

433.352

Int. Cl. C08F; C08K

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE MATERIA ESTABILIZADA FRENTE AL DETERIORO POR LUZ ULTRAVIOLETA", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a la estabilización de material orgánico que tiende normalmente a deteriorarse. En particular, el invento se refiere a la protección de polímeros sintéticos contra efectos degradantes perjudiciales, tales como la decoloración y el aquebradizamiento motivado por la exposición a la luz, especialmente la luz ultravioleta.

Sabido es que la radiación actínica, particularmente en la zona próxima a la ultravioleta tiene un efecto perjudicial tanto sobre el aspecto como sobre las propiedades de los polímeros orgánicos. Por ejemplo, los poliésteres normalmente

POOR
QUALITY

incolores o ligeramente coloreados se vuelven amarillos cuando se exponen a la luz solar, como sucede con los compuestos celulósicos como es el acetato de celulosa. El poliestireno se decolora y se quiebra, junto con pérdida de sus propiedades físicas deseables, cuando se expone a la luz actínica, mientras que las resinas vínicas, como el cloruro de polivinilo y el acetato de polivinilo se manchan y degradan. La velocidad de la oxidación por aire de las poliolefinas como el polietileno y el polipropileno se aceleran materialmente con la luz ultravioleta.

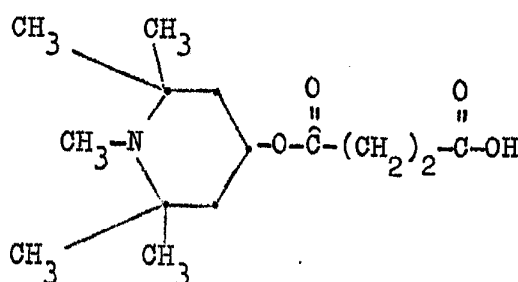
Se ha propuesto estabilizar materiales poliméricos contra el deterioro por luz ultravioleta mediante el empleo de diversos tipos de absorbentes de luz ultravioleta. Así pues, la patente estadounidense 3.004.896 describe para esta finalidad los derivados de 2(2-hidroxifenil)benzotriazol, mientras que la patente estadounidense nº 3.189.630 describe ciertas sales metálicas de ácidos hidroxibenzoicos que son útiles como estabilizadores actínicos en los polímeros sintéticos.

Por otra parte, en la patente estadounidense nº 3.120.540 se expone la reacción de los compuestos de 4-piperidino substituidos con anhídridos de ácido que tienen la fórmula



en la que n tiene un valor comprendido entre 1 y 4, para obtener bis(polimetil)-4-piperidinol-alcanoatos. En el ejemplo de esta patente se cita la probable formación de

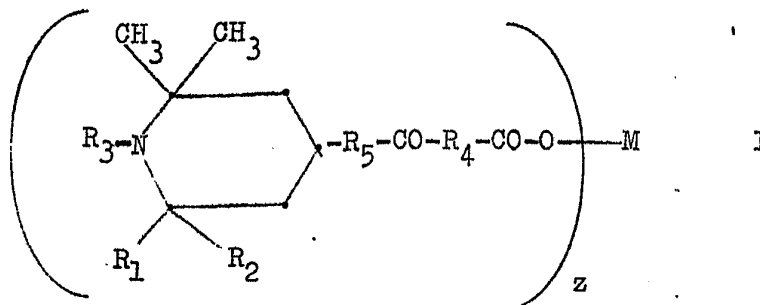
5.



10. como un intermediario en la síntesis de la sal bis(hidrogen-sulfato) de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)succinato.
15. Se dice que los compuestos de la patente estadounidense 3.120,540 poseen una destacada actividad farmacológica para reducir la presión sanguínea. Ahora se ha descubierto que ciertos semiésteres de ácido de piperidinas interrumpidas estabilizan los substratos orgánicos contra el efecto degradativo de la luz ultravioleta y que el grado de estabilización logrado es notablemente superior en el caso de semiésteres de ácido superiores que en el caso del semiéster de ácido succínico antes citado. Se ha descubierto también que ciertos heteroátomos que contienen semiésteres de piperidina y sales de semiésteres de piperidina son útiles como estabilizadores de materiales orgánicos.
- 20.

El presente invento se proyecta hacia una nueva clase de estabilizadores de UV, o sea, el compuesto de la fórmula I

25.

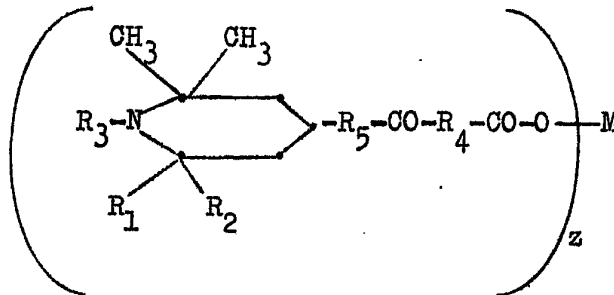


en la que

5. R_1 y R_2 representan, independientemente, alquilo de cadena lineal o ramificada con 1 a 6 átomos de carbono, o junto con el carbono al que están enlazados forman un anillo ciclopentílico o ciclohexílico que está insustituído o sustituido por un grupo metílico,
10. R_3 es hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, beta-metoxietilo, alquenilo con 3 o 4 átomos de carbono, propargilo, bencilo o bencilo sustituido por alquilo,
15. M es hidrógeno o un metal elegido del grupo constituido por bario, níquel, manganeso, calcio, zinc, sodio, cobalto, estaño, dialquil-estaño, litio, potasio, magnesio y aluminio, y
- z tiene un valor comprendido entre 1 y 4, siendo en valor de z igual a la valencia disponible de M,
20. R_5 es oxi o imino, y cuando M es hidrógeno y R_5 es oxi,
25. R_4 es alquileno de cadena lineal o ramificada con 5 a 10 átomos de carbono, o el grupo $(CH_2)_m Y(CH_2)_n$ en donde Y es oxígeno o azufre y m y n representan, independientemente, un número entero comprendido entre 1 y 3 y, en todos los demás casos,
- R_4 es alquileno de cadena lineal o ramificada con 1 a 10 átomos de carbono, fenileno o alquil-fenileno o el grupo $(CH_2)_m Y(CH_2)_n$ en donde Y es oxígeno o azufre y m y n representan, indepen-

dientemente, un número entero comprendido entre 1 y 3.

Además, el invento tiene por objeto polímeros estabilizados que contienen, como estabilizador, un compuesto de la fórmula I



10.

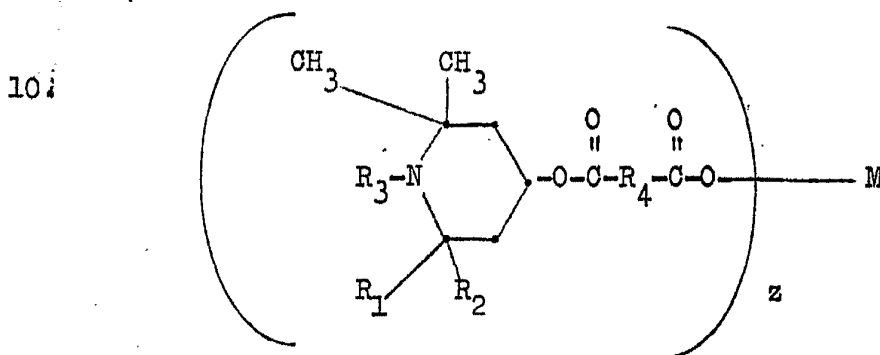
en la que

15. R_1 y R_2 representan, independientemente, alquilo de cadena lineal o ramificada con 1 a 6 átomos de carbono, o junto con el carbono al que están enlazados forman un anillo ciclopentílico o ciclohexílico, que están insustituido o substituido por un grupo metílico,
20. R_3 es hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, beta-metoxietilo, alquenoilo con 3 o 4 átomos de carbono, propargilo, bencilo o bencilo substituido por alquilo,
- M es hidrógeno o un metal elegido del grupo constituido por bario, níquel, manganeso, calcio, zinc, sodio, cobalto, estaño, dialquil-estaño, litio, potasio, magnesio y aluminio, y
25. z tiene un valor comprendido entre 1 y 4, siendo el valor de z igual al de la valencia disponible de M ,
- R_5 es oxi o imino, y

R_4 es alquileo de cadena lineal o ramificada con 1 a 10 átomos de carbono, fenileno o alquil-fenileno, o el grupo $(CH_2)_m Y(CH_2)_n$ en donde Y es oxígeno o azufre y m y n representan, independientemente, un número entero comprendido entre 1 y 3.

5.

El presente invento tiene por objeto, de preferencia, una nueva clase de estabilizadores frente a la luz ultravioleta que están constituidos por un compuesto de la fórmula



en la que

R_1 y R_2

representan, independientemente, alquilo de cadena lineal o ramificada con 1 a 6 átomos de carbono, o junto con el átomo de carbono al que están enlazados forman un anillo ciclo-pentílico o ciclohexílico que está insubstituido o substituido por un grupo metílico,

20.

R_3

es hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, beta-metoxietilo, alqueno con 3 o 4 átomos de carbono, propargilo, bencilo o bencilo substituido por alquilo,

25.

R_4

es alquileo de cadena lineal o ramificada con 5 a 10 átomos de carbono o el grupo $(CH_2)_m Y(CH_2)_n$, en donde Y es oxígeno o azufre y m y n representan, independientemente, un

número entero comprendido entre 1 y 3,

5. M es hidrógeno o un metal elegido del grupo constituido por bario, níquel, manganeso, calcio, zinc, sodio, cobalto, estaño, dialquil-estaño, litio, potasio, magnesio y aluminio, y z tiene un valor comprendido entre 1 y 4, siendo el valor de z el mismo que el de la valencia disponible de M.

10. Ejemplos de R_1 y R_2 son metilo, etilo, iso-propilo, n-butilo y n-hexilo. R_1 y R_2 son cada uno, de preferencia, un grupo metílico. Ejemplos representativos de R_1 y R_2 , como grupos cicloalquílicos son ciclohexilo, ciclopentilo, 2-metilo, 3-metilo y 4-metilciclohexilo, y 2-metilo y 3-metilciclopentilo. Los grupos cicloalquílicos preferidos son ciclohexilo y 2-metilciclohexilo. R_1 y R_2 son cada uno, mas preferentemente, un grupo metílico.

20. El substituyente de R_3 puede ser hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, de preferencia alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, prefiriéndose particularmente el metilo, beta-metoxietilo, alquenilo con 3 a 4 átomos de carbono, de preferencia alilo, propargilo, bencilo o bencilo substituido por alquilo. En particular se prefiere el hidrógeno y el metilo.

25. Ejemplos de R_3 son hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, n-hexilo, n-octilo, n-dodecilo, alquilo, alfa-metililo, propargilo, bencilo, alfa-metilbencilo, p-metilbencilo y alfa,p-dimetilbencilo.

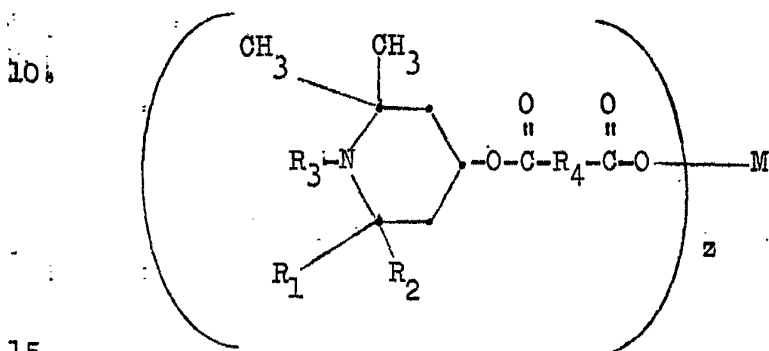
El radical alquilénico R_4 preferido es alquileno de cadena lineal con 5 a 10 átomos de carbono, especialmente 5 a 8, o el grupo $(CH_2)_m Y (CH_2)_n$ en donde Y es oxígeno o azu-

fre y m y n representan, independientemente, 1 o 2.

Entre los sustituyentes representados por M se prefiere el hidrógeno, níquel y manganeso. Se prefiere particularmente el hidrógeno y el níquel. Asimismo se prefiere el cobalto.

5.

El presente invento tiene por objeto también una nueva clase de estabilizadores frente a la luz ultravioleta constituidos por un compuesto de la fórmula



en la que

R_1 y R_2

representan, independientemente, alquilo de cadena lineal o ramificada con 1 a 6 átomos de carbono, o junto con el carbono al que están enlazados forman un anillo ciclopentílico o ciclohexílico, que está insustituido o sustituido por un grupo metílico,

20.

R_3

es hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, beta-metoxietilo, alquenilo con 3 o 4 átomos de carbono, propargilo, bencilo o bencilo sustituido por alquilo,

25.

R_4

es alquilenos de cadena lineal o ramificada con 1 a 4 átomos de carbono,

M

es un metal elegido del grupo constituido por bario, níquel, manganeso, calcio, zinc, hierro,

sodio, cobalto, estaño, dialquil-estaño, litio, potasio, magnesio y aluminio, y

z tiene un valor comprendido entre 1 y 4, siendo el valor de z igual al de la valencia disponible de M.

5.

