



FC 3-7-75

Int. Cl.: C07D

PATENTE
DE
INVENCION

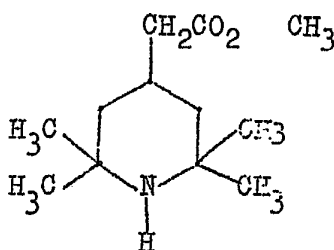
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES ORGANICAS ESTABILIZADAS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

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

5.



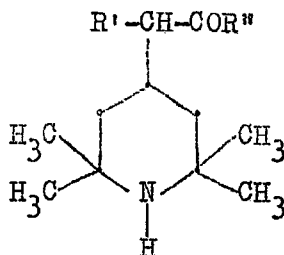
10.

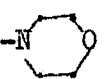
Este compuesto, se expone como material de partida para la producción de 2,2,6,6-tetrametil-quinuclidina que es activa farmacológicamente.



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

5.



en la que a) R' es CH₃ y R'' es OCH₃; b) R' es C₂H₅ y R'' es OCH₃; ó c) R' es C₂H₅, R'' es NH₂; y d) R' es hidrógeno y R'' es . Por otra parte, la única utilidad de estos compuestos sugerida en esta publicación, es su utilización como intermediarios para quinuclidinas activas farmacológicamente.

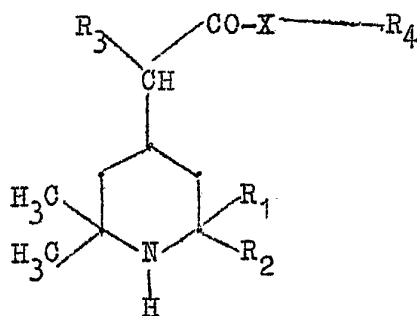
15.

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

20.

Por consiguiente, la presente invención proporciona una composición que comprende un material orgánico y una menor proporción de un compuesto de la fórmula I

25.



(I)

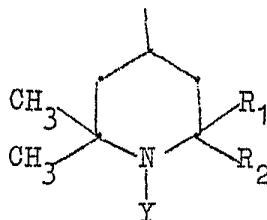
417306

- 3 -



en la que

5. 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 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 de 5 ó 6 átomos de carbono;
15. R_4 es hidrógeno, un radical de hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, insustituído o sustituido mediante halógeno, o interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno o de azufre; o R_4 tiene la
20. estructura :



(IA)

25.

en la que

Y

es hidrógeno o un radical de alquilo de cadena rectilínea o ramificada que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un radical

417306

- 4 -



de alquenido que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, o un radical de aralquilo que tiene de 7 a 12 átomos de carbono;

5. R_1 y R_2 tienen su significación previa ó R_4 y R_5 , junto con el átomo de hidrógeno al que están enlazados forman un radical heterocíclico que tiene de 4 a 10 átomos de carbono,

X es $-O-$, $-S-$, ó $>NR_5$, donde R_5 tiene la misma significación que R_3 ,

10. así como también las sales de los compuestos de la fórmula I.

- R_4 puede ser por ejemplo, hidrógeno, un radical de alquilo o de alquenido de cadena rectilínea o ramificada, monovalente, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un radical de cicloalquilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono, un radical de aralquilo que tiene de 7 a 12 átomos de carbono, un radical de arilo que tiene de 6 a 15 átomos de carbono, o R_4 y R_5 junto con el átomo de nitrógeno al que están enlazados, pueden formar un radical heterocíclico que tiene de 4 a 10 átomos de carbono y opcionalmente que tiene otro heteroátomo.
- 15.
- 20.

Cuando R_4 es un radical de arilo o aralquilo alifático, alicíclico, entonces cada uno de estos radicales puede estar insustituído o estar sustituido con halógeno o interrumpido con uno o más átomos de oxígeno o de azufre.

25. Ejemplo de Y, en la estructura de la fórmula IA, son hidrógeno, radicales de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, secubutilo, n-hexilo, n-octilo, n-dodecilo, alilo, alfa-metililo, 10-undecenilo, bencilo, alfa-metilbencilo, p-metilbencilo, alfa,p-dimetilbencilo y alfa-naftilme

417306

- 5 -

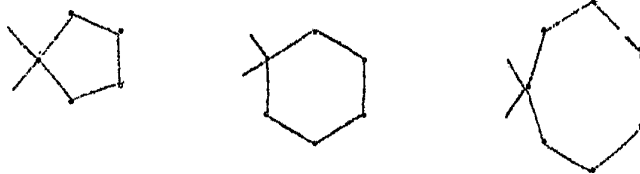


tilo.

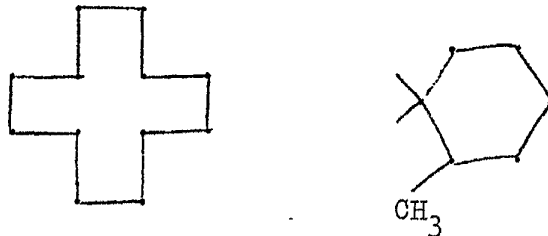
- Substituyentes de hidrocarbilo particularmente preferidos R_1 y R_2 son grupos de alquilo de cadena rectilínea o ramificada que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y los substituyentes más preferidos son hidrógeno y metilo.

Ejemplos de los grupos R_1 y R_2 son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, secubutilo, n-hexilo, n-decilo, o junto con el carbono al que están enlazados 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 tiene de 1 a 4 átomos de carbono y más preferentemente cada uno de R_1 y R_2 es metilo.

