

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SALES METALICAS DE BETA-ALANINAS N,N-DISUBSTITUIDAS" 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 aquebra-
5. dizamiento motivado por la exposición a la luz, especialmente la luz ultravioleta.

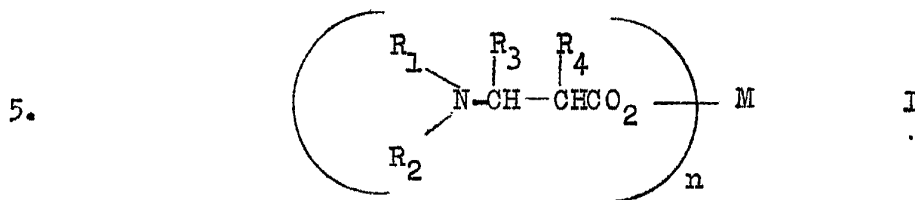
Sabido es que la radiación actínica, particularmente en la zona próxima a la ultravioleta tiene un efecto perjudicial tanto sobre el aspecto como sobre las propiedades de los polímeros orgánicos. Por ejemplo, los
10.

- poliésteres normalmente incoloros 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 vinílicas, como el cloruro de polivinilo y el acetato de polivinilo se manchan y degradan.
- 5.
- La velocidad de la oxidación por aire de las poliolefinas como el polietileno y el polipropileno se acelera materialmente con la luz ultravioleta.
- 10.

- Se conoce también el empleo de ciertas sales metálicas de aminoácidos para la estabilización de poliolefinas contra la degradación por el calor y la luz.
- 15.
- Por ejemplo, en la patente estadounidense 3.102.107 se describen las sales de níquel de ácidos alfa-amino-carboxílicos como estabilizadores de poliolefinas contra la degradación por la luz. En las patentes japonesas 4275/67, 3183/67 y 3179/67 se describen ciertas sales metálicas de N-alkil-beta-aminopropionatos como aditivos para composiciones de poliolefina tingibles. Ahora se ha descubierto que si en lugar de las sales metálicas antes citadas de aminoácidos se utilizan ciertas sales metálicas de beta-alaninas N,N-disustituidas como estabilizadores para materiales orgánicos contra la degradación por la luz se obtiene una mejora notable y sorprendente en la actividad estabilizadora frente a la luz.
- 20.
- 25.

Por consiguiente, el presente invento tiene

por objeto una nueva clase de estabilizadores frente a la luz ultravioleta que comprende un compuesto de la fórmula



en la que

10. R_1 y R_2 representan, independientemente, alquilo, fenilo, fenilo sustituido por 1 o 2 grupos de alquilo, cicloalquilo con 5 a 6 átomos de carbono, bencilo, o bencilo sustituido por un grupo de alquilo en el núcleo fenílico;

15. R_3 y R_4 representan, independientemente, hidrógeno y alquilo inferior,

20. M es un miembro elegido del grupo constituido por níquel, cromo, manganeso, zinc, aluminio, estaño, dialquil-estaño y titanio, y

25. n tiene un valor comprendido entre 1 y 4, siendo en valor de n igual a la valencia disponible de M.

El cobre y el cobalto son miembros adicionales que pueden estar representados por M antes citada.

25. En una modalidad preferida del compuesto de la fórmula I,

- R_1 y R_2 representan, independientemente, alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, ciclohexilo, fenilo, fenilo con un grupo alquílico de 1 a 12 átomos de carbono en la posición 4 del anillo fenílico, bencilo o bencilo con un grupo alquílico de 1 a 12 átomos de carbono en la posición 4 del anillo fenílico; bencilo o bencilo con un grupo alquílico de 1 a 12 átomos de carbono en la posición 4 del anillo fenílico;

- 5.
- R_3 y R_4 representan, independientemente, hidrógeno y alquilo inferior,

- 10.
- M es un miembro elegido del grupo constituido por níquel, cobalto, cromo, manganeso, zinc, aluminio, estaño y dialquil-estaño, en donde el grupo alquílico tiene de 4 a 8 átomos de carbono, y

- 15.
- n tiene un valor comprendido entre 1 y 4, siendo el valor de n igual a la valencia disponible de M.

En una modalidad mas preferida del compuesto de la fórmula I,

- 20.
- R_1 es alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, especialmente alquilo inferior, y

- R_2 es alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, fenilo, fenilo con un grupo alquílico de 1 a 12 átomos de carbono en la posición 4 del anillo fenílico, ciclohexilo, bencilo, o bencilo con un grupo alquílico de 1 a 12 átomos de carbono en la posición 4 del anillo fenílico; o bien

- 25.
- R_1 y R_2 son cada uno alquilo con 1 a 18 átomos de carbono;

R_3 y R_4 representan, independientemente, hidró-

geno y metilo;

M es un miembro elegido del grupo constituido por níquel, cobalto, cromo, manganeso, zinc, aluminio, estaño y dibutil-estaño, y

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

En la modalidad mas preferida del compuesto de la fórmula I,

10. R_1 y R_2 representan, independientemente, alquilo de 1 a 18 átomos de carbono,

M es un miembro elegido del grupo constituido por níquel, manganeso, zinc y cromo, y

R_3 , R_4 y n tienen el significado antes indicado.

15. Los estabilizadores de este invento son útiles para proteger polímeros orgánicos contra la degradación producida por luz actínica. Se ha descubierto que, dentro del concepto general de este invento, los compuestos de la fórmula I, en donde

20. R_1 es alquilo inferior, de preferencia metilo,
 R_2 es alquilo con 4 a 18 átomos de carbono,
 R_3 y R_4 son hidrógeno,
M es níquel o manganeso y n es 2,

son particularmente útiles para la estabilización de poliolefinas, por ejemplo polipropileno.