Ejemplos de R_1 y R_2 son metilo, etilo, isopropilo, n-butilo y n-hexilo. R_1 y R_2 representan cada uno, de preferencia, un grupo metílico. Ejemplos representativos de R_1 y R_2 como grupos cicloalquílicos son ciclohexilo, ciclo-pentilo, 2-metil, 3-metil y 4-metilciclohexilo, y 2-metil y 3-metilciclopentilo. Los grupos de cicloalquilo preferidos son ciclohexilo y 2-metilciclohexilo. R_1 y R_2 representan, cada uno mas preferentemente, un grupo metílico.

10.

El sustituyente R_3 puede ser hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, de preferencia alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, prefiriéndose particularmente el metilo, beta-metoxietilo, alquenilo con 3 a 4 átomos de carbono, preferentemente alilo, propargilo, bencilo o bencilo sustituido por alquilo. En particular se prefiere el hidrógeno y el metilo.

20.

Ejemplos de R_3 son hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, n-hexilo, n-octilo, n-dodecilo, alquilo, alfa-metililo, propargilo, bencilo, alfa-metilbencilo, p-metilbencilo y alfa,p-dimetilbencilo.

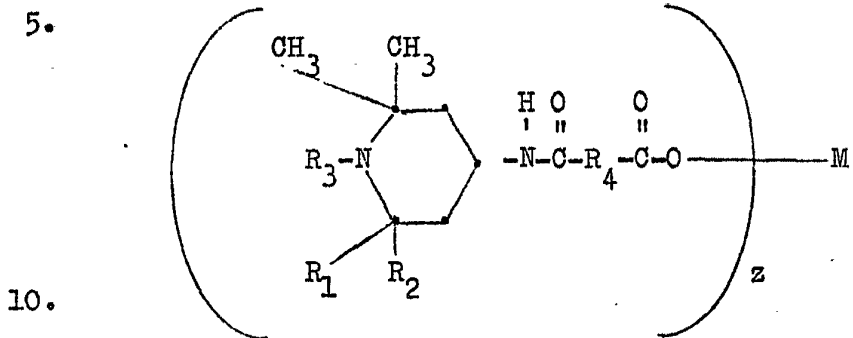
25.

El radical alquilénico R_4 preferido es alquileno de cadena lineal con 1 a 4 átomos de carbono.

Entre los sustituyentes representados por M, se prefiere el níquel y el manganeso. En particular se prefiere el níquel. Con igual preferencia se encuentra el co-

balto.

El presente invento tiene por objeto también una nueva clase de estabilizadores frente a la luz ultravioleta que está constituida por un compuesto de la fórmula



en la que

R_1 y R_2 representan, independientemente, alquilo inferior de cadena lineal o ramificada con 1 a 6 átomos de carbono, o junto con el carbono al que están enlazados forman un anillo ciclopentílico o ciclohexílico, que está insubstituido o substituido por un grupo metílico,

R_3 es hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, beta-metoxietil-alquencilo con 3 o 4 átomos de carbono, propargilo, bencilo o bencilo substituido por alquilo,

R_4 representa alquileno de cadena lineal o ramificada con 1 a 10 átomos de carbono, fenileno, fenileno substituido por uno o mas grupos alquílicos o el grupo $-(CH_2)_m Y (CH_2)_n-$, en donde Y es oxígeno o azufre y m y n representan, independientemente, un número entero comprendido entre 1 y 3,

- M es hidrógeno o un metal elegido del grupo constituido por bario, níquel, manganeso, calcio, zinc, sodio, cobalto, estaño, dialquil-estaño, litio, potasio, magnesio y aluminio y
5. z tiene un valor comprendido entre 1 y 4, siendo el valor de z igual al de la valencia disponible de M.

- Ejemplos de R_1 y R_2 son metilo, etilo, isopropilo, n-butilo o n-hexilo. R_1 y R_2 son cada uno, de preferencia, un grupo de metilo. Ejemplos de grupos cicloalquílicos, representados por R_1 y R_2 , son ciclohexilo, ciclopentilo, 2-metil-, 3-metil- y 4-metilciclohexilo y 2-metil- y 3-metilciclopentilo. Los grupos de cicloalquilo preferidos son ciclohexilo y 2-metilciclohexilo. Mas preferentemente, R_1 y R_2 son cada uno un grupo metílico.
- 10.
- 15.

- El sustituyente R_3 puede ser hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, de preferencia alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, prefiriéndose particularmente el metilo, beta-metoxietilo, alquenilo con 3 o 4 átomos de carbono, de preferencia alilo, propargilo, bencilo o bencilo substituido por alquilo. Se prefiere en particular el hidrógeno y el metilo.
- 20.

- Ejemplos de R_3 son hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, n-hexilo, n-octilo, n-dodecilo, alilo, alfa-metililo, propargilo, bencilo, alfa-metilbencilo, p-metilbencilo y alfa,p-dimetilbencilo.
- 25.

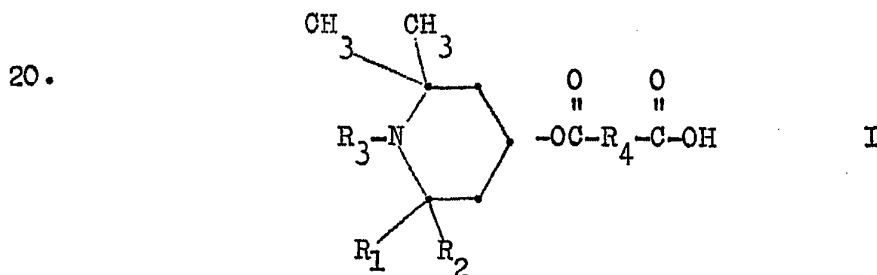
El radical alquilénico R_4 preferido es alquilenos de cadena lineal o ramificada con 1 a 10 átomos de carbono, especialmente 1 a 8, o el grupo $-(CH_2)_m Y (CH_2)_n-$,

Y es oxígeno o azufre y m y n representan, independientemente, 1 o 2, o mas preferentemente 1. Se prefiere en particular alquileo de cadena lineal con 1 a 8 átomos de carbono.

5. Entre los sustituyentes representados por M se prefiere hidrógeno, níquel y manganeso. En particular se prefiere el hidrógeno y el níquel.

10. Este invento se refiere también a composiciones de materia que se estabilizan contra el deterioro frente a la luz ultravioleta que comprenden un polímero orgánico sintético sujeto normalmente a deterioro por luz ultravioleta que contiene de alrededor de 0,005% al 5% en peso del polímero de los compuestos definidos y, de preferencia, de 0,01 al 2% en peso.

15. Por consiguiente, este invento se refiere también a composiciones que comprenden materiales orgánicos, los cuales están sujetos a degradación por luz ultravioleta, estabilizadas con compuestos que tienen la fórmula



25. en la que

R_1 y R_2 representan, independientemente, alquilo de cadena lineal o ramificada con 1 a 6 átomos de carbono, o junto con el carbono al que están enlazados forman un anillo ciclopentílico o

ciclohexílico, que está insustituido o sustituido por un grupo metílico,

5. R_3 es hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, beta-metoxietilo, alquenilo con 3 o 4 átomos de carbono, propargilo, bencilo o bencilo sustituido por alquilo y

R_4 es alquileno de cadena lineal o ramificada con 1 a 4 átomos de carbono.

- Ejemplos de R_1 y R_2 son metilo, etilo, isopropilo, n-butilo y n-hexilo. R_1 y R_2 son, cada uno, de preferencia, un grupo metílico. Ejemplos representativos de R_1 y R_2 como grupos cicloalquílicos son ciclohexilo, ciclopentilo, 2-metil-, 3-metil y 4-metilciclohexilo, y 2-metil, y 3-metilciclopentilo. Los grupos de cicloalquilo preferidos son ciclohexilo y 2-metilciclohexilo. Mas preferentemente R_1 y R_2 son cada uno un grupo metílico.
- 10.
- 15.

- El sustituyente R_3 puede ser hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, de preferencia alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, prefiriéndose en particular el metilo, beta-metoxietilo, alquenilo con 3 a 4 átomos de carbono, de preferencia alilo, propargilo, bencilo o bencilo sustituido por alquilo. Se prefieren en particular hidrógeno y metilo.
- 20.

- El sustituyente R_3 puede ser hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, de preferencia alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, prefiriéndose en particular el metilo, beta-metoxietilo, alquenilo con 3 a 4 átomos de carbono, preferentemente alilo, propargilo, bencilo o bencilo sustituido por alquilo. Se prefieren en particular el hi-
- 25.

drógeno y el metilo.

Ejemplos de R_3 son hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, n-hexilo, n-octilo, n-dodecilo, alquilo, alfa-metililo, propargilo, bencilo, alfa-

5. -metilbencilo, p-metilbencilo y alfa,p-dimetilbencilo.

El radical alquilénico R_4 preferido es alquileno de cadena lineal o ramificada con 1 a 4 átomos de carbono.

Los compuestos representados por la fórmula I, pueden utilizarse en combinación con otros estabilizadores, frente a la luz tales como 2(2-hidroxifenil)benzotriazolés, 2-hidroxibenzofenonas, complejos de níquel y benzoatos.

10.

Los compuestos de este invento son estabilizadores de material orgánico sujetos normalmente a deterioro térmico, oxidativo o por luz actínica. Los materiales que así se estabilizan incluyen sustancias poliméricas orgánico-sintéticas incluyendo homopolímeros, copolímeros y sus mezclas, tales como resinas de vinilo formadas a partir de la polimerización de haluros de vinilo con compuestos polimerizables insaturados, por ejemplo, ésteres vinílicos, ácidos alfa,beta-insaturados, ésteres alfa,beta-insaturados, cetonas alfa-

15.

-beta-insaturadas, aldehídos alfa,beta-insaturados y hidrocarburos insaturados tales como butadienos y estirenos; poli-alfa-olefinas tales como polietileno de elevada y baja densidad, polietileno reticulado, polipropileno, poli(4-metil-pentano-1 y similares, incluyendo copolímeros de alfa-

20.

25.

-olefinas; tales como copolímeros de etileno-propileno y similares; dienos tales como polibutadieno, poliisopreno y similares, incluyendo copolímeros con otros monómeros; poliuretanos tales como los preparados a partir de polioles y po-

- liisocianatos orgánicos, y poliamidas tales como polihexametilen-adipamida y policaprolactama; poliésteres tales como tereftalatos de polietileno; policarbonatos tales como los preparados a partir de bisfenol-A y fosgeno; poliacetales como poliacetal de polietilen-tereftalato; poliestireno, óxido de polietileno; poliacrílicos tales como poliacrilonitrilo; óxidos de polifenileno como los preparados a partir de 2,6-dimetilfenol y similares; y copolímeros como los de poliestireno conteniendo copolímeros de butadieno y estireno y los formados por la copolimerización de acrilonitrilo, butadieno y/o estireno.

- Otros materiales que pueden estabilizarse con los compuestos del presente invento incluyen aceite lubricante del tipo de éster alifático, por ejemplo, di(1,2-etilen)-azolato, tetracaproato de pentaeritritol y similares; aceites animales y vegetales, por ejemplo, aceite de linaza, grasa, sebo, manteca, aceite de cacahuete, aceite de hígado de bacalao, aceite de ricino, aceite de palma, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón y similares; materias hidrocarbúricas como gasolina, aceite mineral, fuel-oil, aceite secante, fluidos de corte, ceras, resinas y similares, sales de ácidos grasos tales como jabones y similares; y alquilen-glicoles, por ejemplo, beta-metoxietilenglicol, metoxitrietilenglicol, trietilenglicol, octaetilenglicol, dibutilenglicol, dipropilenglicol y similares.

Los compuestos de este invento son particularmente útiles como estabilizadores frente a la luz UV, especialmente para la protección de poliolefinas, por ejemplo, polietileno, polipropileno, poli(buten-1), poli(penteno-1),

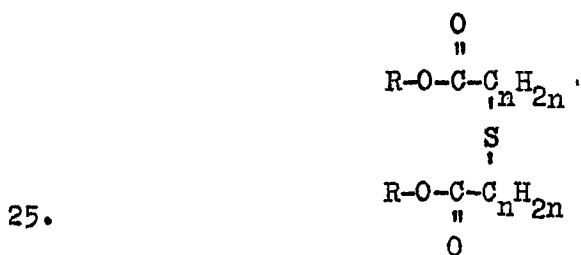
poli(3-metilbuteno-1), poli(4-metilpenteno-1), diversos copolímeros de etilen-propileno y similares.