25.

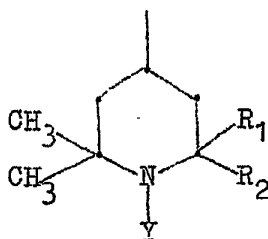
Ejemplos de grupos R_3 y R_5 son hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, secubutilo, bencilo, alfa-metilbencilo, alfa,p-dimetilbencilo, ciclohexilo, ciclopentilo.

Substituyentes preferidos R_3 y R_5 son hidrógeno



c alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y más preferentemente cada uno de R_3 y R_5 es hidrógeno.

- Ejemplos del grupo R_4 a parte de hidrógeno son los radicales de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, secubutilo, tercibutilo, n-pentilo, neopentilo, 2-etilpropilo, 2-metilbutilo, n-hexilo, n-octilo, t-octilo, n-dodecilo, n-octadecilo, eicosilo, 2-metixietilo, 3-cloropropilo, 2-metiltioetilo, alilo, alfa-metililo, dec-9-enilo, heptadec-8-enilo, crotilo, cinamilo, propargilo, 2,4-hexadienilo, bencilo, alfa-metilbencilo, alfa,p-dimetilbencilo, difenilmetilo, 2-clorobencilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctilo, 4-metilciclohexilo, ciclododecilo, 4-clorociclohexilo, 9-fluorenilo, adamantilo, fenilo, 4-metilfenilo, 4-terciocetilfenilo, 2-clorofenilo, 4-metoxifenilo, alfa-naftilo, 4-bifenilo, 2-fluorfenilo o el grupo



20.

donde

R_1 , R_2 e Y tienen su significación previa.

- Ejemplos de estructuras donde R_4 y R_5 forman un sistema de anillo, junto con el nitrógeno al que están enlazados, son 1-pirrolidinilo, 1-piperidinilo y 1-morfolinilo.

Ejemplos de sales de los compuestos de la fórmula I de acuerdo con la invención incluyen sales de un ácido inorgánico, tal como fosfatos, carbonatos, sulfatos,

417306

- 7 -



cloruros y similares, así como también sales de ácido orgánico tal como acetatos, estearatos, maleatos, citratos, tartratos, oxalatos, benzoatos y ácidos carbámicos substituidos.

5. Ejemplos de los ésteres y amidas de la fórmula I considerada, se dan en la lista siguiente :
- (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)-acetato de etilo,
(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)-acetato de 2'-metoxietilo,
(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetato de 2'-metiltioetilo,
10. (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetato de n-butilo,
(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetato de n-octilo,
(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetato de 2-octilo,
(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetato de n-octadecilo,
15. (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetato de ciclohexilo,
(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetato de 1-adamantilo,
(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetato de 4'-clorociclohexilo,
(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetato de bencilo,
20. (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetato de 4'-metoxibencilo,
(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetato de fenilo,
(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetato de 2'-clorofenilo,
(2',2',6',6'-tetrametilpiperidinil-4'-) (2,2,6,6-tetrametil-
25. piperidinil-4) acetato,
(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetato de alilo,
(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetato de oleilo,
(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetato de crotilo,
(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetato de cinamilo,

417306



- (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetato de alfa-(n-butil) etilo,
- (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetato de alfa-(n-octil) butilo,
5. N-n-hexil(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetamida,
N-n-dodecil(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetamida,
N-n-octadecil(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetamida,
N,N-di-(n-butil)(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)acetamida,
N-bencil-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetamida,
10. N-ciclohexil(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetamida,
N-fenil(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetamida,
N-(4'-clorofenil) (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)acetamida,
N-alil(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)acetamida,
(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)acetamida,
15. (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetato de alfa-(n-butil)-etilo,
(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetamida de alfa-(n-butil)-N-hexilo,
(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetamida de alfa-(2'-butil)-N-hexilo,
20. (2,2-dimetil-6,6-dipropilpiperidinil-4) acetato de butilo,
(2,2,6,6-trimetil-6-butilpiperidinil-4) acetato de n-octadecilo,
(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) tioacetato de etilo,
25. (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) tioacetato de n-octilo,
(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) tioacetato de n-octadecilo,
(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) tioacetato de ciclohexilo,

417306

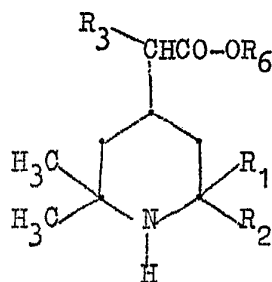
- 9 -



- (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) tioacetato de fenilo,
- (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) tioacetato de bencilo,
- (2,2-diisopropil-6,6-dimetilpiperidinil-4) acetato de n-oc-
tilo,
- 5. (1-aza-2,2,dimetilspiro[5,5]undecil-4) acetato de etilo,
clorhidrato de ácido (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acé-
tico.

Los compuestos de la fórmula I pueden prepararse al hacer reaccionar un compuesto que tiene la fórmula

10.



(II)

15. en la que

R_1 , R_2 y R_3 tienen su significación previa y
 R_6 es un grupo de alquilo que tiene de
1 a 4 átomos de carbono,

con un compuesto que tiene la fórmula

20.



en la que

R_4 y X tienen su significación previa.