25. Este invento se refiere también a composiciones de materia estabilizadas contra el deterioro por la luz ultravioleta que comprenden un polímero orgánico sujeto normalmente a deterioro por luz ultravioleta que contiene del 0,005% al 5% en peso del polímero de los compuestos

de la fórmula I y, de preferencia, de 0,01% al 2% en peso.

- Los compuestos de este invento son estabilizadores de polímeros orgánicos sujetos normalmente a deterioro térmico, oxidativo o por luz actínica. Los materiales que así se estabilizan incluyen sustancias poliméricas orgánicas que incluyen 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-beta-insaturadas, aldehidos alfa,beta-insaturados e hidrocarburos insaturados tales como butadienos y estireno; poli-alfa-olefinas tales como polietileno de elevada y baja densidad, polietileno reticulado, polietileno clorado, polipropileno (poli(4-metil-penteno-1) y similares, incluyendo copolímeros de alfa-olefinas; como etileno-propileno, copolímeros y similares; terpolímeros de etileno-propileno con un dieno, por ejemplo, hexadieno, dicitlopentadieno, etiliden-norborneno; dienos como polibutadieno, poliisopreno y similares incluyendo copolímeros con otros monómeros; poliuretanos como son los preparados a partir de polioles y poliisocianatos orgánicos y poliamidas tales como polihexametileno, adipamida y policaprolactama; poliésteres tales como tereftalatos de polietileno; policarbonatos tales como aquellos que se preparan a partir de bisfenol-A y fosgeno; poliacetales como poliacetal de polietilen-tereftalato; poliestireno, óxido de polietileno; poliacrílicos tales co-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

mo 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.

5. 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), 10. diversos copolímeros de etilen-propileno y similares.

Los compuestos de la fórmula I muestran también una actividad coadyuvadora de la tinción, o sea, favorecen la tingibilidad de polímeros que son de difícil tinción bajo condiciones normales. Esto es de especial importancia para las poliolefinas como el polipropileno, en donde tanto la estabilidad frente a la luz como la tingibilidad son insuficientes para muchos fines técnicos.

15. Los estabilizadores de este invento se utilizan, por lo general en una cantidad comprendida entre alrededor del 0,005 a alrededor del 5% en peso de la composición estabilizada, si bien esta cantidad variará con el sustrato particular y la aplicación. Una gama ventajosa se encuentra entre 0,01 aproximadamente, y 2%, aproximadamente.

20. Para la adición a sustratos 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, com-

25.

- primiéndose, 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.
- 5.
- 10.
15. Estos compuestos pueden utilizarse también en combinación con otros aditivos tales como antioxidantes, ésteres conteniendo azufre tales como diestearil-beta-tio-dipropionato (DSTDP), 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 -alquilfenal-fosfitos, estabilizadores frente al calor, estabilizadores frente a la luz ultravioleta, absorbedores de luz ultravioleta, tales como benzotriazoles y benzofenonas, benzoatos y otras sales metálicas antiozonantes, colorantes, pigmentos, tampones, como estearato cálcico, estearato de magnesio, estearato de zinc, agentes metálicos quelantes, coadyuvadores de la tinción tales como derivados organometálicos, por ejemplo, acetato
- 20.
- 25.

de níquel, octoato y estearato coadyuvadores de la tinción organobásicos, por ejemplo, derivados de polialquil-piridina, 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.

Si bien los compuestos de este invento pueden resultar también efectivos, en cierto grado, como estabilizadores térmicos, cuando la elaboración del polímero se lleva 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 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 similares.

Los mejores resultados se obtienen con la clase preferida de estabilizadores 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 incluyen los siguientes:

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

-4-hidroxifenil)propionato],

dioctadecil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil-
fosfonato,

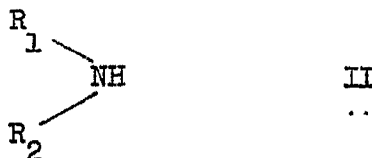
5. di-n-octadecil-1-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-etanfosfonato.

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

10. Los compuestos de este invento son también útiles como coadyuvadores de la tinción para materiales poliolefinicos, como son fibras y filamentos.

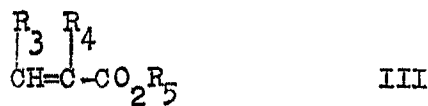
Los compuestos de la fórmula I pueden obtenerse con métodos conocidos en el arte. Por ejemplo, pueden prepararse haciendo reaccionar una amina de la fórmula

15.



en la que

20. R_1 y R_2 tienen el significado antes indicado con un compuesto de la fórmula



en la que

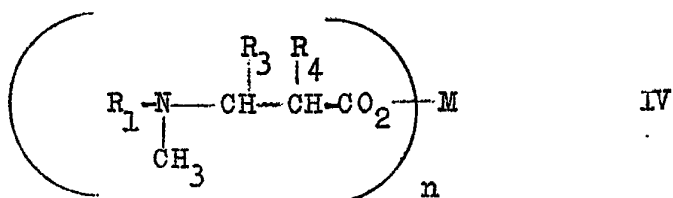
25. R_3 y R_4 tienen el significado antes indicado y R_5 es alquilo inferior, de preferencia metilo o etilo,

seguido de hidrólisis del éster con una base fuerte, por

- ejemplo, un hidróxido de metal alcalino, acidificación con un ácido mineral y, por último, el tratamiento del ácido resultante o de una sal de metal alcalino respectiva con una forma reactiva del metal. Así pues, por ejemplo, se trata una sal sódica, potásica o amónica con cloruro de níquel. De modo análogo, el empleo de otros haluros tales como dicloruro de manganeso, cloruro de aluminio y similares da por resultado la formación del derivado metálico correspondiente.
- 5.
10. Los productos de la adición de diversas aminas secundarias a ésteres de acrilato se describen por ejemplo en la patente estadounidense Nº 2.835.582; A.L. Mndzhoran y col., Arm. Khem. Zh. 23 (4), 258 (1970); D. W. Adamson, J. Chem. Soc., 1949 Supp. Issue Nº 1 S144-55;
15. D. Edwards y col., J. Pharm. Pharmacol, 16(9), 618(1964); C. Weisel y col., J. Am. Chem. Soc. 67, 1071(1945). Contrapartes de ácido de los compuestos de la fórmula I se describen en T.L. Gresham y col., J. Am. Chem. Soc., 73, 3168 (1951); V. M. Solov'ev y col., Zhur, Obschei Khim., 31, 2577 (1961); A. N. Kost, C.A. 47, 9906 f; y A. N. Kost, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 16, 859(1946).
- 20.