- En general, los estabilizadores de este invento se utilizan de alrededor de 0,01 a alrededor de 5% en peso con respecto a la composición estabilizada, si bien esta proporción variará según sea el substrato particular y la aplicación. Una gama ventajosa está comprendida entre alrededor de 0,05 y alrededor de 2% y especialmente de 0,1 a alrededor de 1%.
5. Para la adición a substratos poliméricos, los estabilizadores pueden combinarse antes de la polimerización o después de la polimerización, durante las operaciones de elaboración usuales, por ejemplo, mediante molturación en caliente, extruyéndose luego la composición, comprimiéndose, moldeándose por soplado o similares para formar películas, fibras, filamentos, esferas huecas y similares. Las propiedades estabilizadoras frente al calor de estos compuestos pueden estabilizar ventajosamente el polímero contra la degradación durante esta elaboración a la elevada temperatura que generalmente se encuentra. Los estabilizadores pueden disolverse también en disolventes apropiados y pulverizarse sobre la superficie de películas, tejidos, filamentos o similares para proporcionar una estabilización efectiva. Cuando el polímero se prepara a partir de un monómero líquido, como es el caso del estireno, el estabilizador puede dispersarse o disolverse en el monómero antes de la polimerización o el curado.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Estos compuestos pueden utilizarse también en combinación con otros aditivos tales como antioxidantes, éste-

- res conteniendo azufre tales como distearil-beta-tiodipropionato (DSTDP), dilauril-beta-tiodipropionato (DLTDP) en una cantidad comprendida entre 0.01 y 2% en peso con respecto al material orgánico y similares, sustancias para rebajar la fluidez crítica, inhibidores del óxido y la corrosión, agentes dispersantes, desmulsificantes, agentes antiespumantes, rellenos tales como fibra de vidrio u otras fibras, negro de humo, aceleradores y otros productos químicos utilizados en la fabricación de cauchos, plastificantes, estabilizadores del color, di- y tri-alquil- y -alquilfenil-fosfitos, estabilizadores frente el calor, estabilizadores frente a la luz ultravioleta, antiozonantes, colorantes, pigmentos, agentes quelantes metálicos, colorantes y similares. Con frecuencia estas combinaciones, particularmente los ésteres que contienen azufre, los fosfitos y/o los estabilizadores frente a la luz ultravioleta proporcionan resultados superiores en ciertas aplicaciones a los que se esperan de las propiedades de los componentes individuales.

La fórmula que sigue representa co-estabilizadores que, en ciertos casos, son muy útiles en combinación con los estabilizadores de este invento:



en la que

R es un grupo alquílico con 6 a 24 átomos de carbono y

n es un número entero comprendido entre 1 y 6.

- Los compuestos especialmente útiles de este tipo son dilauril-beta-tiodipropionato y distearil-beta-tiodipropionato. Los co-estabilizadores antes expuestos se utilizan
5. en una cantidad comprendida entre 0,01 y 2% en peso con respecto al material orgánico y, de preferencia entre 0,1 y 1%.

- Si bien los compuestos de este invento pueden resultar también efectivos, en cierto grado, como estabilizadores térmicos, cuando la elaboración del polímero se lleva
10. a cabo a temperaturas elevadas es ventajoso incorporar antioxidantes adicionales.

- En la mayoría de aplicaciones es deseable incorporar a la composición de resina antioxidantes térmicos suficientes para proteger el plástico contra la degradación térmica y oxidativa. La cantidad de antioxidante requerida será
15. comparable con la del estabilizador actínico, o sea, entre alrededor de 0,005% y 5% y, de preferencia, de 0,01% a 2% en peso. Ejemplos representativos de estos antioxidantes son ésteres de fosfito, tales como trifenilfosfito y dibutilfosfito y alquil-arilfosfitos tales como dibutilfenilfosfito y
20. similares.

- Los mejores resultados se obtienen con la clase preferida de antioxidantes, térmicos, los fenoles interrumpidos. Estos compuestos han demostrado proporcionar la mejor estabilización térmica con la mínima decoloración en las composiciones del invento. Entre estos antioxidantes fenólicos se
25. incluyen los siguientes:

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

- 2,6-di-t-butilfenol,
2,2'-metilen-bis(6-tercibutil-4-metilfenol),
2,6-di-tercibutilhidroquinona,
octadecil-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil-
tio)acetato,
5. 1,1,3-tris(3-tercibutil-6-metil-4-hidroxi-fenil)-
-butano,
1,4-bis(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil)-2,3-
5,6-tetrametilbenceno,
2,4-bis-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenoxi)-
6-(n-octiltio)-1,3,5-triacina,
10. 2,4-bis-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-
-6-(n-octiltioetil-tio)-1,3,5-triacina,
2,4-bis-(n-octiltio)-6-(3,5-di-tercibutil-4-
-hidroxi-anilino)-1,3,5-triacina,
15. 2,4,6-tris-(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-
-1,3,5-triacina,
n-octadecil-beta-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-
fenil)propionato,
20. n-octadecil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-benzoato,
2-(n-octiltio)etil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-
benzoato,
estearamido-N,N-bis-[etilen-3-(3,5-di-tercibutil-
-4-hidroxi-fenil)propionato],
25. 1,2-propilenglicol-bis-[3-(3,5-di-tercibutil-
-4-hidroxi-fenil)propionato],
pentaeritritol-tetrakis-[3-(3,5-di-t-butil-
-4-hidroxi-fenil)propionato],
dioctadecil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencil-

fosfonato,

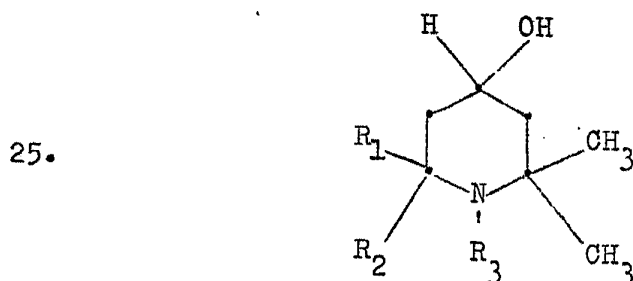
di-n-octadecil-1-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-fenil)-etanfosfonato.

5. Los estabilizadores de hidrocarburos fenólicos antes citados son conocidos y pueden encontrarse en el comercio.

10. La citación de los antioxidantes referidos tiene la única finalidad de ilustración y es importante destacar que puede utilizarse cualquier otro antioxidante con resultados mejorados similares. Los antioxidantes antes expuestos y otros antioxidantes afines que se citan aquí como referencia se describen con mayor detalle en las patentes siguientes:

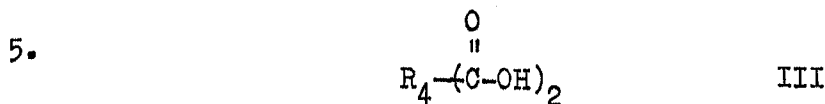
15. Patente holandesa 67/1119, expedida el 19 de febrero de 1968; patente holandesa 68/03498 expedida el 18 de septiembre de 1968; patentes estadounidenses nº 3.255.191, 3.330.859, 3.644.482; 3.281.505, 3.531.483, 3.285.855; 3.364.250, 3.368.997, 3.357.944 y 3.758.549.

20. Los compuestos de este invento pueden prepararse haciendo reaccionar un piperidinol de la fórmula



en la que

R_1 , R_2 y R_3 tienen el significado antes indicado, a través de un procedimiento usual de esterificación, con un diácido de la fórmula



en la que

R_4 tienen el significado antes indicado, o bien, convenientemente, con un anhídrido de ácido respectivo tal como anhídrido succínico y anhídrido glutárico. En el procedimiento para hacer reaccionar un ácido de la fórmula III con un compuesto de la fórmula II el catalizador de esterificación es de preferencia un catalizador neutro, por ejemplo un titanato de tetraalquilo.

15. Los ácidos y anhídridos de ácido que se hacen reaccionar con los compuestos de la fórmula II pueden prepararse todos ellos siguiendo métodos bien conocidos en el arte.

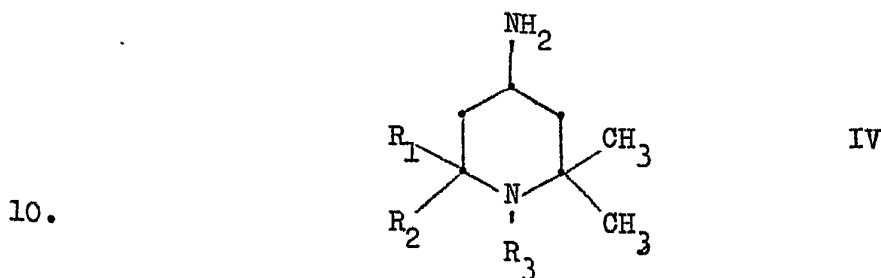
Los compuestos de la fórmula II pueden prepararse según los procedimientos expuestos en la DT-OS 2.352.658.

20. Las sales metálicas del presente invento pueden prepararse tratando los ácidos piperidín-carboxílicos interrumpidos de la fórmula I con una forma reactiva del metal o complejo metálico, por ejemplo, hidróxido sódico o similares. Alternativamente, y de preferencia en el caso de complejos metálicos y metales que no sean metales alcalinos, se utiliza una doble descomposición. Así pues, por ejemplo, se trata una sal sódica del presente invento con cloruro de níquel. En una forma similar, el empleo de otros haluros tales como dicloruro de manganeso, cloruro de bario y similares dá

25.

por resultado la formación del derivado metálico correspondiente.

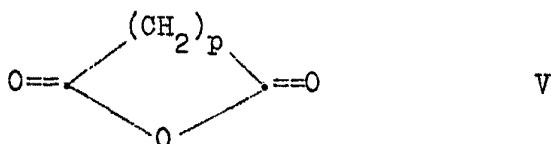
Los compuestos de la fórmula I en donde M es hidrógeno y R₅ es imino pueden prepararse haciendo reaccionar un
5. compuesto de la fórmula



en la que

R₁, R₂ y R₃ tienen el significado antes indicado,
con (a) un anhídrido cíclico de la fórmula

15.

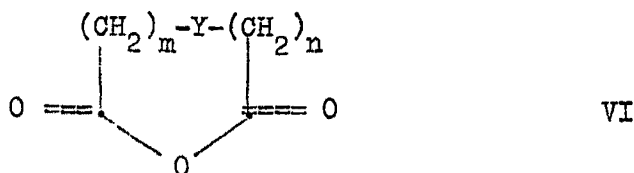


en la que

20.

p es 1, 2 o 3,
o bien (b) un anhídrido cíclico de la fórmula

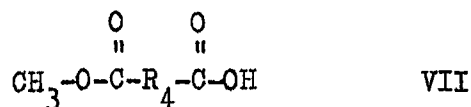
25.



en la que

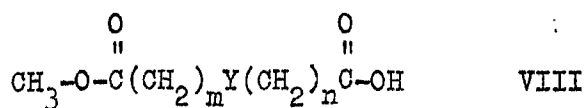
Y tiene el significado antes indicado,
o bien (c) un semiéster metálico de un diácido de la fór-

mula siguiente



en la que

5. R_4 tiene el significado antes indicado, o bien (d) un semiéster metílico de un diácido de la fórmula siguiente



10.

en la que

m , n e Y tienen el significado antes indicado,

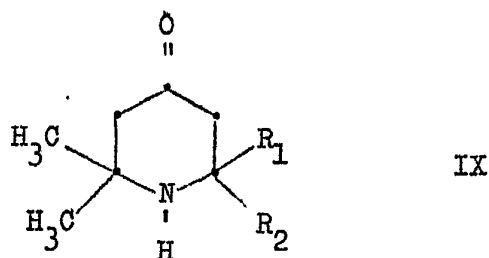
Ejemplos de anhídridos cíclicos, como los antes expuestos, son anhídridos succínico, glutárico, y glicólico.

15.

Ejemplos de semiésteres de diácidos alifáticos son O-mono-metil-adipato, O-mono-metil-malonato, O-mono-metil-sebacato y O-mono-metil-tio-dipropionato.

Los compuestos substituidos por R_3 de la fórmula IV pueden prepararse mediante alquilación del compuesto de la fórmula

20.



25.

en la que

R_1 y R_2 tienen el significado antes indicado, con un agente de alquilación R_3X según el procedimiento de Lutz, Lazarus y Meltzer, J. Org. Chem. 27 1695 (1962) y me-

diante subsiguiente tratamiento del grupo cetónico con clorhidrato de hidroxilamina para producir la oxima, que se reduce luego a la amina correspondiente con hidruro de litio-aluminio según el procedimiento expuesto en la referencia antes indicada. X en R_3X es, por ejemplo, halógeno.

5. El compuesto de la fórmula IV, en donde R_1 y R_2 son grupos de alquilo y R_3 es hidrógeno, son compuestos conocidos que pueden prepararse según procedimientos conocidos. Los compuestos de la fórmula IV, en donde R_1 y R_2 forman grupos cicloalquílicos y R_3 es hidrógeno pueden prepararse según procedimientos conocidos, tales como los expuestos en J. Synthetic Chem. Japan 29 1971 y referencias contenidas en esta publicación.
- 10.

15. Los ejemplos que siguen, los cuales se ofrecen con fines ilustrativos y no limitativos, sirven para ampliar la naturaleza del presente invento.

EJEMPLO 1.

O-mono(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ol)succinato

20. A. Un matraz de 1 litro de capacidad y 3 cuellos, equipado con agitador, termómetro, condensador con separador de agua y tubo de secado y entrada de nitrógeno, se cargó con 18,93 g (0,1 mol) de monohidrato de 1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ol y 50 cc de xileno. Se calentó la mezcla reaccional hasta reflujo bajo nitrógeno con agitación y se recogió el agua de la hidratación en el separador de agua. Luego se enfrió la mezcla reaccional a la temperatura del ambiente y se adicionaron 10,0 g (0,1 mol) de anhídrido succínico. Se calentó la mezcla reaccional bajo reflujo durante 6 horas y se dejó reposar durante una noche. Se adicionó
- 25.

500 cc de hexano a la mezcla reaccional y se recogió el precipitado mediante succión, se lavó con hexano y se secó bajo vacío. La recristalización del sólido en acetonitrilo dió 21,0 g del material deseado en forma de cristales incoloros, punto de fusión 163^o-165^oC.