- La reacción se puede efectuar convenientemente con o sin el uso de un catalizador y un disolvente. Sin embargo
- 25. si se utiliza un catalizador, puede ser una amida lítica,
un alcóxido de metal alcalino, ácido p-toluensulfónico, hi-
dróxido cálcico, titanato de tetrabutilo u óxido dibutíli-
co de estaño. Si se utiliza un disolvente, el disolvente es
uno que es inerte a los reaccionantes y al producto de reac-



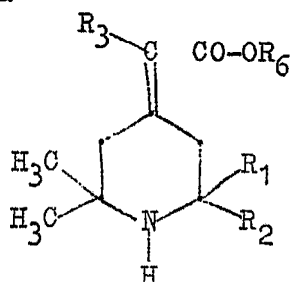
ción. Los disolventes apropiados incluyen benceno, tolueno, ciclohexano y dioxano.

5. 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.

10. 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 si el producto es un líquido.

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

15.



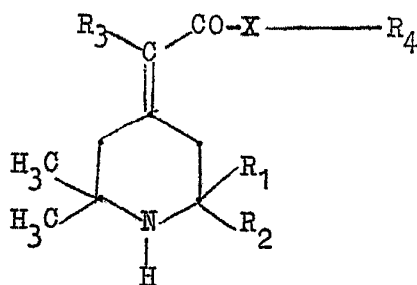
(IV)

20. en la que

R_1 , R_2 , R_3 y R_6 tienen su significado previo.

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

25.



417306

- 11 -



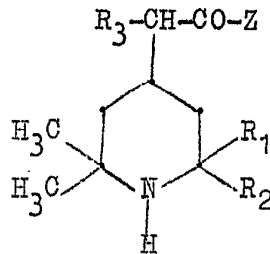
en la que

R_1, R_2, R_3, R_4, Z tienen su significado previo.

5. 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 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. Ventajosamente, la reacción se conduce a temperatura y presión elevadas.
- 10.

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

15.



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

417306



temperatura de reflujo de la mezcla de reacción.

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

Son preferidas aquellas composiciones que contienen un compuesto de la fórmula I, en donde el sustituyente R_4 tiene por lo menos 5 átomos de carbono por razones de superior compatibilidad y/o inferior volatilidad.

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.
15. 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, hexeno-1, 4-metilpenteno-1, 4-metilhexeno-1
20. y 4,4-dimetilpenteno-1, y asimismo copolímeros y terpolímeros de olefinas, particularmente de etileno o propileno.

- 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
25. 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 y

417306



estireno.

- Polímeros sintéticos específicos incluyen cloruro de polivinilo y copolímeros de cloruro de vinilo, acetato de polivinilo así como también polímeros de condensación de-
5. rivados de amida de éter, éster (derivados de ácidos carbo-
xílicos, sulfónicos o carbónicos) o compuestos de uretano;
acetales de polivinilo; poliacrilatos tal como polímeros y
copolímeros de acrilato de metilo, acrilato de etilo, meta-
crilato de metilo y metacrilato de etilo; poliamidas; resi-
10. nas de ureaformaldehído y melamina-formaldehído; plásticos
celulósicos tal como acetato de celulosa, butirato de celu-
losa y nitrato de celulosa. Algunos de estos polímeros pue-
den formar, por ejemplo, la base de medios de revestimiento
superficial tal como pinturas y barnices que tienen una ba-
15. se de aceite o de resina, tal como una resina alquídica o
poliamídica.

- 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 varía de
20. acuerdo con las propiedades del material orgánico tratado 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 compues-
to de la fórmula I dentro del intervalo de 0,01% a 5% en pe-
25. so, más preferentemente dentro del intervalo de 0,1% a 2% en
peso basado sobre el peso del material orgánico no tratado.

Los compuestos de la fórmula I se pueden incorpc-
rar en el material polimérico por cualquier otras técnicas
conocidas para componer aditivos con un polímero. Por ejem-



5. plo, el 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
10. preparación de este último, por ejemplo en la etapa de látex de solución de polímero, para proporcionar material polimérico pre-estabilizado.

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

- Por consiguiente, la presente invención incluye
25. 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.

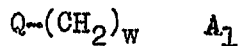
Ejemplos de antioxidantes apropiados son los del

417306



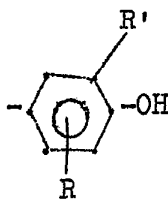
tipo de fenol impedido, tal como los seleccionados de los grupos siguientes :

(1) Compuestos fenólicos que tienen la fórmula general



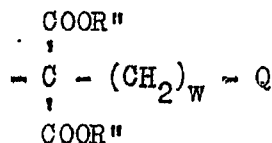
5. en la que

Q es



10.

A₁ 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,

25.

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

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

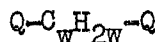
(2) Compuestos fenólicos que tienen la fórmula general





Ejemplos ilustrativos de los compuestos mostrados anteriormente son :

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



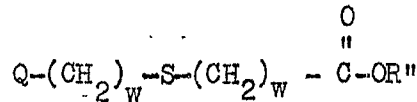
Ejemplos ilustrativos de tales compuestos son:

417306



- 4,4'-tiobis-(2-tercibutil-5-metilfenol),
- 4,4'-tiobis-(2-tercibutil-6-metilfenol),
- 2,2'-tiobis-(6-tercibutil-4-metilfenol),
- 4,4'-tiobis-(2-metil-5-tercibutilfenol),

5. (6) Compuestos fenólicos que tienen la fórmula

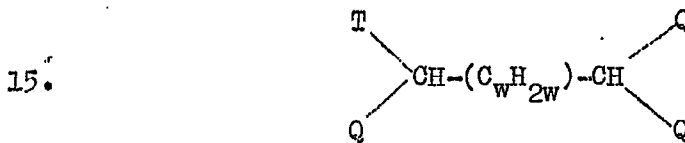


Ejemplos ilustrativos de tales compuestos son:

10. (3,5-dimetil-4-hidroxi-benciltio)-acetato de octadecilo,

(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-benciltio)-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 :

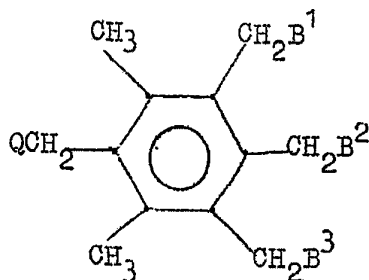
1,1,3-tris(3,5-dimetil-4-hidroxi-fenil)-propano,

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

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

(8) Compuestos fenólicos que tienen la fórmula

417306



5.

en la que

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.

10.

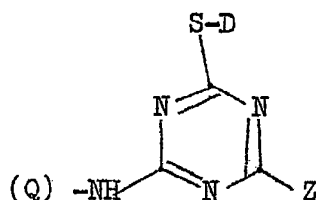
Ejemplos ilustrativos de tales compuestos son:
 1,4-di(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno,

15.

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

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

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

25.

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-

417306



- 5. octiltio)-1,3,5-triacina,
5-(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-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilaniolino)-4-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-2-(n-octiltio)1,3,5-triacina,
- 10. 2,4-bis(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilaniolino)-6-(n-octiltio)-1,3,5-triacina.

(10) Compuestos fenólicos que tienen la fórmula



en la que

Z' es -O-Q, -S-D ó -S-(C_wH_{2w})-SD.

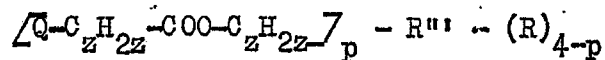
Ejemplos ilustrativos de tales compuestos son :

- 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,



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

417306



alifáticos que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, monoéteres y diéteres alifáticos que tienen de 1 a 30 átomos de carbono y z 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,
to,
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,
nato,
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,
rato,
octadecil-alfa-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenil)-propionato,
20. nato,

Sub-clase II

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



- 3,5-di-tercibutil-4-hidroxi benzoato de 2-(2-hidroxi etil) etilo,
- bis(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi fenil)acetato de 2,2'-ti-
dietetanol,
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-
tadecil)etilo,
- bis-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi fenil)propionato de 2,2'-
ti dietetanol,
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-estearoiloxi-
etil)etilo,
- 7-(3-metil-5-tercibutil-4-hidroxi fenil)heptanoato de 2-(2-
hidroxi etil)etilo,
- 7-(3-metil-5-tercibutil-4-hidroxi fenil)heptanoato de 2-(2-
estearoiloxi etil)etilo.
- 20.

Sub-clase III

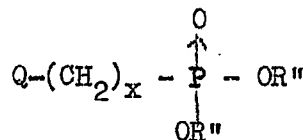
- bis-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi fenil)propionato de 1,2-
propilenglicol,
- bis-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi fenil)propionato de etil
englicol,
25. bis-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi fenil)propionato de neo
pencilglicol,
- bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi fenil)acetato de etilen-
glicol,

417306



- 2,3-bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxiifenil)acetato de 1-n-octadecanoato de glicerina,
 tetraquis- $\sqrt[3]{3}$ -(3,5-di-tercibutil-4-hidroxiifenil)propionato de pentaetiltritol,
 5. etan-tris-3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxiifenil)propionato de 1,1,1-trimetilol,
 hexa- $\sqrt[3]{3}$ -(3,5-di-tercibutil-4-hidroxiifenil)propionato de sorbitol,
 tris- $\sqrt[3]{3}$ -(3,5-di-tercibutil-4-hidroxiifenil)propionato de
 10. 1,2,3,-butantriol,
 7-(3-metil-5-tercibutil-4-hidroxiifenil)heptanoato de 2-hidroxi etilo,
 7-(3-metil-5-tercibutil-4-hidroxiifenil)heptanoato de 2-estearoiloxietilo,
 15. bis- $\sqrt[3]{3}$ -(3,5-di-tercibutil-4-hidroxiifenil)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-hidroxi-bencil-fosfonato de di-n-octadecilo,
 3-tercibutil-4-hidroxi-5-metilbencil-fosfonato de di-n-octadecilo,
 1-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxiifenil)-etanfosfonato de di-n-octadecilo,



3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil-fosfonato de di-n-tetra-
decilo,

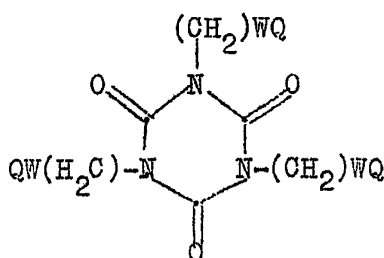
3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil-fosfonato de di-n-hexi-
decilo,

5. 3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil-fosfonato de di-n-doco-
silo,

3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil-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-hidroxi-bencil)isocianurato,
tris-(3-tercibutil-4-hidroxi-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 ulteriores de antioxidantes son los de las series de aminoarilo por ejemplo derivados de anilina y naftilamina así como también sus derivados heterocíclic-