25. En una alternativa del procedimiento anterior, puede utilizarse acrilonitrilo o un metacrilonitrilo en lugar del compuesto de la fórmula III con subsiguiente hidrólisis del beta-aminopropionitrilo N,N-disustituido intermedio para obtener el ácido correspondiente. A continuación la conversión en la sal de ácido se lleva a cabo como se ha indicado anteriormente.

Los compuestos de la invención de la fórmula



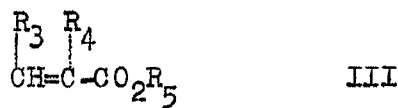
5. pueden prepararse haciendo reaccionar una amina de la fórmula



en la que

R_1 tiene el significado antes indicado, con un compuesto de la fórmula

10.



en la que

R_3 , R_4 y R_5 tienen el significado antes indicado.

15. La N-metilación subsiguiente e hidrólisis del éster, acidificación con un ácido mineral y tratamiento del ácido resultante con una forma reactiva del metal, tal como se ha indicado anteriormente, dá el compuesto de la fórmula IV.

20. En una alternativa del procedimiento inmediatamente precedente puede utilizarse acrilonitrilo o un metacrilonitrilo en lugar del compuesto de la fórmula III.

Los productos de la adición de las diversas aminas secundarias a acrilonitrilo se describen en J. H. Burckhalter y col., J. Am. Chem. Soc., 65, 2012 (1943).

25. Un método alternativo para la preparación de los estabilizadores de este invento implica hacer reaccio-

- nar un éster de beta-halopropionato de alquilo inferior o nitrilo con una amina secundaria para obtener el éster de beta-di-hidrocarbamilamino-propionato o el nitrilo que se hidroliza luego para formar el correspondiente ácido carboxílico o sal alcalinometálica y se convierte en la sal metálica como se ha descrito anteriormente.
- 5.

- Las aminas de partida y los ésteres y nitrilos insaturados utilizados en la preparación de los compuestos de este invento son materiales conocidos o pueden prepararse con métodos conocidos a partir de materiales conocidos.
- 10.

Entre las aminas útiles como material de partida se incluyen las siguientes:

- diciclohexilamina
15. diciclopentilamina
- bencilmetilamina
- bencilamina
- anilina
- p-toluidina
20. m-toluidina
- difenilamina
- metiletilamina
- ciclohexilamina
- n-pentilamina
25. p-dodecibencilamina
- 2,4-dimetilanilina
- diisobutilamina
- diisopropilamina
- dimetilamina

- 3,4-dimetilanilina
- 2,5-dimetilanilina
- 2,4-dimetilbencilamina
- 2,5-dimetilbencilamina
- 5. 1,2-dimetilbutilamina
- 1,5-dimetilhexilamina
- di-n-tetradecilamina
- dodecilamina
- octadecilamina
- 10. octilamina terciaria
- n-octilamina
- n-pentadecilamina
- N-fenilbencilamina
- tetradecilamina
- 15. aminopentano
- butilamina terciaria
- butilamina secundaria
- propilamina
- n-tridecilamina
- 20. p-n-butilanilina.

Entre los compuestos de la fórmula I se incluyen los siguientes:

- bis(N-metil-N-isoamil-beta-alanina) de níquel
- bis(alfa,beta-dimetil-di-n-propil-beta-alanina) de manganeso
- 25. bis(N-metil-N-p-tercioctilfenil-beta-alanina) de cobalto
- bis(N-p-n-dodecilbencil-N-n-hexil-beta-alanina) de níquel
- bis(N-metil-N-n-octadecil-beta-alanina) de di-n-butil-estafio

bis(alfa-metil-beta-n-propil-di-N-n-octil-beta-alanina) de níquel

bis(N,N-didiclohexil-beta-alanina) de níquel

bis(N,N-difenil-beta-alanina) de níquel

5. bis(N,N-dibencil-beta-alanina) de níquel

bis(N-metil-N-bencil-beta-alanina) de níquel

bis(N-metil-N-ciclohexil-beta-alanina) de níquel.

Los ejemplos que siguen, ofrecidos con fines ilustrativos sin que impliquen limitación, servirán para aclarar la naturaleza del presente invento.

10.

EJEMPLO 1.

Beta-(N-metil-n-butilemino)-propionato de etilo

15. A. Se calienta a 80-90°C, durante 20 horas, una mezcla agitada de N-metil-n-butilamina (42,8 g., 0,49 mol) y acrilato de etilo (55 g., 0,54 mol). Se evapora el acrilato en exceso bajo presión reducida y se destila el residuo, lo que da 80,0 g (87%) del compuesto del epígrafe, punto de ebullición 97°C a 12 mm.

20. B. Siguiendo esencialmente el procedimiento anterior (A) y substituyendo la N-metil-n-butilemina por una cantidad equivalente de

(a) N-metil-n-octadecilamina

(b) N-metil-n-octilemina

(c) di-n-propilamina

25. (d) dietilamina

se obtiene, respectivamente:

(a) beta-(N-metil-n-octadecilamino)-propionato de etilo

(b) beta-(N-metil-n-octilamino)-propionato

de etilo

(c) beta-(di-n-propilamino)-propionato de etilo

(d) beta-(dietilamino)-propionato de etilo.

