución de 2,4 partes en peso de hexahidrato de cloruro de níquel en 40 partes en volumen de alcohol metílico se adicionó a una solución agitada de 4,4 partes en peso de [(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)acetato]sódico (preparado por la hidrólisis de [2,2,6,6-tetrametilpiperidinil]-acetato de etilo en hidróxido de sodio diluído) en 80 partes en volumen de alcohol metílico a temperatura de reflujo. La solución se calentó a reflu-

25.



417305

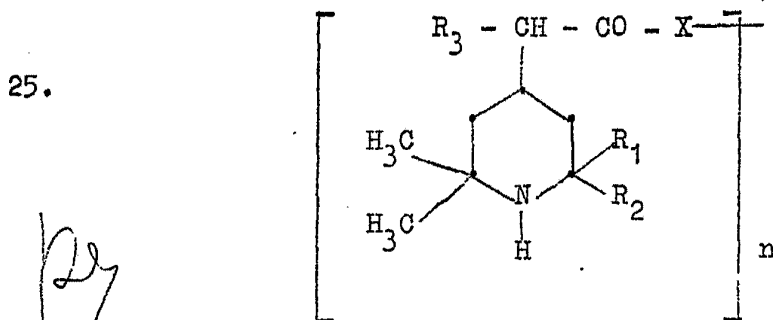
jo por 4 horas ulteriores, luego se enfrió y se eliminó el insoluble por filtración. El alcohol metílico se eliminó por destilación bajo presión reducida y el residuo sólido verde se extrajo con 100 partes en volumen de cloroforno. Una pequeña cantidad de material insoluble se eliminó por filtración y la solución se evaporó luego hasta sequedad para proporcionar una sal de níquel sólida y verde, con el siguiente análisis elemental por peso:

10.	Carbono	44,05%
	Hidrógeno	7,44%
	Nitrógeno	4,80%
	Níquel	16,55%

N O T A

Se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente británica nº 35488/72 depositada el 28.7.72 y completada el 25.6.73.

Procedimiento para la preparación de composiciones orgánicas estabilizadas, caracterizado por combinarse el citado material orgánico con proporciones comprendidas entre 0,01 a 5% en peso respecto al material orgánico no tratado de un estabilizador, constituido por un compuesto de la fórmula I



*py*



en la que

- $R_1$  y  $R_2$  son iguales o diferentes y cada uno es un radical de alquilo de cadena rectilínea o ramificada que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o  $R_1$  y  $R_2$ , junto con el átomo de carbono el cual están enlazados, forma un grupo de cicloalquilo que tiene de 5 a 12 átomos de carbono;
5.  $R_3$  es hidrógeno, un radical de alquilo de cadena rectilínea o ramificada que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un radical alquilo que tiene de 7 a 9 átomos de carbono o un grupo de cicloalquilo que tiene 5 ó 6 átomos de carbono;
10.  $R_4$  es un ion metálico o un radical de hidrocarbilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono y estando o insustituido o sustituido mediante halógeno o interrumpido por uno o más átomos de oxígeno o de azufre;
15.  $X$  es  $-O$ ,  $-S-$  o  $>NR_5$ , en donde  $R_5$  tiene la misma significación que  $R_3$ ; y  $n$  es 2, 3 ó 4;
20. o bien las sales de la función amínica de los compuestos de la fórmula I.
- 25.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1 caracterizado porque en calidad de estabilizador, se profiere un compuesto de la fórmula I de la reivindicación 1, en la que  $n$  es 2 y  $R_4$  es un radical alifático bivalen-

*Rg*

417305

- 38 -

417305



5. to de cadena rectilínea o ramificada, o saturado o insaturado, que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, un radical de aralkilo bivalente que tiene de 8 a 20 átomos de carbono o un radical de arilo bivalente que tiene de 6 a 20 átomos de carbono.
10. 3. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de estabilizador, se prefiere así mismo un compuesto de la fórmula I de la reivindicación 1, en la que  $n$  es 3 y  $R_4$  es un radical alifático trivalente de cadena rectilínea o ramificada, o saturado o insaturado, que tiene de 3 a 15 átomos de carbono, un radical alicíclico trivalente que tiene de 5 a 15 átomos de carbono, un radical de aralkilo trivalente que tiene de 9 a 15 átomos de carbono o un radical de arilo trivalente que tiene de 6 a 16 átomos de carbono.
15. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, en calidad de estabilizador, es preferido también un compuesto de la fórmula I de la reivindicación 1, en la que  $n$  es 4 y  $R_4$  es un radical alifático tetraivalente de cadena rectilínea o ramificada, o saturado o insaturado, que tiene de 4 a 12 átomos de carbono o un radical alicíclico tetraivalente que tiene de 5 a 12 átomos de carbono.
20. 5. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por seleccionarse como estabilizador, un compuesto de la fórmula I de la reivindicación 1, en la que  $R_1$  y  $R_2$  son cada uno metilo.
25. 6. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por seleccionarse así mismo como esta-

Pg

417305

- 32 -

417305



bilizador, un compuesto de la fórmula I de la reivindicación 1, en la que  $R_3$  y  $R_5$  son cada uno hidrógeno.

5. 7. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque así mismo se selecciona como estabilizador un compuesto de la fórmula I de la reivindicación 1, en la que  $R_4$  es un radical de hidrocarbilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono y estando o substituido mediante halógeno o interrumpido mediante uno o más átomos de oxígeno o de azufre.
10. 8. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado en que el material orgánico está constituido por un material polimérico natural o sintético.
15. 9. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado en que el material orgánico es una poliolefina.
10. 10. Procedimiento, según la reivindicación 9, caracterizado, en que preferentemente la poliolefina es polietileno o polipropileno, o poliestireno de densidad baja o alta.
20. 11. Procedimiento para la preparación de composiciones orgánicas estabilizadas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 39 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 27 Julio 1973

p. a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: FELIPE PRIETO

*pey*