417306

- 25 -



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-



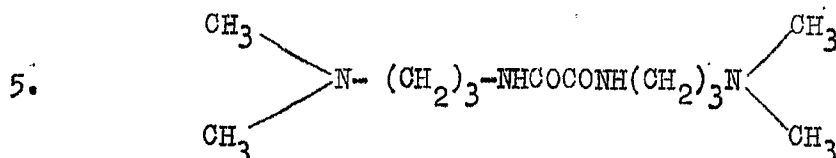
- tituidos, tal como salicilato de fenilo, salicilato de octilfenilo, dibenzoil-resorcinol, bis-(4-tercibutilbenzoi)-resorcinol, benzoi-resorcinol y éster 2,4-di-tercibutilfenílico y octadecílico y 2-metil-4,6-di-tercibutilfenílico de ácido 3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-benzoico.
5. (f) Acrilatos, por ejemplo
éster etílico o iso-octílico de ácido alfa-ciano-beta, 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-terciocetilfenil), 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-terciocetilfenil)-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-hidroxibenzoato de níquel, y
15. (h) Diamidas de ácido oxálico, por ejemplo
4,4'-dioctiloxi-oxanilida,
2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-tercibutil-oxanilida,
2,2'-di-dodeciloxi-5,5'-di-tercibutil-oxanilida,
2-etoxi-5-terciarilbutil-2'-etil-oxanilida,
- 20.
- 25.



417306

2-etoxi-2'-etil-oxanilida,

mezclas de oxanilidas o- y p-metoxi y etoxi-disubstituidas 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.

15. 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.

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

25. Los co-estabilizadores básicos son, por ejemplo, la polivinilpirrolidona, la melamina, la benzoguanamina, el cianurato trialílico, la diciandiamida, 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,

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



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 alrededor.
- 15.

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. 100 partes en peso de (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)acetato de etilo en 500 partes en volumen de alcohol etílico se hidrogenaron a 100°C y 100 atmósferas de hidrógeno utilizando un catalizador de paladio al 5% sobre carbón para proporcionar, tras eliminación del catalizador por filtración y del alcohol etílico por destilación (12 mm de Hg/100°C máximo), (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetato de etilo (90 partes en peso, 90% del rendimiento teórico) de punto de ebullición 138-140°C/12 mm de Hg, y con el siguiente análisis elemental por peso :
- 25.

417306

- 29 -



	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hallado :	68,94	10,98	6,44 %
Requerido para $C_{13}H_{25}NO_2$	68.68	11.08	6.16 %

EJEMPLO 2

5. 13,5 partes en peso de (2,2,6,6-tetrametilpiperidini-4) acetato de etilo, 10,5 partes en peso de 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol, y 1,2 partes en peso de amida de litio se calentaron juntos con agitación a 160° por 1 hora durante cuyo tiempo el alcohol etílico producido durante la reacción se dejó destilar del frasco de reacción. La masa resultante se enfrió y se extrajo con 200 partes en volumen de agua, el material insoluble se recogió por filtración y se secó a 60°C/0,1 mm de Hg para proporcionar (2,2,6,6-tetrametilpiperidini-4) (2',2',6',6'-tetrametilpiperidini-4') acetato, de punto de fusión 25°C, y que tiene el siguiente análisis elemental en peso.
- 10.
- 15.

	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hallado	70,99	11,15	8,29 %
Calculado para $C_{20}H_{38}N_2O_2$	70.96	11.31	8.27 %

20.

EJEMPLO 3

- 13,5 partes en peso de (2,2,6,6-tetrametilpiperidini-4) acetato de etilo, 10 partes en peso de ciclohexanol y 1,2 partes en peso de amida de litio se calentaron a 160°C por 15 minutos, luego se descendió la presión del matraz a 12 mm y se continuó el calentamiento por 15 minutos. La masa resultante se enfrió y vertió en agua (200 partes en volumen), que se extrajo con 4 x 50 partes en volumen de éter. Los extractos de éter combinados se secaron sobre sulfato de magnesio, y el éter se eliminó por desti-
- 25.



lación. El aceite residual se destiló y la fracción de punto de ebullición 121-122°C/0,6 mm de Hg se recogió para dar (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetato de ciclohexilo con el siguiente análisis por peso :

5.	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hallado	72,73	10,81	5,00 %
Requerido para $C_{17}H_{31}NO_2$	72,55	11,10	4,98 %

EJEMPLO 4

10. 11,4 partes en peso de (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetato de etilo, 13,5 partes en peso de n-octadecanol y 1 parte en peso de amida de litio se calentaron a 160°C/760 mm de Hg por 30 minutos y 160°C/12 mm de Hg por 5 minutos. La masa resultante se elaboró como en el ejemplo 3 para proporcionar (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetato de n-octadecilo de punto de ebullición 232-234°C/0,7 mm de Hg y con el siguiente análisis elemental por peso:

	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hallado	77.24	12.65	2,97 %
Calculado para $C_{29}H_{57}NO_2$	77.10	12.72	3,10 %

EJEMPLO 5

20. 11,4 partes en peso de (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetato de etilo, 7,8 partes en peso de n-octanol y 1 parte en peso de amida de litio se hicieron reaccionar como en el ejemplo 4. El producto se recogió, se disolvió en 100 partes en volumen de éter y se eliminó la amida de litio por filtración. El éter se eliminó por destilación y el aceite residual se purificó por destilación para proporcionar (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetato de n-octilo, de punto de ebullición 148°C/1,0 mm de Hg y con el siguiente análisis elemental por peso.