5. C. Siguiendo esencialmente el procedimiento anterior (A) y substituyendo la N-metil-n-butilamina por una cantidad equivalente de N-metil-n-octadecilamina y el acrilato de etilo por una cantidad equivalente de crotonato de etilo y metacrilato de metilo se obtiene, respectivamente:

10. (a) beta-(N-metil-n-octadecilamino)-beta-metil-propionato de etilo

(b) beta-(N-metil-n-octadecilamino)-alfa-metil-propionato de metilo.

15. D. Siguiendo esencialmente el procedimiento (A) anterior y substituyendo el acrilato de etilo por una cantidad equivalente de acrilonitrilo y la N-metil-n-butilamina por una cantidad equivalente de di-n-octilamina se obtiene beta-(di-n-octilamino)-propionitrilo.

20. EJEMPLO 2.

Etil-beta-(p-n-butylfenilamino)-propionato

25. Se calienta a 80° durante 10 minutos una mezcla de p-n-butylanilina recién destilada (44,6 g., 0,3 mol) y 5 cc de ácido. Se adiciona durante un período de 30 minutos etil-acrilato (33 g., 0,33 mol) a una temperatura de 80-85°C. Después de completada la adición se calienta la mezcla a 80-85°C durante 20 horas. Se disuelve la mezcla fría en éter y se lava la solución etérea con bicarbonato sódico acuoso y agua. Se evapora la solución etérea

secada (Na_2SO_4) para obtener 74,2 g de éster bruto. La destilación dá 53,7 g (72%) del compuesto del epígrafe como la fracción con punto de ebullición de 122-125° a 0,01 mm.

5. B. Siguiendo esencialmente el procedimiento (A) anterior y substituyendo la p-n-butylanilina por una cantidad equivalente de p-n-dodecilanilina, se obtiene etil-beta-(p-n-dodecilfenilamino)-propionato.

EJEMPLO 3.

10. Beta-(N-metil-p-n-butylfenilamino)-propionato de etilo.

- A. A una solución agitada de beta-(p-n-butylfenilamino)-propionato de etilo (37,4 g., 0,15 mol) en 22 cc de metanol se adiciona una solución de 0,75 g. de cloruro sódico en 11,5 cc de agua. Se calienta la mezcla a 50° y se instilan 15 cc de solución de ácido fórmico al 90%, elevándose la temperatura a 62°C. Después de diez minutos desde completada la adición de ácido fórmico se adicionan 13,5 cc de formaldehido acuoso al 37% de modo que se mantenga controlada la vigorosa evolución de dióxido de carbono. Después de completada la adición se calienta la mezcla a 55-60°C durante unas 18 horas. Se ajusta el pH de la mezcla fría a 7 mediante la adición de hidróxido sódico acuoso y se extrae la fase orgánica con éter. Después de lavado con agua, la solución seca (Na_2SO_4) se evapora en vacío, lo que dá 39,2 g (99%) de éster bruto en forma de un aceite de color amarillo claro.

- B. Siguiendo esencialmente el procedimiento anterior (A) y substituyendo el etil-beta-(p-n-butylfenil-amino)-propionato por una cantidad equivalente de

(a) beta-(p-n-dodecilfenilamino)propionato de etilo

(b) beta-(N-dodecilamino)-propionitrilo

se obtiene, respectivamente,

(a) beta-(N-metil-p-n-dodecilfenilamino)-propionato de

5. etilo

(b) beta-(N-metil-n-dodecilamino)-propionitrilo.

EJEMPLO 4.

Clorhidrato de N-metil-n-butyl-beta-alanina

- A. Se trató con hidróxido sódico acuoso (20 g.,
10. 0,5 mol en 50 cc de agua) una solución agitada de etil-be-
ta-(N-metil-n-butylamino)-propionato (49 g., 0,423 mol)
en 250 cc de etanol. Se sometió a reflujo la mezcla durante
20 horas. Se ajustó el pH de la mezcla fría a pH 6,3 (me-
didior de pH) con la adición de ácido clorhídrico diluido.
15. Se recogió el cloruro sódico precipitado mediante filtra-
ción y se evaporó el filtrado hasta sequedad bajo presión
reducida. Se disolvió el residuo oleoso así obtenido en
isopropanol y se filtró la solución para separar el clo-
ruro sódico. Se evaporó el filtrado bajo presión reduci-
da y se calentó el residuo oleoso resultante a 70°C y 0,02
20. mm durante 18 horas. Luego se disolvió el residuo visco-
so de 63 g en 250 cc de acetona y se clarificó la solu-
ción mediante filtración. Se saturó el filtrado con clo-
ruro de hidrógeno cuando cristalizó de la solución 68,7 g
25. (83%) de clorhidrato de aminoácido, punto de fusión 124-
-127°C. Se estableció la pureza como del 99,3% mediante
valoración con ácido perclórico en ácido acético y en
presencia de acetato mercurico.

B. Siguiendo esencialmente el procedimiento an-

terior

1. Se saponificaron los ésteres siguientes para obtener las sales sódicas de los aminoácidos correspondientes, los cuales se asilaron, de preferencia, para formar los clorhidratos correspondientes:
 5. (a) beta-(N-metil-n-octadecilamino)-propionato de etilo,
 - (b) beta-(N-metil-n-octadecilamino)-beta-metil-propionato de etilo,
 10. (c) beta-(N-metil-n-octadecilamino)-alfa-metil-propionato de metilo.
2. Se saponificaron los ésteres y nitrilo siguientes para obtener los aminoácidos libres correspondientes que se aislaron como tal:
 15. (a) beta-(N-metil-n-octilamino)-propionato de etilo,
 - (b) beta-(N-metil-p-n-dodecilfenilamino)-propionato de etilo,
 - (c) beta-(N-metil-p-n-butylfenilamino)-propionato de etilo,
 20. (d) beta-(dietilamino)-propionato de etilo,
 - (e) beta-(di-n-propilamino)-propionato de etilo,
 - (f) beta-(di-n-octilamino)-propionitrilo.
- C. Se saponificó beta-(N-metil-n-dodecilamino)-propionitrilo bajo condiciones esencialmente similares para obtener las sales sódicas de N-metil-N-n-dodecil-beta-alanina.
- 25.