B. Siguiendo el procedimiento A) anterior y substituyendo el anhídrido succínico por una cantidad equivalente de anhídrido glutárico se obtiene o-mono(1,2,2,6,6-pentametil-piperidin-4-ol)glutarato.

10. C. Siguiendo el procedimiento anterior (A) y substituyendo el 1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ol por una cantidad equivalente de los reactivos siguientes:

(a) 1-n-dodecil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol,

(b) 1-bencil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol,

15. (c) 1-alil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol,

se obtiene, respectivamente,

(a) O-mono(1-n-dodecil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol)succinato

(b) O-mono(1-bencil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol)succinato

20. (c) O-mono(1-alil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol)succinato.

EJEMPLO 2.

O-mono(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol)succinato

25. Un matraz de 1 litro de capacidad y 3 cuellos, equipado con agitador, condensador, entrada de nitrógeno, termómetro y tubo de secado, se cargó con 47,2 g (0,3 moles) de 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol, 30 g (0,3 moles) de anhídrido succínico y 500 cc de benceno. Se calentó la mezcla

- reaccional bajo reflujo durante 4 horas, en cuyo tiempo se acumuló en el matraz un precipitado incoloro. Se enfrió la mezcla reaccional y se recogieron los sólidos precipitados por succión y se trituraron con 2 x 1500 cc de etanol caliente. Se secaron los sólidos calientes a 60° en un horno de vacío, lo que dió alrededor de 65 g del material deseado en forma de un polvo incoloro, punto de fusión 263-265°C.

EJEMPLO 3.

O-mono-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol)adipato

10. Un matraz de 2 litros de capacidad y 3 cuellos, equipado con agitador, termómetro, colector de agua (Dean-Stark), condensador, tubo de secado y admisión de nitrógeno, se cargó con 1 litro de xileno seco, 50,4 g (0,32 moles) de 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol, 58,5 g (0,40 moles) de ácido adípico y 9,6 cc de tetraisopropilato de titanio. Se calentó la mezcla reaccional bajo reflujo durante un tiempo total de 28 horas, durante cuyo tiempo se recogió en el colector Dean-Stark la cantidad teórica de agua y se formó un precipitado. Se recogió la mezcla reaccional a la temperatura del ambiente, se filtró y se lavaron a fondo los sólidos recogidos con xileno e isopropanol y se sacaron. Los sólidos recogidos se recristalizaron en diversas porciones con etanol 2B, lo que dió, después de succión, filtración, secado y combinación, alrededor de 75 g de cristales blancos, punto de fusión 218-221°C del material deseado.

EJEMPLO 4.

O-mono-(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)sebacato

- A. Un matraz de 3 litros de capacidad y 3 cuellos, equipado con agitador, termómetro, condensador con separador

de agua y tubo de secado, y tubo de admisión de nitrógeno, se cargó con una mezcla de 161,6 g (0,8 moles) de ácido sebáico, 50,4 g (0,32 moles) de 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol y 2000 cc de xileno. Se adicionó a la mezcla 9,6 cc (0,032 moles) de tetraisopropil-titanato. Se calentó la mezcla reaccional bajo reflujo con agitación y se recogieron 6,0 cc de agua durante un período de 30 horas. Se enfrió la mezcla reaccional y se separó el xileno por decantación. La re cristalización del residuo en dimetilformamida caliente y luego en isopropanol dió 26,9 g de cristales blancos, punto de fusión 174^o-178^oC del material deseado.

B. Siguiendo el procedimiento anterior (A) y substituyendo el ácido sebáico por una cantidad equivalente de:

- (a) ácido pimélico,
- (b) ácido tetrametil-succínico,
- (c) ácido azelaíco,
- (d) ácido tiodipropiónico,
- (e) ácido subérico,
- (f) ácido tiodiglicólico

se obtuvieron, respectivamente, los compuestos siguientes:

- (a) O-mono(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)pi-melato,
- (b) O-mono(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)-tetrametil-succinato,
- (c) O-mono(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)azelato,
- (d) O-mono(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)tiodipropionato,
- (e) O-mono(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-

-4-ol)suberato,

(f) O-mono(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)diglicolato.

5. C. Siguiendo esencialmente el procedimiento anterior (A) y substituyendo los reactivos por cantidades apropiadas de los reactivos siguientes

(a) 1-n-dodecil-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol y ácido sebáico

10. (b) 1-bencil-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol y ácido azeláico,

(c) 1-alil-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol y ácido subérico,

se obtienen, respectivamente, los compuestos siguientes:

15. (a) O-mono(1-n-dodecil-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)sebacato,

(b) O-mono(1-bencil-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)azelato,

(c) O-mono(1-alil-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)suberato.

20. EJEMPLO 5.

O-mono(1,2,2,6,6-pentametil-piperidin-4-ol)diglicolato

25. Un matraz de 1 litro de capacidad y 3 cuellos, equipado con agitador, termómetro, condensador con separador de agua y tubo de secado, y admisión de nitrógeno, se cargó con 18,93 g (0,10 moles) de 1,2,2,6,6-pentametil-piperidin-4-ol-monohidrato y 500 cc de xileno. Se calentó la mezcla reaccional bajo reflujo con agitación hasta que se recogió en el separador de agua 1,8 cc de agua. Se enfrió la mezcla reaccional a 40°C y se adicionaron 11,6 g (0,10 moles) de

- anhídrido diglicólico. La mezcla reaccional se calentó lentamente hasta reflujo. El anhídrido entró en disolución y luego se apreció un precipitado. Se calentó la mezcla reaccional bajo reflujo durante 4 horas y se dejó enfriar durante una noche. Se recogieron mediante succión los sólidos precipitados, se lavaron con hexano y se secaron en el aire. El producto se recrystalizó en etanol-isopropanol y se secó bajo vacío a 60°C sobre P₂O₅, lo que dió 14,7 g de cristales incoloros, punto de fusión 194-198°C, del material deseado.
- 5.
10. EJEMPLO 6.
bis[O-mono(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)sebacato]
de níquel
15. A. Un matraz de 2 litros de capacidad y 3 cuellos, equipado con termómetro, embudo de goteo, agitador y admisión de nitrógeno, se cargó con 20,49 g (0,06 moles) de O-mono(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol)-sebacato y 1200 cc de metanol absoluto. Se adicionó a la mezcla a través de una pipeta 60 cc de KOH 1N en metanol. Luego se adicionó a la solución límpida una solución de 7,13 g (0,03 moles) de NiCl₂
20. 6H₂O en 120 cc de metanol absoluto durante un período de 10 minutos. Se agitó la mezcla reaccional a la temperatura del ambiente durante 1 hora y a 50°C durante 1 hora. Luego se evaporó la solución metanólica de color verde bajo presión reducida y se adicionaron 1200 cc de isopropanol. Se calentó la solución isopropanólica a 50°C durante una hora y se dejó reposar durante una noche. Se filtró la solución isopropanólica mediante succión y se evaporó el filtrado bajo presión reducida. Se trató el residuo con 850 cc de benceno, se filtró con succión, se evaporó la solución bencénica bajo
- 25.

presión reducida y se secó a 70°C bajo vacío, lo que dió 18,5 g de un sólido vítreo de color verde claro del material deseado.

- B. Siguiendo el procedimiento anterior (A) y substituyendo el o-mono(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol)sebacato por una cantidad equivalente de:
5. (a) O-mono(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)pimelato,
 - (b) O-mono(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)tetrametil-succinato,
 10. (c) O-mono(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)tiodiglicolato,
 - (d) O-mono(1-n-dodecil-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)sebacato,
 15. (e) O-mono(1-bencil-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)azelato,
 - (f) O-mono(1-alil-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)suberato,
- se obtienen, respectivamente, los compuestos siguientes:
20. (a) complejo de níquel de O-mono(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)pimelato,
 - (b) complejo de níquel de O-mono(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)tetrametil-succinato,
 - (c) complejo de níquel de O-mono(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)tiodiglicolato,
 25. (d) complejo de níquel de O-mono(1-n-dodecil-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)sebacato,
 - (e) complejo de níquel de O-mono(1-bencil-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)azelato,
 - (f) complejo de níquel de O-mono(1-alil-2,2,6,6-

-tetrametil-piperidin-4-ol)suberato.

EJEMPLO 7.

5. Siguiendo esencialmente el procedimiento del ejemplo 6 (A) y substituyendo el cloruro de níquel por los complejos metálicos siguientes:

- (a) cloruro de manganeso,
- (b) cloruro de zinc,
- (c) cloruro férrico,
- (d) cloruro de cobalto(so)

10. se obtienen respectivamente:

(a) complejo de manganeso de bis[0-mono(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol)sebacato]

(b) complejo de zinc de bis[0-mono(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol)sebacato]

15. (c) complejo de hierro de bis[0-mono(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol)sebacato],

(d) complejos de cobalto de bis[0-mono(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol)sebacato].

EJEMPLO 8.

20. Bis[0-mono(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ol)diglicolato]
de Ni (II)

25. Un matraz de 100 cc de capacidad y l cuello equipado con agitador magnético y cabeza de destilación, se cargó con 2,87 g (0,01 mol) de 0-mono(1,2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol)diglicolato, 1,26 g (0,005 mol) de tetrahidrato de acetato de níquel y 50 cc de agua. La mezcla reaccional se calentó lentamente hasta la temperatura de destilación. Se ensayó el destilado recogido mediante titulación con KOH 0,1 N con fenoftaleina como indicador. Se prosiguió la destilación

hasta que se recogió el 98% de la cantidad teórica de ácido acético.

5. Luego se evaporó la mezcla reaccional bajo vacío, se disolvió el residuo en metanol, se filtró y se evaporó el filtrado bajo presión reducida. El residuo pulverulento de color verde, punto de fusión 210° (d) pesó 3,28 g y probó ser el material deseado.

EJEMPLO 9.

10. Bis-(O-mono-[1,2,2,6,6-pentametil-piperidin-4-ol]succinato) de níquel
- A. Un matraz de 1 litro de capacidad y 3 cuellos, equipado con agitador, termómetro, condensador, embudo de goteo y admisión de nitrógeno, se cargó con 5,4 g (10,02 moles) de o-mono(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ol)succinato, y
15. 200 cc de metanol absoluto. A la mezcla agitada se adicionó a través de una pipeta volumétrica 20,0 cc de KOH 1,0 N en metanol. Se instiló en la solución agitada, durante un período de 10 minutos, una solución de 2,37 g (0,01 mol) de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 50 cc de metanol absoluto. Se enjuagó el embudo de goteo con otros 50 cc de metanol absoluto y se calentó la mezcla reaccional a 50° durante un período de 2 horas. Luego se enfrió la mezcla reaccional de color verde y se evaporó hasta sequedad bajo presión reducida. Se trató el residuo con 20 cc de isopropanol y se calentó la mezcla
25. durante 2 horas a 50°C . La mezcla reaccional, después de enfriarse a la temperatura del ambiente, se filtró con succión, se lavaron los sólidos con isopropanol y se evaporó el filtrado hasta sequedad bajo presión reducida. Se recogió el residuo en benceno, se filtró la solución con succión y se

evaporó el filtrado bencénico bajo presión reducida. Se secó el residuo a 70° bajo vacío y se obtuvo el material deseado en forma de un cristal verde.

- B. Siguiendo el procedimiento (A) anterior y substituyendo el O-mono(1,2,2,6,6-pentametil-piperidin-4-ol)succinato por una cantidad equivalente de:
- 5. (a) O-mono(1-n-dodecil-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)succinato,
 - (b) O-mono(1-bencil-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)succinato,
 - 10. (c) O-mono(1-alil-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)succinato,
- se obtiene, respectivamente, los compuestos siguientes:
- 15. (a) bis(O-mono[1-n-dodecil-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol]succinato) de níquel II,
 - (b) bis(O-mono[1-bencil-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol]succinato) de níquel II,
 - (c) bis(O-mono[1-alil-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol]succinato) de níquel II.

20. EJEMPLO 10.

Bis(O-mono[2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol]succinato)
de níquel II

- A. Un matraz de 500 cc y l cuello, equipado con agitador magnético, termómetro y embudo de goteo, se cargó con 2,85 g (0,01 mol) de o-mono(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol)succinato y 100 cc de metanol absoluto. A la mezcla agitada se adicionó, a través de una pipeta volumétrica, 100 cc de KOH 0,1 N en metanol. Luego se instiló en la solución agitada, durante un período de 10 minutos, una solu-
- 25.

ción de 1,188 g (0,005 moles) de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 20 cc de metanol absoluto. Se utilizaron otros 20 cc de metanol para enjuagar el embudo de goteo. Se calentó la mezcla reaccional a 50° durante dos horas, se enfrió a la temperatura del ambiente y se evaporó hasta unos 100 cc bajo presión reducida. Se adicionaron 100 cc de etanol absoluto a la solución metanólica. Se dejó reposar la solución durante una noche después de lo cual se formó un precipitado blanco que se recogió por succión, se lavó con etanol y se redujo el filtrado hasta una mitad del volumen bajo presión reducida. Se repitieron otra vez las operaciones anteriores (adición de etanol, reposo, filtración y evaporación). Luego se substituyó el isopropanol por etanol y se repitieron las operaciones dos veces más. Se evaporó el filtrado hasta sequedad y se disolvió en benceno el residuo cristalino verde, se filtró la solución bencénica con succión y se evaporó el filtrado bajo presión reducida. Se secó el residuo bajo vacío a 70°C , lo que dió la sal de níquel deseada en forma de un sólido cristalino de color verde.