417306



	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hallado	73.35	12.07	4,35 %
Calculado para $C_{19}H_{27}NO_2$	73.26	11.97	4.50 %

EJEMPLO 6

5. 11,4 partes en peso de (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetato de etilo, 6,5 partes en peso de alcohol bencílico y 1 parte en peso de amida de litio se hicieron reaccionar y se elaboraron como en el ejemplo 4 para proporcionar (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetato de bencilo, de punto de ebullición 133°C/0,6 mm de Hg y con el siguiente análisis elemental por peso :

	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hallado	74.96	9.37	5.03 %
Calculado para $C_{18}H_{27}NO_2$	74.70	9,40	4.84 %

15.

EJEMPLO 7

6,9 partes en peso de (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetato de etilo, 5,6 partes en peso de n-dodecilamina, y 0,5 partes en peso de metóxido de sodio se calentaron con agitación a 140°C/760 mm de Hg por 30 minutos y luego a 140°C/12 mm de Hg por 5 minutos. El producto se enfrió y se disolvió en 100 partes en volumen de éter. Este se lavó con 50 partes en volumen de agua, luego se secó sobre sulfato de magnesio y finalmente se extrajo a 100°C/12 mm de Hg. El aceite que permanece se purificó por destilación para proporcionar N-n-dodecil(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetamida, de punto de ebullición 204°C/0,6 mm de Hg y con el siguiente análisis elemental por peso

	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hallado	75.23	12.45	7,03 %



Calculado para $C_{23}H_{45}N_2O$ 75,35 12,65 7,64 %

EJEMPLO 8

- 11,4 partes en peso de (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetato de etilo, 5 partes en peso de ciclohexilamina, y 0,5 partes en peso de metóxido de sodio se calentaron con agitación a 160°C/760 mm de Hg por 1 hora y a 160°C/12 mm de Hg por 5 minutos. La masa resultante se enfrió y se trituró con 200 partes en volumen de agua, para proporcionar un sólido blanco, que se recogió por filtración, se secó a 60°C en aire, y recristalizó en 50 partes en volumen de éter de petróleo (intervalo de ebullición 60-80°C) para proporcionar, tras secado a 60°C/12 mm de Hg. N-ciclohexil (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)-acetamida pura, de punto de fusión 131° C y con el siguiente análisis elemental por peso :

	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hallado	72.79	11.49	9,97 %
Calculado para $C_{17}H_{32}N_2O$	72.81	11.50	9,99 %

EJEMPLO 9

- 11,4 partes en peso de (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetato de etilo, 10,8 partes en peso de n-octadecilamina y 0,5 partes en peso de metóxido de sodio se calentaron a 180-190°C/760 mm de Hg por 1 hora, la masa resultante se enfrió y trituró con agua (100 partes en volumen) para proporcionar un sólido blanco, éste se recogió por filtración y se secó a 40°C/12 mm de Hg. La recristalización en 50 partes en volumen de éter de petróleo (intervalo de ebullición 60-80°C) proporcionó N-n-octadecil-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)acetamida pura, de punto de

417306

- 33 -



fusión 59°C y con el siguiente análisis elemental por peso:

	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hallado	77,44	13,04	5,91 %
Requerido para $C_{29}H_{58}N_2O$	77,27	12,97	6,21 %

5. Ejemplos 10 a 20

38 partes de polipropileno se homogenizaron con 0,076 partes de n-octadecil-beta-(4'-hidroxi-3',5'-tercibutilfenil)propionato en una máquina amasadora por un período de 3 minutos. Luego se adicionaron 0,19 partes del producto del ejemplo 1 y se continuó la homogenización por otros 7 minutos.

La mezcla homogenizada se eliminó 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 polipropileno en una segunda prensa en la que los platos de la prensa se protegieron mediante láminas de aluminio con un espesor de 0,1 mm. Se cerró la prensa y, por 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 de 260°C. Se eliminó la presión y se enfrió el material (0,3 mm de espesor) bajo agua circulante.

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 de 260°C. Se mantuvo esta presión por 2 minutos y luego se eliminó la presión. La lámina de polipropileno de 0,1 mm de espesor se extrajo y se templó im-



diatamente en un horno de aire circulante mantenido a 150°C por un período de 60 minutos.

5. 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 fadeómetro consistente en un banco circular de 28 lámparas de luz solar y luz negra alternadas. Las lámparas de luz solar eran lámparas fluorescentes de 20 vatios y 2 pies de longitud caracterizadas por una emisión de pico de 3100 unidades Angstrom; las
10. lámparas de luz negra eran lámparas ultra-violetas de 20 vatios y 2 pies de longitud caracterizadas por una emisión de pico de 3.500 unidades Angstrom. La mezcla se giró concéntricamente en torno del banco de lámparas de forma que la radiación de estas se distribuyó uniformemente sobre la
15. sección bajo ensayo.

- La muestra expuesta se examinó periódicamente, retirándose porciones de ella para el ensayo a la tracción y se determinó el tiempo (T) requerido para la elongación de la muestra para decrecer hasta el 50% de la elongación
20. inicial.

Luego se determinó el tiempo (T_0) requerido para la elongación de un control dado (no conteniendo el producto del ejemplo 1) para decrecer hasta el 50% de la elongación inicial.

25. El rendimiento del compuesto del ejemplo 1 como un estabilizador a la luz se ensayó luego por determinación del factor T/T_0 .