EJEMPLO 5.

Bis-(N-metil-N-n-butyl-beta-alanina) de níquel

- A una solución agitada del clorhidrato de aminoácido del ejemplo 4 (9,78 g 0,05 mol) en 100 cc de metanol se adicionaron 100 cc de una solución de hidróxido potásico 1N en metanol. Se calentó la mezcla a 50°C y se instiló, durante 1 hora, una solución de cloruro de níquel hexahidrato (5,94 g., 0,025 mol) en 50 cc de metanol. Durante la adición se mantuvo la temperatura a 50°C durante una hora más. Se recogió el cloruro potásico precipitado mediante filtración y se evaporó el filtrado hasta sequedad en vacío. El residuo de color verde así obtenido se disolvió en heptano y se filtró la solución del cloruro potásico insoluble. Se evaporó el filtrado bajo presión reducida y se calentó el residuo a 60°C-70°C y 0,05 mm. durante unas 6 horas. Se disolvió el residuo verde en heptano, se filtró la solución heptánica, se evaporó el disolvente bajo presión reducida y se calentó el residuo a 70°C-80°C y 0,05 mm durante 18 horas para obtener 9,1 g (97%) de la sal de níquel desecada en forma de un aceite verde viscoso.
20. Análisis para $C_{16}H_{32}N_2NiO_4$:
Calculado: Ni, 15,65%
Hallado : Ni, 15,48%

EJEMPLO 6.

Bis(N-metil-N-p-n-butilfenil-beta-alanina) de níquel

25. A. Se adicionaron 15 cc de solución de hidróxido sódico 2N a una solución agitada de N-p-butilfenil-N-metil-beta-alanina (7,85 g., 0,03 mol) en 250 cc de agua. Se clarificó la solución turbia mediante filtración y se instiló al filtrado una solución de cloruro de níquel hexa-

- hidrato (3,58 g., 0,015 mol) en 50 cc de agua. La sal de níquel se precipitó de la solución durante la adición y después de completada la adición se agitó la mezcla a la temperatura del ambiente durante tres horas. Se separó por filtración la sal de níquel y se lavó con agua. Después de secado durante 72 horas sobre P_2O_5 se disolvió la sal en benceno. Se filtró la solución bencénica, se evaporó el filtrado y se calentó el residuo de color verde así obtenido a 80-85° y a 0,01 mm durante 17 horas, lo que dió 7 g (90%) del compuesto del epígrafe.
- 5.
- 10.

Análisis para $C_{28}H_{40}N_2NiO_4$:

Calculado: Ni, 11,13%

Hallado: Ni, 11,03%

- B. Siguiendo esencialmente el procedimiento (A) anterior y substituyendo la N-metil-N-p-n-butilfenil-beta-alanina por una cantidad equivalente de N,N-di-n-octil-beta-alanina se obtuvo bis(N,N-di-n-octil-beta-alanina) de níquel.
- 15.

Análisis para $C_{38}H_{76}N_2NiO_4$:

- Calculado: Ni, 8,58%
- 20.

Hallado: Ni, 8,62%

EJEMPLO 7.

Bis(N-metil-N-n-octadecil-beta-alanina) de níquel

- A. Una solución agitada de sal sódica de N-metil-N-n-octadecil-beta-alanina (equivalente de neutralización-384), 7,6 g., 0,02 mol, en 150 cc de una mezcla de metanol-isopropanol (1:2) a 50° se trató a gotas, durante 15 minutos, con una solución de cloruro de níquel hexahidrato, 2,38 g (0,01 mol) en 45 cc de una mezcla de
- 25.

- metanol-isopropanol (1:2). Una vez completada la adición se agitó la mezcla y se sometió a reflujo durante 16 horas. Se evaporó la mezcla hasta sequedad bajo presión reducida y el aceite verde resultante se disolvió en benceno. Después de la filtración para separar el cloruro sódico se evaporó el filtrado en vacío. Se disolvió el aceite residual en hexano y se filtró la solución hexánica para eliminar una reducida cantidad de cloruro sódico. La evaporación del hexano bajo presión reducida dió 7,05 g del compuesto del epígrafe en forma de un sólido céreo, después de calentamiento a 60-70°/4 mm.
- 5.
- 10.

Análisis para $C_{44}H_{88}N_2NiO_4$:

Calculado: Ni, 7,65%

Hallado: Ni, 7,30%

15. B. Siguiendo esencialmente el procedimiento (A) anterior y substituyendo la sal sódica de N-metil-N-n-octadecil-beta-alanina por cantidades equivalentes de las sales sódicas de

- (a) N-metil-N-n-dodecil-beta-alanina
20. (b) alfa-metil-N-metil-N-n-octadecil-beta-alanina
- (c) beta-metil-N-metil-N-n-octadecil-beta-alanina
- se prepararon, respectivamente;

(a) bis(N-metil-N-n-dodecil-beta-alanina) de níquel

25. Análisis para $C_{32}H_{64}N_2NiO_4$

Calculado: Ni, 9,79%

Hallado: Ni, 9,79%

(b) bis(alfa-metil-N-metil-N-n-octadecil-beta-alanina) de níquel

Análisis para $C_{46}H_{92}N_2NiO_4$

Calculado: Ni, 7,38%

Hallado: Ni, 7,19%

5. (c) bis(beta-metil-N-metil-N-n-octadecil-beta-alanina) de níquel

Análisis para $C_{46}H_{92}N_2NiO_4$

Calculado: Ni, 7,38%

Hallado: Ni, 7,14%

10. C. Siguiendo esencialmente el procedimiento (A) anterior y substituyendo el cloruro de níquel por los complejos metálicos siguientes