20. B. Siguiendo el procedimiento (A) anterior y substituyendo el O-mono(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol)succinato por una cantidad equivalente de O-mono(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)succinato se obtuvo bis(O-mono[2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol]adipato) de níquel II.

25. EJEMPLO 11.

Siguiendo esencialmente el procedimiento del ejemplo 9 (A) y substituyendo el cloruro de níquel por los complejos metálicos siguientes:

(a) cloruro de manganeso

- (b) cloruro de zinc
- (c) cloruro férrico
- (d) cloruro de cobalto(so)

se obtienen, respectivamente:

- 5. (a) complejo de manganeso de O-mono(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ol)succinato,
- (b) complejo de zinc de O-mono(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ol)succinato,
- (c) complejo de hierro de O-mono(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ol)succinato,
- 10. (d) complejo de cobalto de O-mono(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ol)succinato.

EJEMPLO 12.

Acido de N-(2,2,6,6-tetrametilpiperidilo-4)succinámico

- 15. A. Un matraz de 1 litro de capacidad y 3 cuellos, equipado con agitador, termómetro, y condensador provisto de separador de agua y admisión de nitrógeno, se cargó con 15,95 g (0,1 mol) de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina y 500 cc de xileno. Se calentó la mezcla hasta reflujo y con el separador de agua se separó una pequeña cantidad de agua
- 20. de la mezcla reaccional. Se enfrió la mezcla reaccional a 40°C y se adicionaron 10,0 g (0,10 moles) de anhídrido succínico. Se calentó la mezcla reaccional hasta reflujo, en cuyo punto comenzó la aparición de un precipitado. Se prosiguió durante
- 25. 6 horas el calentamiento en reflujo y luego se dejó enfriar la mezcla reaccional. Se recogieron mediante succión los sólidos precipitados y la recristalización en acetona-agua y secado bajo vacío a 100°C dió el material deseado.

B. Siguiendo esencialmente el procedimiento (A) an-

terior y substituyendo el anhídrido succínico por una cantidad equivalente de

5. (a) anhídrido glutárico,
(b) anhídrido gliocólico,
(c) anhídrido tetrametilsuccínico

se obtuvieron, respectivamente, los compuestos siguientes:

10. (a) ácido N-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil-4)glutarámico,
(b) ácido N-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil-4)gliocólico,
(c) ácido N-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil-4)succínico.

15. C. Siguiendo esencialmente el procedimiento (A) y substituyendo la 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina por una cantidad equivalente de

- (a) 4-amino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina,
(b) 4-amino-1-n-dodecil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,
(c) 4-amino-1-bencil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,

20. se obtuvieron, respectivamente, los compuestos siguientes:

25. (a) ácido N-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil-4)succínico,
(b) ácido N-(1-dodecil-2,2,6,6-tetrametil-4)succínico,
(c) ácido N-(1-bencil-2,2,6,6-tetrametil-4)succínico.

EJEMPLO 13.

Acido N-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil-4)sebacámico

5. A. Un matraz de 250 cc de capacidad y 3 cuellos, equipado con agitador, termómetro, y separador Dean-Stark provisto con un condensador de hielo seco, se cargó con 15,95 g (0,1 mol) de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina y 21,63 g (0,1 mol) de O-metil-sebacato. Se calentó la mezcla reaccional, con agitación y bajo nitrógeno a 180-200°C, hasta que se obtuvo el metanol en el separador Dean-Stark y el condensador de hielo seco. Luego se calentó la mezcla reaccional bajo vacío a esta temperatura para eliminar los últimos vestigios de metanol. Luego se enfrió la mezcla reaccional y se recristalizó el residuo en etanol-agua, lo que dió el producto deseado en forma de cristales incoloros.

15. B. En el experimento anterior A, substituyendo el O-metil-sebacato por una cantidad equivalente de semiéster de ácido O-metil-adípico se obtiene ácido N-(2,2,6,6-tetrametil-piperidil-4)adipámico.

20. C. En el experimento A anterior, substituyendo la 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina por una cantidad equivalente de 4-amino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina, se obtiene el ácido N-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil-4)-sebacámico.

EJEMPLO 14.

Bis[N-(2,2,6,6-tetrametil-piperidil-4)succinamato] de níquel II

25. A. Un matraz de 1 litro de capacidad y 3 cuellos, equipado con embudo de goteo, agitador magnético y admisión de nitrógeno, se cargó con 5,13 g (0,02 moles) de ácido N-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil-4)succinámico en 250 cc de metanol seco. A la solución agitada se adicionó, a través de una pipeta, 20 cc de KOH metanólico 1N. Se agitó la solución

- hasta que resultó limpida y luego se adicionó, durante un período de 10 minutos, una solución de 2,38 g (0,01 mol) de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 50 cc de metanol. Al término de la adición se calentó lentamente la mezcla reaccional hasta 60° y se agitó durante
5. dos horas. Luego se enfrió la mezcla reaccional hasta la temperatura del ambiente y se redujo, bajo vacío, hasta la mitad del volumen original. Luego se adicionó a la solución metanólica 150 cc de isopropanol y se calentó la mezcla reaccional a 60°C durante dos horas y se dejó enfriar hasta la
10. temperatura del ambiente. Las sales depositadas con el reposo se filtraron con succión y se redujo el filtrado hasta una mitad del volumen bajo vacío. Al filtrado reducido se adicionaron de nuevo 150 cc de isopropanol y se repitió el procedimiento de calentamiento y filtración. Se evaporó el filtrado hasta sequedad bajo vacío y luego se recogió en etanol absoluto, se calentó a 65°C durante dos horas, se enfrió y se filtró, y el filtrado se evaporó bajo presión reducida. El residuo, un polvo cristalino de color verde y punto de fusión $240\text{--}250^\circ\text{C}$ (d) probó ser el compuesto deseado mediante análisis del contenido de níquel.
- 15.
20. B. Siguiendo esencialmente el procedimiento (A) y substituyendo el ácido N-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil-4)-succinámico por una cantidad equivalente de
- (a) ácido N-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil-4)glutarámico,
25. (b) ácido N-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil-4)-succinámico,
- (c) ácido N-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil-4)sebácico,

se obtuvieron, respectivamente, los compuestos de Ni siguientes:

- (a) bis[N-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil-4)glutamato] de níquel II;
- 5. (b) bis[N-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil-4)succinamato] de níquel II,
- (c) bis[N-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil-4)sebacamato] de níquel II.

EJEMPLO 15.

10. Siguiendo esencialmente el procedimiento del ejemplo 14(A) y substituyendo el cloruro de níquel por los complejos metálicos siguientes:

- (a) cloruro de manganeso;
- (b) cloruro de zinc,
- 15. (c) cloruro férrico,
- (d) cloruro de cobalto(so)

se obtiene, respectivamente:

- (a) complejo de manganeso de N-[2,2,6,6-tetrametilpiperidil-4]succinamato,
- 20. (b) complejo de zinc de N-[2,2,6,6-tetrametilpiperidil-4]succinamato,
- (c) complejo de hierro de N-[2,2,6,6-tetrametilpiperidil-4]succinamato,
- (d) complejo de cobalto de N-[2,2,6,6-tetrametilpiperidil-4]succinamato.
- 25.

EJEMPLO 16.

Prueba de exposición a la luz artificial

El deterioro de la mayor parte de polímeros producido por la luz ultravioleta es tan lento a la temperatura

del ambiente, aún en ausencia de estabilizadores, que la prueba de los efectos de los estabilizadores debe llevarse a cabo, por lo general, a temperaturas superiores o en un dispositivo de exposición a la luz artificial acelerada para obtener resultados en un período de tiempo apropiado. A continuación se exponen las pruebas llevadas a cabo sobre polímeros empleando un dispositivo de exposición de luz artificial.

(a) Preparación de la muestra

Se combina a fondo polvo de polipropileno sin estabilizar (Hercules Profax 6501), una película de 5 mil, con las cantidades de aditivos indicadas. Luego se moltura el material combinado en un molino de dos rodillos durante 5 minutos a 182°C. A continuación se moldea por compresión a 220°C la lámina molida para formar una película de 5 mil de espesor bajo una presión de 175 libras por pulgada cuadrada y se enfría con agua en la prensa.

(b) Método de prueba

Esta prueba se lleva a cabo en una unidad FS/BL, básicamente del diseño de la American Cyanamid, que está constituida por 40 tubos fluorescentes de luz solar alternados con lámparas de luz negra (20 de cada). La película de muestra de 5 mil se monta en portacartulinas de IR con ventanas de 1/4" x 1" y se dispone en un tambor giratorio separada 2 pulgadas de las lámparas de la unidad FS/BL. Se anota el tiempo en horas para la generación de 0,5 unidades de absorción de carbonilo, determinado en un espectrofotómetro de infrarrojos. El desarrollo de grupos funcionales de carbonilo en el polímero es proporcional a la cantidad de degradación producida por la exposición a la luz ultravioleta.

Los resultados de prueba que se exponen a continuación se obtuvieron según los procedimientos anteriormente indicados. Las cantidades de los aditivos se expresan en peso porcentual basado en el peso del polímero.

5.

TABLA Ia

Datos de estabilización a la luz de
polipropileno

	<u>Aditivo</u>	<u>Tiempo en horas para</u> <u>0,5 unidades de absor-</u> <u>ción de carbonilo</u>	
		<u>Formulación A⁺</u>	<u>Formulación B⁺⁺</u>
10.	O-mono(1,2,2,6,6-penta- metil-piperidin-4-ol) succinato	2155	2115
15.	O-mono(2,2,6,6-tetra- metil-piperidin-4-ol) succinato	485	1040
	O-mono(2,2,6,6-tetra- metil-piperidin-4-ol) adipato	1850	2395
20.	Testigo	215	

+ La formulación A contiene aditivo al 0,5% y antioxidante al 0,2% de dioctadecil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencilfosfonato.

++ La formulación B contiene aditivo al 0,25%, absorbador de UV al 0,25% de 2(2'-hidroxi-3',5'-di-tercibutil-fenil)-5-clorobenzotriazol y antioxidante al 0,2% de dioctadecil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencilfosfonato.

25.

Proporcionalmente se obtiene una buena estabili-

zación cuando en las composiciones de la Tabla I se encuentran presentes los compuestos de este invento en concentraciones de 0,1% y 1%.

TABLA Ib

5. Datos de estabilización a la luz de
polipropileno

<u>Aditivo</u>	<u>Tiempo en horas para</u> <u>0,5 unidades de absor-</u> <u>ción de carbonilo</u>	
	<u>Formulación A⁺</u>	<u>Formulación B⁺⁺</u>
10. O-mono(2,2,6,6-tetra- metilpiperidin-4-ol) sebacato	2330	2495
15. bis[O-mono(2,2,6,6-tetra- metilpiperidin-4-ol)seba- cato] de níquel	3635	2335
O-mono(1,2,2,6,6-penta- metil-piperidin-4-ol) diglicolato	1295	1420
20. Bis[O-mono(1,2,2,6,6- pentametil-piperidin-4-ol) diglicolato]	565	1125
Téstitigo	215	--

+ La formulación A contiene aditivo al 0,5% y antioxidante al 0,2% de dioctadecil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencilfosfonato.

25. ++ La formulación B contiene aditivo al 0,25%, absorbedor de UV al 0,25% de 2(2'-hidroxi-3',5'-di-tercibutil-fenil)-5-clorobenzotriazol y antioxidante al 0,2% de dioctadecil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencilfosfonato.

Proporcionalmente se obtiene una buena estabilización cuando en las composiciones de la Tabla I se hallan presentes los compuestos de este invento en concentraciones al 0,1% y 1%.

5.

TABLA Ic

Datos de estabilización a la luz de
polipropileno

	<u>Aditivo</u>	<u>Tiempo en horas para 0,5 unidades de absorción de carbonilo</u>	
		<u>Formulación A⁺</u>	<u>Formulación B⁺⁺</u>
10.	Bis[O-mono(1,2,2,6,6-pentametil-piperidin-4-ol) succinato] de níquel	3390	2860
15.	Bis[O-mono(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol)succinato] de níquel	1760	2304
	Bis[O-mono(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol)adipato] de níquel	4000	3130
20.	Testigo	215	

⁺ La formulación A contiene aditivo al 0,5% y antioxidante al 0,2% de dioctadecil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencilfosfonato.

25. ⁺⁺ La formulación B contiene aditivo al 0,25%, absorbedor de UV al 0,25% de 2(2'-hidroxi-3',5'-di-tercibutil-fenil)-5-clorobenzotriazol y antioxidante al 0,2% de dioctadecil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencilfosfonato.

Proporcionalmente se obtiene una buena estabili-

zación cuando en las composiciones de la Tabla I se hallan presentes los compuestos de este invento en concentraciones de 0,1% y 1%.