Los resultados obtenidos, que incluyen el uso de otros compuestos de la invención como estabilizadores, se

417306

- 35 -



relacionan en la tabla I siguiente :

TABLA I

Ejemplo	Aditivo	Factor T (para compuesto) T _c (para control)
5. 10	(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)-acetato de etilo	3,3
11	(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)-acetato de n-octilo	3,3
12	N-bencil-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)-acetamida	> 4
10. 13	(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)-acetato de ciclohexilo	2,6
14	(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)-acetato de bencilo	3,8
15. 15	(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) (2',2',6',6'-tetrametilpiperidinil-4')-acetato	9,4
16	N-n-dodecil-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)-acetamida	7,3
17	N-n-octadecil-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)-acetamida	3,9
18	N-ciclohexil-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)-acetamida	5,6
20. 19	(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)-acetato de N-n-octadecilo	1,9
20	N-(n-hexil)-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)-acetamida	3,5

EJEMPLO 21

25. 11,4 partes en peso de (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)-acetato de etilo y 5,4 partes en peso de bencilamina, y 2,5 partes en peso de metóxido de sodio se calentaron con agitación a 180°C por 30 minutos. El producto se disolvió en 300 partes en volumen de éter y el extracto de

417306



5. Éter se lavó con agua (3 x 50 partes en volumen) se secó sobre sulfato de magnesio, y se evaporó bajo presión reducida. El residuo sólido recristalizó en ciclohexano (100 partes en volumen) para proporcionar N-bencil-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)-acetamida, de punto de fusión 104°C, y con el siguiente análisis elemental por peso :

	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hallado :	75,40	9,74	9,51 %
Requerido para C ₁₈ H ₂₈ N ₂ O	74,96	9,78	9,71 %

10. EJEMPLO 22

11,4 partes en peso de (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)-acetato de etilo, 10,1 partes en peso de n-hexilamina y 2,7 partes en peso de metóxido de sodio se calentaron a 100°C con agitación por 30 minutos, a 160°C por 10 minutos y finalmente a 160°C a 12 mm de Hg por 10 minutos; durante le período final, se dejó destilar el alcohol etílico producido del matraz de reacción.

15. El producto se aisló por extracción de éter y se purificó por destilación para proporcionar N-(n-hexil)-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)-acetamida, de punto de ebullición 180-181°C/1 mm y con el siguiente análisis elemental por peso :

	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hallado :	72,09	11,63	9,51 %
25. Requerido para C ₁₇ H ₃₄ N ₂ O.	72,29	12,13	9,92 %

EJEMPLO 23

Se calentó bajo condiciones de reflujo por 4 horas una solución de 22,7 partes en peso de (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)-acetato de etilo en 250 partes en pe-

417306

- 37 -



so de ácido clorhídrico al 18 %.

- Luego se redujo el volumen de la solución a aproximadamente 50 partes por destilación bajo presión reducida y el sólido blanco que se formó se recogió por filtración. Este sólido se lavó con acetona y se secó para proporcionar 20 partes en peso (85% del rendimiento teórico) de clorhidrato de ácido (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acético, que se descompuso por encima de 250°C y con el siguiente análisis elemental por peso :

10.	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>Cl</u>
Hallado :	55.92	9.41	5.82	15.10 %
Requerido para $C_{11}H_{22}ClNO_2$	56.10	9.35	5.95	15.10 %

EJEMPLO 24

- Una solución de 15 partes en peso de (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetato de etilo en 200 cc de metanol saturado con amoniaco se dejó reposar a temperatura ambiente por 30 días. Luego se eliminó el metanol por destilación bajo presión reducida, y el sólido residual blanco se purificó por reprecipitación en una solución de acetato de etilo mediante la adición de éter de petróleo (intervalo de ebullición 40-60°C). De esta forma, se obtuvieron 4,7 partes en peso de (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4) acetamida, con un contenido de 0,5 moléculas de metanol de cristalización y punto de fusión a 54°C, y con el siguiente análisis elemental por peso :

25.	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hallado :	64.51	11.02	13.14 %
Requerido para $C_{23}H_{48}N_4O_3$	64.45	11.29	13.07 %

EJEMPLO 25



- Se calentó bajo condiciones de reflujo por 4 ho -
ras una solución de 2,5 partes en peso de clorhidrato de
ácido (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)-acético (ejemplo 23)
en 20 partes en volumen de cloruro de tionilo. El cloruro
de tionilo en exceso se eliminó luego por destilación bajo
5. presión reducida, y el sólido residual se lavó con éter de
petróleo (intervalo de ebullición 40-60°) para proporcionar
clorhidrato de cloruro (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)-
acetílico. Este se tomó en 25 partes en volumen de anilina
10. sin ulterior purificación y se calentó a 100°C por 2 horas.

- La suspensión resultante se enfrió y vertió en
100 partes en volumen de agua y el agua se extrajo con 4 x
30 partes en volumen de éter dietílico. Los extractos eté-
reos se combinaron, se secaron y el éter se eliminó por des-
15. tilación. El aceite residual se trituró con éter de petró-
leo (intervalo de ebullición 40-60°C) y se recogió un sólido
blanco por filtración. Este recristalizó en 75 partes en
volumen de ciclohexano para proporcionar 0,7 partes en peso
de N-fenil(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)-acetamida, de
20. punto de fusión 154-156°C, y con el siguiente análisis ele-
mental por peso :

	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hallado :	74.21	9.62	9.81 %
Requerido para $C_{17}H_{26}H_2O$	74.41	9.55	10.21 %

25.

EJEMPLO 26

Se produjo como en el ejemplo 25 clorhidrato de
cloruro (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)acetílico y se ca-
lentó a 100°C por 3 horas en 25 partes en volumen de di-n-
butilamina.