15. (a) cloruro de zinc
(b) cloruro de manganeso
(c) tricloruro de cromo
(d) cloruro de cobalto(oso)
(e) cloruro de cobre

y utilizando etanol en calidad de disolvente se obtuvo respectivamente

20. (a) bis(N-metil-N-n-octadecil-beta-alanina) de zinc, punto de fusión 47-49°

Análisis para $C_{44}H_{88}N_2O_4Zn$

Calculado: Zn, 8,42%

Hallado: Zn, 8,21%

25. (b) bis(N-metil-N-n-octadecil-beta-alanina) de manganeso, punto de fusión 42-44°

Análisis para $C_{44}H_{88}N_2O_4Mn$

Calculado: Mn, 7,15%

Hallado: Mn, 7,44%

- (c) tris(N-metil-N-n-octadecil-beta-alanina)

de cromo, punto de fusión 48-50°.

Análisis para $C_{66}H_{132}N_3O_6Cr$

Calculado: Cr, 4,66%

Hallado: Cr, 4,53%

5. (d) bis(N-metil-N-n-octadecil-beta-alanina)
de cobalto

(e) bis(N-metil-N-n-octadecil-beta-alanina)
de cobre.

EJEMPLO 8.

10. Bis(N,N-di-n-propil-beta-alanina) de níquel

A. Se adicionaron 100 cc de un KOH LN en solución de metanol a una suspensión agitada de N,N-di-n-propil-beta-alanina (98,5%; 17,55 g., 0,01 mol) en 50 cc de metanol. Se calentó la mezcla a 50° y luego se trató a gotas durante 30 minutos con una solución de cloruro de níquel hexahidrato (98,4%; 12,05 g, 0,05 mol) en 60 cc de metanol. Después de completada la adición se calentó la mezcla a 50° durante 2 horas y media. Se evaporó el metanol bajo presión reducida y se recogió el residuo en benceno. Después de separar el cloruro potásico por filtración se evaporó el filtrado hasta sequedad en vacío. Se disolvió el residuo en una mezcla de benceno-heptano, se filtró, se evaporó y el cristal residual se calentó a 70°/0,01 mm durante 17 horas, lo que dió 20,1 g del complejo de níquel deseado en forma de un cristal verde.

Análisis para $C_{18}H_{36}N_2NiO_4$

Calculado: Ni, 14,55%

Hallado: Ni, 14,29%

B. Siguiendo esencialmente el procedimiento (A)

anterior y substituyendo la N,N-di-n-propil-beta-alanina por una cantidad equivalente de

- (a) N,N-dietil-beta-alanina
- (b) N-metil-N-p-n-dodecilfenil-beta-alanina
- 5. (c) N-metil-N-n-octil-beta-alanina

se prepararon, respectivamente,

- (a) bis(N,N-dietil-beta-alanina) de níquel

Análisis para $C_{14}H_{28}N_2NiO_4$

Calculado: Ni, 16,91%

- 10. Hallado: Ni, 16,69%

- (b) bis(N-metil-N-p-n-dodecilfenil-beta-alanina) de níquel

Análisis para $C_{44}H_{72}N_2NiO_4$

Calculado: Ni, 7,81%

- 15. Hallado: Ni, 7,63%

- (c) bis(N-metil-N-n-octil-beta-alanina) de níquel

Análisis para $C_{24}H_{48}N_2NiO_4$

Calculado: Ni, 12,04%

- 20. Hallado: Ni, 12,00%

EJEMPLO 9.

Prueba de exposición a la luz artificial

- 25. 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

5. Película de 0,13 mm - Se combina a fondo polvo de polipropileno sin estabilizar (Hercules Profax 6501), 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
10. compresión a 220°C la lámina molida para formar una película de 0,13 mm de espesor bajo una presión de 12,30 kg/cm² y se enfría con agua en la prensa.

(b) Método de prueba

15. 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 0,13 mm se monta en portacartulinas de IR de 7,5 x 5 cm con ventanas de 0,6 x 2,5 mm y se
20. dispone en un tambor giratorio separada 5 cms 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 polí-
25. mero 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 expre-

san en peso porcentual basado en el peso del polímero.

TABLA I

	Estabilizador frente a la luz	Tiempo en horas para 0,5 unidades de absorción de carbonilo	
		Formulación A ⁺	Formulación B ⁺⁺
5.	Bis(N-metil-N-n-octil-beta-alanina) de níquel	980	1210
	Bis(N-metil-N-n-dodecil-beta-alanina) de níquel	990	1380
10.	Bis(N-metil-N-n-octadecil-beta-alanina) de níquel	530	940
	Bis(N-metil-N-n-butil-beta-alanina) de níquel	1080	1290
	Bis(N-metil-N-p-n-butilfenil-beta-alanina) de níquel	280	680
15.	Bis(N-metil-N-p-n-dodecilfenil-beta-alanina) de níquel	480	1010
	Bis(N,N-di-n-propil-beta-alanina) de níquel	1295	1430
	Bis(N,N-di-etil-beta-alanina) de níquel	1300	1515
20.	Bis(N,N-di-n-octil-beta-alanina) de níquel	1110	1560
	Bis(beta-metil-N-metil-N-n-octadecil-beta-alanina) de níquel	590	1155
25.	Bis(alfa-metil-N-metil-N-n-octadecil-beta-alanina) de níquel	645	930

- | | | | |
|----|-----------------------------------|-----|-----|
| | Bis(N-metil-N-n-octadecil- | | |
| | -beta-alanina) de zinc | | 830 |
| | Tris(N-metil-N-n-octadecil- | | |
| | -beta-alanina) de cromo | | 920 |
| 5. | Virgen (sin estabilizador de luz) | 250 | 590 |
- + La formulación A contiene estabilizador frente a la luz al 0,5% y antioxidante al 0,2% de dioctadecil 3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencilfosfonato.
- ++ La formulación B contiene estabilizador frente a la luz 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-hidroxibencil-fosfonato.
15. Proportionalmente se obtiene una buena estabilización cuando en las composiciones de la Tabla I se encuentran presentes los compuestos de este invento en concentraciones de 0,1% y 1%.
20. 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-hidroxi-5-metilbencil)malonato, 2,4-bis(n-octiltio)-6-(3,4-ditercibutil-4-hidroxianilin)-1,3,5-triacina, 3-(3',5'-ditercibutil-4'-hidroxifenil)propionato de octadecilo,
25. 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-tris(3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)-1,3,5-trimetilben-

cilo.