TABLA Id

5. Datos de estabilización a la luz de
polipropileno

<u>Aditivo</u>	<u>Tiempo en horas para 0,5 unidades de absorción de carbonilo</u>	
	<u>Formulación A⁺</u>	<u>Formulación B⁺⁺</u>
10. Acido N-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil-4)succinámico	230	795
Bis(N-[2,2,6,6-tetrametilpiperidil-4]succinamato) de níquel II	2410	1905
15. Testigo	220	640
⁺ La formulación A contiene aditivo al 0,5% y antioxidante al 0,2% de dioctadecil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencilfosfonato.		
⁺⁺ La formulación B contiene aditivo al 0,25%, absorbedor de UV al 0,25% de 2(2'-hidroxi-3',5'-di-tercibutil-fenil)-5-clorobenzotriazol y antioxidante al 0,2% de dioctadecil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencilfosfonato.		
20.		

25. Proporcionalmente se obtiene una buena estabilización cuando en las composiciones de la Tabla I se hallan presentes los compuestos de este invento en concentraciones de 0,1% y 1%.

En las composiciones antes citadas pueden utilizarse otros antioxidantes fenólicos interrumpidos en lugar de

- di-octadecil(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)fosfonato, por ejemplo, di-n-octadecil-alfa-(3-tercibutil-4-hidroxibencil)malonato, 2,4-bis(n-octilfenil)-6-(3,4-di-tercibutil-4-hidroxianilina), 1,3,5-triacina, 3-(3',5'-di-tercibutil-4'-hidroxifenil)propionato de octadecilo,
5. pentaeritritol-tetrakis[3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)]propionato, tris-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-isocianurato, 2,6-di-tercibutil-4-metilfenol, N,N,N-tris-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)isocianurato y 2,4,6-
10. -tris(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-1,3,5-trimetilbencilo.

Las composiciones de la Tabla I se estabilizan también cuando se sustituye el 2(2'-hidroxi-3',5'-di-tercibutilfenil)-5-clorobenzotriazol por los absorbedores de UV siguientes:

15. (a) trihidrato de 2-hidroxi-4-metoxi-5-sulfobenzofenona,
- (b) 2-hidroxi-4-n-octoxibenzofenona,
- (c) níquel II de [2,2'-tiobis(4-tercioctilfenolato)]-n-butilamina,
20. (d) salicilato de p-octilfenilo,
- (e) 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona,
- (f) 2(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol.

EJEMPLO 17.

25. Se estabiliza resina de poliestireno de elevada resistencia al impacto, conteniendo elastómero (por ejemplo, butadieno-estireno), contra la pérdida de las propiedades de alargamiento motivada por la exposición a la luz ultravioleta mediante la incorporación de 0,3% en peso de 0-mono

(1,2,2,6,6-pentametil-piperidin-4-ol)succinato.

- Se disuelve en cloroformo la resina sin estabilizar y luego se adiciona el estabilizador, después de lo cual se vulcaniza la mezcla sobre una placa de vidrio y se evapora el disolvente para obtener una película uniforme que, después de secada, se extrae, corta y luego se comprime durante 7 minutos a una temperatura de 163°C y a una presión de 2.000 libras por pulgada cuadrada para obtener una lámina de espesor uniforme (25 mil). Luego las láminas se cortan en tiras de 4 x 0,5 pulgadas aproximadamente. A continuación se mide el alargamiento porcentual de una porción de estas tiras en el Aparato Instron de prueba de tracción (Instron Engineering Corporation, Quincy, Massachusetts). Las porciones restantes de las tiras se disponen en una cámara FS/BL según el ejemplo 4 (b) exceptuando que las muestras se montan y almacenan en cartulina blanca y se mide el tiempo para una reducción del 50% del alargamiento. La resina de poliestireno estabilizada conserva por mas tiempo su propiedad de alargamiento que la resina sin estabilizar.
20. EJEMPLO 18.
- Se combina polietileno lineal sin estabilizar disuelto en cloruro de metileno con 0,5% en peso del substrato de 0-mono(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)-succinato y luego se seca en vacío. Luego se moldea la resina por extrusión en una extrusora 24/1=L/D de 1 pulgada, temperatura de fusión 450°F (232°C), y se comprime durante 7 minutos a una temperatura de 163°C y una presión de 2000 libras por pulgada cuadrada para formar una lámina de espesor uniforme de 100 mil. Luego se cortan las láminas para formar placas de 2 pulgadas x 2

- pulgadas. Luego se exponen las placas en un dispositivo de exposición FS/BL y se efectúan periódicamente mediciones del color utilizando un Medidor Hunter de diferenciación de color Modelo D25. El polietileno estabilizado con el compuesto antes expuesto resulta mucho más estable que el polietileno sin estabilizar o el polietileno estabilizado solo con un antioxidante.

EJEMPLO 19.

10. Se introduce en un vaso de precipitados una cantidad de emulsión SBR conteniendo 100 g de caucho (500 cc de SBR al 20% obtenido de Texas U.S., Synpol 1500) previamente almacenada bajo nitrógeno y se agita vigorosamente. El pH de la emulsión se ajusta a 10,5 con una solución de NaOH 0,5N.

15. A la emulsión se adicionan 50 cc de solución de NaCl al 25%. Una solución de NaCl al 6% ajustada con ácido clorhídrico a un pH 1,5 se adiciona en corriente fluida con vigorosa agitación. Cuando se ha alcanzado el pH 6,5 el caucho empieza a coagularse y se efectúa la adición de forma
20. más lenta para mantener una agitación uniforme. La adición de la solución ácida de NaCl al 6% se concluye cuando se alcanza un pH de 3,5. La suspensión de caucho coagulado a pH 3,5 se agita durante media hora.

25. Se aísla por filtración el caucho coagulado a través de una estopilla y se lava con agua destilada. Después de tres lavados consecutivos con agua recién destilada se seca el caucho coagulado, primero a 25 mm de Hg y por último hasta peso constante bajo elevado vacío (> 1 mm) a 40°-45°C.

Se calienta el caucho seco (25 g) bajo nitrógeno

a 125°C en una mezcladora Brabender y se le adiciona, con agitación, 0,25 g (0,5%) de 0-mono(2,2,6,6-tétrametil-piperidin-4-ol)adipato. Se mezcla la composición durante 5 minutos, después de lo cual se enfría y se moldea por compresión a 125°C para formar placas de 5" x 0,025".

Las placas se someten a un metereómetro de arco xenón y se lleva a cabo la medición de color (L-b) después de 45, 125 y 290 horas. Las muestras estabilizadas con el compuesto anterior resultan mucho mas estables frente a la luz que las muestras sin estabilizar.

EJEMPLO 20.

Se adiciona 0,2% en peso de 0-mono(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol)adipato a 50 g de resina poliácetálica conteniendo 0,1% de un barredor de ácido, dicianidamida, y se moltura durante 7 minutos a 200°C en un Plasti-recorder Brabender. A continuación se prensa la formulación molturada para formar una lámina de 40 mil a 215°C y 350 libras por pulgada cuadrada durante 90 segundos, enfriándose luego rápidamente en una prensa fría a 350 libras por pulgada cuadrada. A continuación se vuelven a moldear las láminas estabilizadas durante 2 minutos a presión de contacto y durante 3 minutos a 300 libras por pulgada cuadrada para obtener placas de 1 pulgada y media x 2 pulgadas y cuarto x 125 mil. Luego se sigue el procedimiento de prueba del ejemplo 9 para determinar la estabilidad frente a la luz de las muestras. Las muestras estabilizadas resultan mucho mas estables que las muestras sin estabilizar.

EJEMPLO 21.

Se combinan en seco virutas de tereftalato de

- polietileno secadas a fondo y sin estabilizar con 1,0% de O-mono-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol)succinato. Se hila por fusión un multifilamento de 60/10 denier a una temperatura de fusión de 290°C. La fibra orientada se enrolla sobre cartulinas blancas y se somete a un fadeómetro de arco de xenon. Se efectúan periódicamente mediciones de color con un medidor de diferencia de color Hunter Modelo D25. Las muestras estabilizadas resultan mucho más estables frente a la luz que las muestras sin estabilizar.
- 5.
10. EJEMPLO 22.
- (a) Una composición que comprende terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno y 1% en peso de O-mono(1-n-dodecil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol)succinato resiste mucho mejor el aquebradizamiento debido a la exposición a la luz ultravioleta que una que no contiene el estabilizador.
- 15.
- (b) Una composición que comprende poliuretano preparado a partir de toluen-diisocianato y alquilen-polióles y 1,0% en peso de O-mono(1,2,2,6,6-pentametil-piperidin-4-ol)succinato es más estable frente a la luz solar, lámparas fluorescentes de luz solar, lámparas de luz negra y lámparas fluorescentes que el poliuretano no tratado.
- 20.
- (c) Una composición que comprende un policarbonato preparado a partir de bisfenol-A y fosgeno y 1% en peso de O-mono(1-bencil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol)succinato resiste mucho mejor la decoloración producida por la exposición a la luz ultravioleta que una que no contiene el estabilizador.
- 25.
- (d) Una composición que comprende polimetilmetacrilato y 0,25% en peso de O-mono(1-alil-2,2,6,6-tetrametil-

piperidin-4-ol)succinato resiste mucho mejor la decoloración producida por la exposición a la luz ultravioleta que una que no contiene el estabilizador.

EJEMPLO 23.

5. (a) Se prepara una poliamida estabilizada (nylon 6,6) incorporándole 0,1% de O-mono(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ol)succinato. La estabilidad frente a la luz de la composición estabilizada es superior a la que presenta una poliamida sin estabilizar.
10. (b) Se prepara un polímero de óxido de polifenileno no estabilizado (obtenido por polimerización de 2,6-dimetilfenol) incorporándole 0,5% en peso de O-mono-(1-n-dodecil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol)succinato. Las composiciones estabilizadas resisten mucho mejor el aquebradizamiento producido por la exposición a la luz ultravioleta que una que no contiene el estabilizador.
15. (c) Se prepara un poliestireno cristalino estabilizado incorporándole 0,1% en peso de O-mono(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol)adipato. La composición estabilizada resiste mucho mejor el aquebradizamiento producido por la exposición a la luz ultravioleta que una que no contiene el estabilizador.
- 20.

25. A cada una de las composiciones antes citadas pueden incorporarse también antioxidantes, por ejemplo, di-n-octadecil-alfa, alfa'-bis(3-butyl-4-hidroxi-5-metilbencil)-malonato 2,4-bis(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-6-(n-octiltioetil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(3,5-ditercibutilhidroxifenoxi)-6-(n-octiltio)-1,3,5-triazina di-n-octadecil-3(3',5'-di-tercibutil-4-hidroxifenil)propionato, res-

pectivamente.

EJEMPLO 24.

Se estabiliza resina de poliestireno de elevada resistencia al impacto, conteniendo elastómero (por ejemplo, butadieno-estireno), contra la pérdida de las propiedades de alargamiento motivada por la exposición a la luz ultravioleta mediante la incorporación de 0,3% en peso de 0-mono(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol)-sebacato.

Se disuelve el cloroformo la resina sin estabilizar y luego se adiciona el estabilizador, después de lo cual se vulcaniza la mezcla sobre una placa de vidrio y se evapora el disolvente para obtener una película uniforme que, después de secada, se extrae, corta y luego se comprime durante 7 minutos a una temperatura de 163°C y a una presión de 2.000 libras por pulgada cuadrada para obtener una lámina de espesor uniforme (25 mil). Luego las láminas se cortan en tiras de 4 x 0,5 pulgadas aproximadamente. A continuación se mide el alargamiento porcentual de una porción de estas tiras en el Aparato Instron de prueba de tracción (Instron Engineering Corporation, Quincy, Massachusetts). Las porciones restantes de las tiras se disponen en una cámara FS/BL según el ejemplo 6(B) exceptuando que las muestras se montan y almacenan en cartulina blanca y se mide el tiempo para una reducción del 50% del alargamiento. La resina de poliestireno estabilizada conserva por mas tiempo su propiedad de alargamiento que la resina sin estabilizar.

EJEMPLO 25.

Se combina polietileno lineal sin estabilizar disuelto en cloruro de metileno con 0,5% en peso del substrato

- del complejo de níquel de O-mono(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol)sebacato y luego se seca en vacío. Luego se moldea la resina por extrusión en una extrusora 24/1=L/D de 1 pulgada, temperatura de fusión 450°F (232°C), y se comprime durante 7 minutos a una temperatura de 163°C y una presión de 2000 libras por pulgada cuadrada para formar una lámina de espesor uniforme de 100 mil. Luego se cortan las láminas para formar placas de 2 pulgadas x 2 pulgadas. Luego se exponen las placas en un dispositivo de exposición FS/BL y se efectúan periódicamente mediciones del color utilizando un Medidor Hunter de diferenciación de color Modelo D25. El polietileno estabilizado con el compuesto antes expuesto resulta mucho mas estable que el polietileno sin estabilizar o el polietileno estabilizado solo con un antioxidante.

10. EJEMPLO 26.

15. Se introduce en un vaso de precipitados una cantidad de emulsión SBR conteniendo 100 g de caucho (500 cc de SBR al 20% obtenido de Texas U.S. Synpol 1500) previamente almacenada bajo nitrógeno y se agita vigorosamente. El pH de la emulsión se ajusta a 10,5 con una solución de NaOH 0,5N.