La reacción se realizó como en el ejemplo 25 para proporcionar N,N-di-(n-butyl)(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)acetamida, de punto de ebullición 140-155^o/0,6 mm, y con el siguiente análisis elemento por peso :

5.		<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	
	Hallado :	73.43	12.24	9.03	%
	Requerido para C ₁₉ H ₃₈ N ₂ O	73.49	12.23	9.02	%

EJEMPLO 27

10. Una mezcla de 11,4 partes en peso de (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-4)-acetato de etilo, 13,4 partes en peso de alcohol olefínico y 0,5 partes en peso de amida de litio se hizo reaccionar como en el ejemplo 3 para proporcionar 6,0 partes en peso de (2',2',6',6'-tetrametilpiperidinil-4)-acetato de n-octadec-9-enilo, de punto de bullición 216-222^oC/0,3 mm y con el siguiente análisis elemental por peso :

15.		<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	
	Hallado :	77.22	12.44	3.14	%
	Requerido para: C ₂₉ H ₅₅ NO ₂	77.45	12.33	3.11	%

20. REIVINDICACIONES

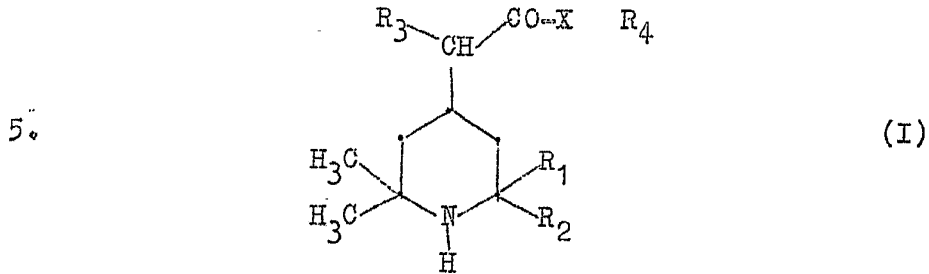
Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente británica nº 35489/72 depositada el 28 de julio de 1972 y completada el 25 de junio de 1973.

25. 1.- Procedimiento para la preparación de composiciones orgánicas estabilizadas, caracterizadas porque un material orgánico polimérico, natural o sintético se combina con 0,01 a 5% en peso respecto al peso del material

Rz



orgánico tratado de un agente estabilizador constituido por un compuesto de la fórmula



en la que

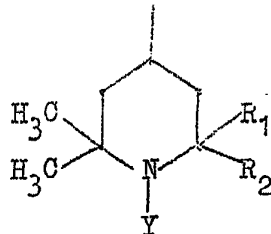
10. R_1 y R_2 son iguales o diferentes y cada uno es un radical de alquilo de cadena rectilínea o ramificada que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, o R_1 y R_2 , junto con el átomo de carbono al cual están enlazados, forma un radical de cicloalquilo que tiene de 5 a 12 átomos de carbono;
15. R_3 es hidrógeno o 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
20. o un radical de cicloalquilo que tiene 5 ó 6 átomos de carbono;
- R_4 es hidrógeno, un radical de hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o insustituido o substituido mediante halógeno, o interrumpido por uno o más átomos de oxígeno o de azufre, o R_4 tiene la estructura :
- 25.

Handwritten signature or initials.

417306

- 41 -

417306



5. donde

Y es hidrógeno o un radical de alquilo de cadena rectilínea o ramificada que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un radical de alqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono o un radical de aralquilo que tiene de 7 a 12 átomos de carbono;

10.

R_1 y R_2 tienen su significación previa;

X es -O-, -S- o $>NR_5$, donde R_5 tiene la misma significación que R_3 ; o

15.

R_4 y R_5 junto con el átomo de nitrógeno al cual están enlazados, forma un radical heterociclo que tiene de 4 a 10 átomos de carbono;

así como también las sales de los compuestos de los compuestos de la fórmula I, y, opcionalmente uno o varios aditivos funcionales para polímeros.

20.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque, en calidad de estabilizador, se selecciona preferentemente un compuesto de la fórmula I, según la reivindicación 1, en donde R_1 y R_2 son cada uno un radical de metilo.

25.

3.- Procedimiento, según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque, en calidad de estabilizador, se selecciona, asimismo, un compuesto de la fórmula I de la reivindicación 1, en donde R_3 y R_5 son cada uno, hidró-

Pg

417306

- 42 -

417306



geno o un radical de alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

- 4.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados por seleccionarse como estabilizador,
5. asimismo preferentemente un compuesto de la fórmula I de la reivindicación 1, en donde R_4 es hidrógeno, un radical de alquilo o de alqueno de cadena rectilínea o ramificada, monovalente, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un radical de cicloalquilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono,
10. radical de aralquilo que tiene de 7 a 12 átomos de carbono, un radical de arilo que tiene de 6 a 15 átomos de carbono, ó R_4 y R_5 , junto con el átomo de nitrógeno al cual están enlazados, forma un radical heterocíclico que tiene de 4 a 10 átomos de carbono y que contiene opcionalmente otro heteroátomo, y entre éstos mas especialmente, un compuesto de
15. la fórmula I, en donde el substituyente R_4 tiene por lo menos 5 átomos de carbono.

- 5.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 6, en la que el material orgánico es una poliolefina,
20. preferentemente un polietileno o polipropileno, o poliestireno de densidad baja o alta.

6.- Procedimiento para la preparación de composiciones orgánicas estabilizadas.

- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 42 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.
- 25.

Madrid, a 27 Julio 1973

p. a. JAIME ISERY
P. P.

MLA


Firmado: FELIPE PRIETO