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:

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

EJEMPLO 10

15. Pruebas de exposición a la intemperie

Se combinó mediante disolvente, bis(N-metil-N-n-octadecil-beta-alanina) de níquel con polipropileno en polvo (Hercules Profax 6501) en las cantidades indicadas, se agitó el polvo durante 5 minutos en una mezcladora planetaria Kitchen Aid y se secó la mezcla de polvo en un horno de vacío durante una noche con un vacío de 30 pulgadas.

20. El polvo de polipropileno conteniendo los aditivos se extruyó a 232° para formar pellas y éstas se hilaron por fusión a 260°C para formar monofilamentos de 15 denier utilizando una hilera de monofilamentos con orificio de 0,25 mm. Los monofilamentos se enfriaron al aire y se orientaron a una relación de 4:1 entre las poleas calientes (125°C) y frías y se devanaron sobre un carrete de

25.

fibra. Se montó el monofilamento sobre marcos de exposición de madera y se expusieron a la acción atmosférica directa 45° al sur en el interior de Florida. Se extrajeron periódicamente las muestras de la exposición y se sometieron a la prueba de tracción con un probador de tracción Modelo Instron Table utilizando sujetadores de fibra.

Los resultados que se exponen a continuación indican la retención porcentual de la resistencia a la tracción después de los kilolangleis indicados de la exposición de Florida. Un langlei es una medida de energía en la zona ultravioleta a la que se expusieron las muestras.

TABLA II

15. Exposición de Florida

Monofilamentos de 15 denier (nominal)
Retención porcentual de la resistencia a la tracción después de los kilolangleis indicados de la Exposición de Florida

<u>Formulación</u> [†]	<u>30</u>	<u>45</u>	<u>60</u>	<u>70</u>	<u>80</u>	<u>90</u>
Bis(N-metil-N-n-octadecil-beta-alanina) de níquel al 0,25%	80%	62%	31%	quebra dizo		
Bis(N-metil-N-n-octadecil-beta-alanina) de níquel al 0,50%	92%	73%	65%	68%	49%	36%
Bis(N-metil-N-n-octadecil-beta-alanina) de níquel al 0,75%	91%	81%	66%	69%	52%	57%
Bis(N-metil-N-n-octadecil-beta-alanina) de níquel al 0,25% + 0,25% de 2(2'-hidroxi-3',5'-di-tercibutilfenil)-5-clorobenzotriazol	92%	84%	61%	56%	33%	27%
[2,2'-tiobis(4-tercioctilfenolato)] n-butilamina níquel (II) al 0,25%	74%	12%	quebra dizo			
[2,2'-tiobis(4-tercioctilfenolato)] n-butilamina níquel (II) al 0,50%	80%	23%	quebra dizo			

TABLA II (Continuación)

<u>Formulación⁺</u>	<u>30</u>	<u>45</u>	<u>60</u>	<u>70</u>	<u>80</u>	<u>90</u>
[2,2'-tiobis(4-tercioctilfenolato)] n-butilamina níquel (II) al 0,75%	82%	67%	20%	quebra- dico		
[2,2'-tiobis(4-tercioctilfenolato)] n-butilamina níquel (II) al 0,25% + 2(2'-hidroxi-3',5'-di-tercibutilfe- nil)-5-clorobenzotriazol al 0,25%	75%	47%	quebra dizo			
Virgen ⁺	77%	11%	quebra dizo			

⁺ Cada una de las muestras probadas y el testigo contienen 0,2% de (di-n-octadecil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencil)fosfonato que es un antioxidante que impide la degradación oxidativa del polipropileno.

10. EJEMPLO 11

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 N-metil-N-n-octadecil-beta-alamina.

15.

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

20.

y se evapora el disolvente para obtener una película uniforme que, después de secada, se extrae, corta y a continuación se comprime durante 7 minutos a una temperatura de 163°C y a una presión de 140 kp/cm² para obtener una lámina de espesor uniforme (0,6 mm). Luego se cortan las

25.

láminas en tiras de 10 x 1,2 cm 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 9 (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.
- 5.
10. EJEMPLO 12.
- Se combina polietileno lineal sin estabilizar disuelto en cloruro de metileno con 0,5% en peso del sustrato de N-metil-n-octil-beta-alanina y luego se seca en vacío. A continuación se moldea la resina por extrusión en una extrusadora, fundiéndose a una temperatura de 232°C y se comprime durante 7 minutos a una temperatura de 163°C y una presión de 140 kp/cm² para formar una lámina de espesor uniforme de 2,5 mm. Luego se cortan las láminas para formar placas de 5 x 5 cm. Luego se exponen las placas en un dispositivo de exposición FS/BL y se efectúan mediciones periódicas del color utilizando un Medidor Hunter de diferenciación de color Modelo D 25. El polietileno estabilizado con el compuesto antes expuesto resulta mucho mas estable que el polietileno sin estabilizar o el polietileno no estabilizado solo con un antioxidante.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 13.

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) pre-

viamente almacenada bajo nitrógeno y se agita vigorosamente. El pH de la emulsión se ajusta a 10,5 con una solución de NaOH 0,5N.

5. 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.
10. 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.

- Se aísla por filtración el caucho coagulado a través de una estopilla y se lava con agua destilada.
15. 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.