20. A la emulsión se adiciona 50 cc de solución de NaCl al 25%. Una solución de NaCl al 6% ajustada con ácido clorhídrico a un pH 1,5 se adiciona en corriente fluida con vigorosa agitación. Cuando se ha alcanzado el pH 6,5 el caucho empieza a coagularse y se efectúa la adición de forma mas lenta para mantener una agitación uniforme. La adición de la solución acídica de NaCl al 6% se concluye cuando se alcanza un pH de 3,5. La suspensión de caucho coagulado a pH
- 25.

3,5 se agita durante media hora.

5. Se aísla por filtración el caucho coagulado a través de una estopilla y se lava con agua destilada. Después de tres lavados consecutivos con agua recién destilada se seca el caucho coagulado, primero a 25 mm de Hg y por último hasta peso constante bajo elevado vacío (1 mm) a 40^o-45^oC.

10. Se calienta el caucho seco (25 g) bajo nitrógeno a 125^oC en una mezcladora Brabender y se le adiciona, con agitación, 0,25 g (0,5%) de O-mono(1,2,2,6,6-pentametil-piperidin-4-ol)diglicolato. Se mezcla la composición durante 5 minutos, después de lo cual se enfría y se moldea por compresión a 125^oC para formar placas de 5" x 0,025".

15. Las placas se someten a un metereómetro de arco xenón y se lleva a cabo la medición de dolor (L-b) después de 45, 125 y 290 horas. Las muestras estabilizadas con el compuesto anterior resultan mucho mas estables frente a la luz que las muestras sin estabilizar.

EJEMPLO 27.

20. Se adiciona 0,2% en peso del complejo de níquel de O-mono(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol)tiodiglicolato a 50 g de resina poliacetálica conteniendo 0,1% de un barrador de ácido, dicinandiamida, y se moltura durante 7 minutos a 200^oC en un Plasti-recorder Brabender. A continuación se prensa la formulación molturada para formar una lámina de 40 mil a 215^oC y 350 libras por pulgada cuadrada durante 90 segundos, enfriándose luego rápidamente en una prensa fría a 350 libras por pulgada cuadrada. A continuación se vuelven a moldear las láminas estabilizadas durante 2 minutos a presión de contacto y durante 3 minutos a
- 25.

- 300 libras por pulgada cuadrada para obtener placas de 1 pulgada y media x 2 pulgadas y cuarto x 125 mil. Luego se sigue el procedimiento de prueba del ejemplo 8 para determinar la estabilidad frente a la luz de las muestras. Las muestras estabilizadas resultan mucho mas estables que las muestras sin estabilizar.
- 5.

EJEMPLO 28.

- Se combinan en seco virutas de tereftalato de polietileno secadas a fondo y sin estabilizar con 1,0% de 0-mono(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol)suberato. Se hila por fusión un multifilamento de 60/10 denier a una temperatura de fusión de 290°C. La fibra orientada se enrolla sobre cartulinas blancas y se somete a un fadeómetro de arco de xenon. Se efectúan periódicamente mediciones de color con un medidor de diferencia de color Hunter Modelo D25. Las muestras estabilizadas resultan mucho mas estables frente a la luz que las muestras sin estabilizar.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 29.

- (a) Una composición que comprende terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno y 1% en peso del complejo de níquel de 0-mono(1,2,2,6,6-pentametil-piperidin-4-ol)diglicolato resiste mucho mejor el aquebradizamiento debido a la exposición a la luz ultravioleta que una que no contiene el estabilizador.
- 20.

- (b) Una composición que comprende poliuretano preparado a partir de toluen-diisocianato y alquilen-poliolés y 1,0% en peso de 0-mono(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)tetrametil-succinato es mas estable frente a la luz solar, lámparas fluorescentes de luz solar, lámparas de luz negra
- 25.

y lámparas fluorescentes que el poliuretano no tratado.

5. (c) Una composición que comprende un policarbonato preparado a partir de bisfenol-A y fosgeno y 1% en peso de O-mono(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)pimelato resiste mucho mejor la decoloración producida por la exposición a la luz ultravioleta que una composición que no contiene el estabilizador.

10. (d) Una composición que comprende polimetil-metacrilato y 0,25% en peso del complejo de níquel de O-mono(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)azelato resiste mucho mejor la decoloración producida por la exposición a la luz ultravioleta que una que no contiene el estabilizador.

EJEMPLO 30.

15. (a) Se prepara una poliamida estabilizada (nylon 6,6) incorporándole 0,1% de O-mono(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)sebacato. La estabilidad frente a la luz de la composición estabilizada es superior a la que presenta una poliamida sin estabilizar.

20. (b) Se prepara un polímero de óxido de polifenileno no estabilizado (obtenido por polimerización de 2,6-dimetilfenol) incorporándole 0,5% en peso del complejo de manganeso de O-mono(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)sebacato. Las composiciones estabilizadas resisten mucho mejor el aquebra-dizamiento producido por la exposición a la luz ultravioleta que una que no contiene el estabilizador.

25. (b) Se prepara un poliestireno cristalino estabilizado incorporándole 0,1% en peso del complejo de zinc de O-mono(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)sebacato. La composición estabilizada resiste mucho mejor el aquebradiza-

miento producido por la exposición a la luz ultravioleta que una que no contiene el estabilizador.

A cada una de las composiciones antes citadas pueden incorporarse también antioxidantes, por ejemplo, di-n-octadecil-alfa, alfa'-bis(3-butil-4-hidroxi-5-metilbencil)malonato 2,4-bis(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-6-(n-octiltioe-tiltio)-1,3,5-triazina; 2,4-bis(3,5-ditercibutil-hidroxifenoxi)-6-(n-octiltio)-1,3,5-triazina di-neoctadecil-3(3',5'-di-tercibutil-4-hidroxifenil)propionato, respectivamente.

10. EJEMPLO 31.

Se estabiliza resina de poliestireno de elevada resistencia al impacto, conteniendo elastómero (por ejemplo, butadieno-estireno), contra la pérdida de las propiedades de alargamiento motivada por la exposición a la luz ultravioleta mediante la incorporación de 0,3% en peso del complejo de níquel de 0-mono(1,2,2,6,6-pentametil-piperidin-4-ol)succinato.

Se disuelve en cloroformo la resina sin estabilizar y luego se adiciona el estabilizador, después de lo cual se vulcaniza la mezcla sobre una placa de vidrio y se evapora el disolvente para obtener una película uniforme que, después de secada, se extrae, corta y luego se comprime durante 7 minutos a una temperatura de 163°C y a una presión de 2.000 libras por pulgada cuadrada para obtener una lámina de espesor uniforme (25 mil). Luego las láminas se cortan en tiras de 4 x 0,5 pulgadas aproximadamente. A continuación se mide el alargamiento porcentual de una porción de estas tiras en el Aparato Instron de prueba de tracción (Instron Engineering Corporation, Quincy, Massachusetts). Las porciones restantes

- de las tiras se disponen en una cámara FS/BL según el ejemplo 4(b) exceptuando que las muestras se montan y almacenan en cartulina blanca y se mide el tiempo para una reducción del 50% del alargamiento. La resina de poliestireno estabilizada conserva por mas tiempo su propiedad de alargamiento que la resina sin estabilizar.

EJEMPLO 32.

- Se combina polietileno lineal sin estabilizar disuelto en cloruro de metileno con 0,5% en peso del sustrato del complejo de níquel de 0-mono(2,2,6,6-tetrametil-piperidina-4-ol)suocinato y luego se seca en vacío. A continuación se moldea la resina por extrusión en una extrusora 24/1=L/D de 1 pulgada, temperatura de fusión 450°F (232°C), y se comprime durante 7 minutos a una temperatura de 163°C y una presión de 2000 libras por pulgada cuadrada para formar una lámina de espesor uniforme de 100 mil. Luego se cortan las láminas para formar placas de 2 pulgadas x 2 pulgadas. Luego se exponen las placas en un dispositivo de exposición FS/BL y se efectúan periódicamente mediciones del color utilizando un Medidor Hunter de diferenciación de color Modelo D25. El polietileno estabilizado con el compuesto antes expuesto resulta mucho mas estable que el polietileno sin estabilizar o el polietileno estabilizado solo con un antioxidante.

EJEMPLO 33.

- Se introduce en un vaso de precipitados una cantidad de emulsión SBR conteniendo 100 g de caucho (500 cc de SBR al 20% obtenido de Texas U.S., Synpol 1500) previamente almacenada bajo nitrógeno y se agita vigorosamente. El pH de la emulsión se ajusta a 10,5 con una solución de NaOH, 0,5N.

- A la emulsión se adicionan 50 cc de solución de NaCl al 25%. Una solución de NaCl al 6% ajustada con ácido clorhídrico a un pH 1,5 se adiciona en corriente fluida con vigorosa agitación. Cuando se ha alcanzado el pH 6,5, el caucho empieza a coagularse y se efectúa la adición de forma mas lenta para mantener una agitación uniforme. La adición de la solución acidica de NaCl al 6% se concluye cuando se alcanza un pH de 3,5. La suspensión de caucho coagulado a pH 3,5 se agita durante media hora.
- 5.
10. Se aísla por filtración el caucho coagulado a través de una estopilla y se lava con agua destilada. Después de tres lavados consecutivos con agua recién destilada se seca el caucho coagulado, primero a 25 mm de Hg y por último hasta peso constante bajo elevado vacío (1 mm) a 40^o-45^oC.
15. Se calienta el caucho seco (25 g) bajo nitrógeno a 125^oC en una mezcladora Brabender y se le adiciona, con agitación, 0,25 g (0,5%) del complejo de níquel de O-mono(2, 2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)adipato. Se mezcla la composición durante 5 minutos; después de lo cual se enfría y se moldea por compresión a 125^oC para formar placas de 5" x 0,025".
- 20.
25. Las placas se someten a un metereómetro de arco de xenon y se lleva a cabo la medición del color (L-b) después de 45, 125 y 290 horas. Las muestras estabilizadas con el compuesto anterior resultan mucho mas estables frente a la luz que las muestras sin estabilizar.

EJEMPLO 34

Se adiciona 0,2% en peso del complejo de níquel de O-mono(1,2,2,6,6-pentametil-piperidin-4-ol)succinato

- a 50 g de resina poliacetálica conteniendo 0,1% de un barre-
dor de ácido, diciandiamida, y se moltura durante 7 minutos
a 200°C en un Plasti-recorder Brabender. A continuación se
prensa la formulación molturada para formar una lámina de
5. 40 mil a 215°C y 350 libras por pulgada cuadrada durante 90
segundos, enfriándose luego rápidamente en una prensa fría
a 350 libras por pulgada cuadrada. A continuación se vuelven
a moldear las láminas estabilizadas durante 2 minutos a pre-
sión de contacto y durante 3 minutos a 300 libras por pulga-
10. da cuadrada para obtener placas de 1 pulgada y media x 2 pul-
gadas y cuarto x 125 mil. Luego se sigue el procedimiento de
prueba del ejemplo 9 para determinar la estabilidad frente a
la luz de las muestras. Las muestras estabilizadas resultan
mucho mas estables que las muestras sin estabilizar.

15. EJEMPLO 35.

- Se combinan en seco virutas de terectalato de po-
lietileno secadas a fondo y sin estabilizar con 1,0% del com-
plejo de níquel de O-mono(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)
adipato. Se hila por fusión un multifilamento de 60/10 denier
20. a una temperatura de fusión de 290°C. La fibra orientada se
enrolla sobre cartulinas blancas y se somete a un fadeómetro
de arco de xenon. Se efectúan periódicamente mediciones de co-
lor con un medidor de diferencia de color Hunter Modelo D25.
Las muestras estabilizadas resultan mucho mas estables frente
25. a la luz que las muestras sin estabilizar.

EJEMPLO 36.

(a) Una composición que comprende terpolímero de
acrilonitrilo-butadieno-estireno y 1% en peso del complejo
de níquel de O-mono(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ol)succi-

nato resiste mucho mejor el aquebradizamiento debido a la exposición a la luz ultravioleta que una composición que no contiene el estabilizador.

5. (b) Una composición que comprende poliuretano preparado a partir de toluen-diisocianato y alquilen-poliolés y 1,0% en peso del complejo de níquel de O-mono(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol)succinato es mas estable frente a la luz solar, lámparas fluorescentes de luz solar, lámparas de luz negra y lámparas fluorescentes que el poliuretano no tratado.
- 10.

- (c) Una composición que comprende un policarbonato preparado a partir de bisfenol-A y fosgenó y 1% en peso del complejo de níquel de O-mono(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ol)adipato resiste mucho mejor la decoloración producida por la exposición a la luz ultravioleta que una composición que no contiene el estabilizador.
- 15.

- (d) Una composición que comprende polimetilmetaacrilato y 0,25% en peso del complejo de níquel de O-mono(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ol)succinato resiste mucho mejor la decoloración producida por la exposición a la luz ultravioleta que una que no contiene el estabilizador.
- 20.

EJEMPLO 37.

- (a) Se prepara una poliamida estabilizada (nylon 6,6) incorporándole 0,1% del complejo de cobalto de O-mono (1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ol)succinato. La estabilidad frente a la luz de la composición estabilizada es superior a la que presenta una poliamida sin estabilizar.
- 25.

(b) Se prepara un polímero de óxido de polifenileno estabilizado (obtenido por polimerización de 2,6-dimetilfenol)

- incorporándole 0,5% en peso del complejo de manganeso de O-mono(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ol)succinato. Las composiciones estabilizadas resisten mucho mejor el aquebradizamiento producido por la exposición a la luz ultravioleta
5. que una composición que no contiene el estabilizador.

- (c) Se prepara un poliestireno cristalino estabilizado incorporándole 0,1% en peso del complejo de zinc de O-mono(1,2,2,6,6-pentametil-piperidin-4-ol)succinato. La composición estabilizada resiste mucho mejor al aquebradizamiento producido por la exposición a la luz ultravioleta que una que no contiene el estabilizador.
- 10.

- A cada una de las composiciones antes citadas pueden incorporarse también antioxidantes, por ejemplo, di-n-octadecil-alfa, alfa'-bis(3-butyl-4-hidroxi-5-metilbencil)malonato 2,4-bis(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-6-(n-octiltio)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(3,5-ditercibutil-hidroxifenoxi)-6-(n-octiltio)-1,3,5-triazina di-n-octadecil-3(3',5'-di-tercibutil-4-hidroxifenil)propionato, respectivamente.
- 15.

EJEMPLO 38.

20. Se estabiliza resina de poliestireno de elevada resistencia al impacto, conteniendo elastómero (por ejemplo, butadieno-estireno), contra la pérdida de las propiedades de alargamiento motivada por la exposición a la luz ultravioleta mediante la incorporación de 0,3% en peso de ácido N-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil-4)succinámico.
- 25.

Se disuelve en cloroformo la resina sin estabilizar y luego se adiciona el estabilizador, después de lo cual se vulcaniza la mezcla sobre una placa de vidrio y se evapora el disolvente para obtener una película uniforme que, después

- de secada, se extrae, corta y luego se comprime durante 7 minutos a una temperatura de 163°C y una presión de 2.000 libras por pulgada cuadrada para obtener una lámina de espesor uniforme (25 mil). Luego las láminas se cortan en tiras
5. de 4 x 0,5 pulgadas aproximadamente. A continuación se mide el alargamiento porcentual de una porción de estas tiras en el Aparato Instron de prueba de tracción (Instron Engineering Corporation, Quincy, Massachusetts). Las porciones restantes de las tiras se disponen en una cámara FS/BL según el ejemplo
10. 7(B) exceptuando que las muestras se montan y almacenan en cartulina blanca y se mide el tiempo para una reducción del 50% del alargamiento. La resina de poliestireno estabilizada conserva por mas tiempo su propiedad de alargamiento que la resina sin estabilizar.
15. EJEMPLO 39.
- Se combina polietileno lineal sin estabilizar disuelto en cloruro de metileno con 0,5% en peso del substrato de bis[N-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil-4)succinamato] de níquel y luego se seca en vacío. Luego se moldea la resina por
20. extrusión en una extrusora 24/1=L/D de 1 pulgada, temperatura de fusión 450°F (232°C), y se comprime durante 7 minutos a una temperatura de 163°C y una presión de 2000 libras por pulgada cuadrada para formar una lámina de espesor uniforme de 100 mil. Luego se cortan las láminas para formar placas de 2
25. pulgadas x 2 pulgadas. Luego se exponen las placas en un dispositivo de exposición FS/BL y se efectúan periódicamente mediciones del color utilizando un Medidor Hunter de diferenciación de color Modelo D25. El polietileno estabilizado con el compuesto antes expuesto resulta mucho más estable que el po-

lietileno sin estabilizar o el polietileno estabilizado solo con un antioxidante.

EJEMPLO 40.

5. Se introduce en un vaso de precipitados una cantidad de emulsión SBR conteniendo 100 g de caucho (500 cc de SBR al 20% obtenido de Texas U.S., Synpol 1500) previamente almacenada bajo nitrógeno y se agita vigorosamente. El pH de la emulsión se ajusta a 10,5 con una solución de NaOH 0,5N.
10. A la emulsión se adicionan 50 cc de solución de NaCl al 25%. Una solución de NaCl al 6% ajustada con ácido clorhídrico a un pH 1,5 se adiciona en corriente fluida con vigorosa agitación. Cuando se ha alcanzado el pH 6,5, el caucho empieza a coagularse y se efectúa la adición de forma
15. mas lenta para mantener una agitación uniforme. La adición de la solución acídica de NaCl al 6% se concluye cuando se alcanza un pH de 3,5. La suspensión de caucho coagulado a pH 3,5, se agita durante media hora.
20. Se aísla por filtración el caucho coagulado a través de una estopilla y se lava con agua destilada. Después de tres lavados consecutivos con agua recién destilada se seca el caucho coagulado, primero a 25 mm de Hg y por último hasta peso constante bajo elevado vacío (1 mm) a 40°-45°C.
25. Se calienta el caucho seco (25 g) bajo nitrógeno a 125°C en una mezcladora Brabender y se le adiciona, con agitación ácido N-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil-4)-succinámico. Se mezcla la composición durante 5 minutos, después de lo cual se enfría y se moldea por compresión a 125°C para formar placas de 5" x 0,025".

Las placas se someten a una metereómetro de arco xenon y se lleva a cabo la medición de color (L-b) después de 45, 125 y 290 horas. Las muestras estabilizadas con el compuesto anterior resultan mucho mas estables frente a la luz que las muestras sin estabilizar.

5.

EJEMPLO 41.

Se adiciona 0,2% en peso de [N-(2,2,6,6-tetrametil-piperidil-4)sebacamato] de níquel II a 50 g de resina poliacetálica conteniendo 0,1% de un barredor de ácido, diciandiamida, y se moltura durante 7 minutos a 200°C en un Plasti-recorder Brabender. A continuación se prensa la formulación molturada para formar una lámina de 40 mil a 215°C y 350 libras por pulgada cuadrada durante 90 segundos, enfriándose luego rápidamente en una prensa fría a 350 libras por pulgada cuadrada. A continuación se vuelven a moldear las láminas estabilizadas durante 2 minutos a presión de contacto y durante 3 minutos a 300 libras por pulgada cuadrada para obtener placas de 1 pulgada y media x 2 pulgadas y cuarto x 125 mil. Luego se sigue el procedimiento de prueba del ejemplo 9 para determinar la estabilidad frente a la luz de las muestras. Las muestras estabilizadas resultan mucho mas estables que las muestras sin estabilizar.

10.

15.

20.

EJEMPLO 42.

Se combinan en seco virutas de tereftalato de polietileno secadas a fondo y sin estabilizar con 1,0% de ácido N-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil-4)tetrametilsuccinámico. Se hila por fusión un multifilamento de 60/10 denier a una temperatura de fusión de 290°C. La fibra orientada se enrolla sobre cartulinas blancas y se somete a un fadeómetro de

25.

arco de xenon. Se efectuan periódicamente mediciones de color con un medidor de diferencia de color Hunter Modelo D25. Las muestras estabilizadas resultan mucho mas estables frente a la luz que las muestras sin estabilizar.

5. EJEMPLO 43.

(a) Una composición que comprende terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno y 1% en peso de ácido N-(1-n-dodecil-2,2,6,6-tetrametil-piperidil-4)succinámico resiste mucho mejor el aquebradizamiento debido a la exposición a la luz ultravioleta que una que no contiene el estabilizador.

10.

(b) Una composición que comprende poliuretano preparado a partir de toluen-diisocianato y alquilen-policoles y 1,0% en peso de ácido N-(1-bencil-2,2,6,6-tetrametil-piperidil-4)succinámico es mas estable frente a la luz solar, lámparas fluorescentes de luz solar, lámparas de luz negra y lámparas fluorescentes que el poliuretano no tratado.

15.

(c) Una composición que comprende un policarbonato preparado a partir de bisfenol-A y fosgeno y 1% en peso de ácido N-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil-4)glutaramico resiste mucho mejor la decoloración producida por la exposición a la luz ultravioleta que una que no contiene el estabilizador.

20.

(d) Una composición que comprende polimetilmetacrilato y 0,25% en peso de ácido N-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil-4)glicolámico resiste mucho mejor la decoloración producida por la exposición a la luz ultravioleta que una que no contiene el estabilizador.

25.

EJEMPLO 44.

(a) Se prepara una poliamida estabilizada (nylon 6,6) incorporándole 0,1% de ácido N-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil-4)glicolámico.

ridil-4)succinámico. La estabilidad frente a la luz de la composición estabilizada es superior a la que presenta una poliamida sin estabilizar.

5. (b) Se prepara un polímero de óxido de polifenileno estabilizado (obtenido por polimerización de 2,6-dimetilfenol) incorporándole 0,5% en peso de bis[N-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil-4)succinamato] de níquel. Las composiciones estabilizadas resisten mucho mejor el aquebradizamiento producido por la exposición a la luz ultravioleta que una que no contiene el estabilizador.

10. (c) Se prepara un poliestireno cristalino estabilizado incorporándole 0,1% en peso de ácido N-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil-4)tetrametilsuccinámico. La composición estabilizada resiste mucho mejor el aquebradizamiento producido por la exposición a la luz ultravioleta que una que no contiene el estabilizador.

15. A cada una de las composiciones antes citadas pueden incorporarse también antioxidantes, por ejemplo, di-n-octadecil-alfa, alfa'-bis(3-butyl-5-hidroxi-4-metilbencil)malonato 2,4-bis(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-6-(n-octiltioetil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(3,5-ditercibutil-hidroxi-fenoxi)-6-(n-octiltio)-1,3,5-triazina di-n-octadecil-3(3',5'-di-tercibutil-4-hidroxifenil)propionato, respectivamente.

= . =

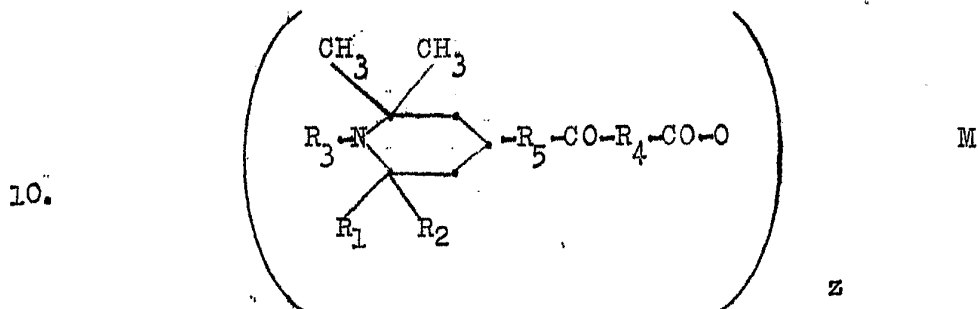
REIVINDICACIONES

25.

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes estadounidenses números: 429.231 - 429.232 - 429.237 - 429.327 de fe-

cha 28 de Diciembre de 1973.

1. Procedimiento para la preparación de una composición de materia estabilizada frente al deterioro por luz ultravioleta, caracterizado porque en su realización se combina un polímero orgánico sintético, de preferencia poliolefínico y más especialmente polipropileno con del 0,005 al 5% de un estabilizador de la fórmula general I



en la que

15. R_1 y R_2 representan, independientemente, alquilo de cadena lineal o ramificada con 1 a 6 átomos de carbono, o junto con el átomo de carbono al que están enlazados forman un anillo ciclopentílico o ciclohexílico, que está insustituido o sustituido por un grupo metílico,
20. R_3 es hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, beta-metoxietilo, alqueno con 3 o 4 átomos de carbono, propargilo, bencilo o bencilo sustituido por alquilo
25. M es hidrógeno o un metal elegido del grupo constituido por bario, níquel, manganeso, calcio, zinc, sodio, cobalto, estaño, dialquil-estaño, litio, potasio, magnesio y alumi-

- nio, y
- Z tiene un valor comprendido entre 1 y 4, siendo el valor de z igual a la valencia disponible de M ,
5. R_5 es oxi o imino, y
- R_4 es alquileo de cadena lineal o ramificada con 1 a 10 átomos de carbono, fenileno o alquil-fenileno, o el grupo $(CH_2)_m Y (CH_2)_n$ en donde Y es oxígeno o azufre y m y n representan independientemente, un número entero comprendido entre 1 y 3,
10. y, eventualmente, con 0,01 a 2% en peso respecto al material orgánico, de un antioxidante fenólico y de un co-estabilizador, sometiendo la composición a tratamiento térmico superior a 125°C y eventualmente bajo presión de moldeo.
- 15.

2. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el antioxidante fenólico se elige entre di- n -octadecil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxi-bencilfosfonato, di- n -octadecil-alfa, alfa'-bis(3-butyl-4-hidroxi-5-metilbencil)malonato y 2,4-bis(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-6-(n -octiltio-etiltio)-1,3,5-triacina y el tio-coestabilizador se elige entre dilauril-beta-tiodipropionato y distoaril-beta-tiodipropionato.
- 20.

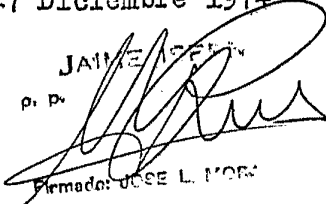
25. 3. Procedimiento para la preparación de una composición de materia estabilizada frente al deterioro por luz ultravioleta.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 69 páginas foliadas y

escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 27 Diciembre 1974

p. a.

JAIMÉ GÓMEZ
p. p.

Firmado: JOSÉ L. MORÁN