20. Se calienta el caucho seco (25 g) bajo nitrógeno a 125^oC en una mezcladora Brabender y se le adiciona, con agitación, 0,5% del complejo de níquel de N-metil-N-n-dodecil-beta-alanina. 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 12,5 x 12,5 x 0,06 cms.

25. Las placas se someten a un 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.

EJEMPLO 14.

5. Se adiciona 0,2% en peso del complejo de níquel de N-metil-N-n-butyl-beta-alanina a 50 g de resina poli-acetálica conteniendo 0,1% de un barredor de ácido, dician-diamida, y se moltura durante 7 minutos a 200°C en un Plas-ti-recorder Brabender. A continuación se prensa la fórmula molturada para formar una lámina de 1 mm a 215°C y 25 kp/cm² durante 90 segundos, enfriándose luego rápida-mente en una prensa fría. A continuación se vuelven a mol-10. dear las láminas estabilizadas durante 2 minutos a pre-sión de contacto y durante 3 minutos a 20 kp/cm² y 215°C para obtener placas de 38-x57x3 mm. A continuación se prue-15. ba la estabilidad frente a la luz de las muestras mediante la determinación del agrietamiento superficial, pulveriza-ción y/o desarrollo del color después de la exposición en un fadeómetro de arco de carbón. Las muestras estabi-lizadas resultan mucho mas estables que las muestras sin estabilizar.

EJEMPLO 15.

20. Se combinan en seco virutas de tereftalato de polietileno secadas a fondo y sin estabilizar con 1,0% de complejo de níquel de N,N-di-n-octil-beta-alanina. Se hila por fusión un multifilamento de 60/10 denier a una temperatura de fusión de 290°C. Se enrolla la 25. fibra orientada sobre cartulinas blancas y se somete a un fadeómetro de arco de xenon. Se efectuan periódica-mente 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.

EJEMPLO 16.

5. (a) Una composición que comprende terpolímero de acrílonitrilo-butadieno-estireno y 1% en peso de N-metil-N-p-n-dodecilfenil-beta-alanina 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 del complejo de níquel de alfa-metil-N-metil-N-n-octadecil-beta-alanina 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 del complejo de níquel de N-metil-N-n-octadecil-3-alanina 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 del complejo de níquel de N,N-dietil-beta-alanina resiste mucho mejor la decoloración producida por la exposición a la luz ultravioleta que una que no contiene el estabilizador.

25.

EJEMPLO 17.

(a) Se prepara una poliamida estabilizada (nylon 6,6) incorporándole 0,1% del complejo de manganeso de N-metil-N-n-octadecil-beta-alanina. 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 del complejo de manganeso de N-metil-N-n-octadecil-beta-alanina. 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 del complejo de zinc de N-metil-N-n-octadecil-beta-alanina. 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-4-hidroxi-5-metil-bencil)malonato 2,4-bis(4-hidroxi-3,5-di-tercibutilfenoxi)-6-(n-octiltioetiltio)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(3,5-di-tercibutil-hidroxifenoxi)-6-(n-octiltio)-1,3,6-triazina
20. di-n-octadecil-3(3',5'-di-tercibutil-4-hidroxifenil)propionato, respectivamente.

EJEMPLO 18.

Prueba de tingibilidad

25. Se combinó en seco polvo de polipropileno ("Profax 6501", Hercules Powder Comp) con 0,05% en peso de octadecil beta-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)-propionato, 0,3% en peso de tiodipropionato de distearilo y 0,75% en peso del complejo de níquel indicado en la

- tabla III. Se extruyó la mezcla en una extrusora para formar pellas que se hilaron por fusión para obtener fibras de polifilamento 204/34 con las que se confeccionaron calcetines compactos. Se lavaron previamente los calcetines
5. durante 20-30 minutos a 75-95°C en un baño de agua con una relación de líquido de 40:1, con respecto al peso del tejido, conteniendo 1,5 g/l de Triton X-100, 1,0 g/l de pirofosfato tetrasódico (TSPP) y 0,5 g/l de Sequestrene 30-A. Luego se enjuagaron a fondo los calcetines en agua caliente,
10. se secaron al aire durante y se sometieron a calor durante 3 minutos en un horno de corriente de aire forzada a 120°C.

- Se cortaron trozos de cada calcetín (\sim 5 g) y todos ellos se dispusieron en un recipiente único con
15. el baño tintóreo a 45°C (relación de líquido 20:1), conteniendo 2,0 g/l de Sequestrene 30A y 2,0 g/l de Tanavol APJ-2. Se ajustó el pH a 5-6 utilizando ácido acético. Después de 10-15 minutos se adicionó el colorante (previamente dispersado en unos 20 cc de agua) y, mientras se agitaba de forma continua, se elevó la temperatura del baño
20. a 95°C a una velocidad de 1°C/minuto. Se tomó cuidado de proceder a una frecuente agitación para evitar una tinción desigual, especialmente cuando la temperatura alcanzó 70°C.

25. Después de una hora a la temperatura de tinción (manteniéndose constante el nivel de agua), se enjuagaron las muestras en agua caliente y luego se lavaron durante 20 minutos a 70-80°C en un baño (relación de líquido 20:1) conteniendo 2,0 g/l de sosa calcinada, 1,0 g/l de

ditionita sódica y 0,5 g/l de Triton X-100. Luego se enjuagaron a fondo en agua caliente y se secaron al aire (pueden secarse en una estufa de corriente de aire forzado a $\sim 90^{\circ}\text{C}$).

5. Se efectuaron cuatro tinciones independientes, o sea 1% de rojo de petramin F2B, naranja de tetramin 5R, amarillo de petramin FRL y 2% de azul oscuro de petramin GL.

10. La velocidad de la tinción se juzgó visualmente utilizando una escala de 5 etapas tal como se define en la Tabla III.

TABLA III

Velocidad de tinción del polipropileno

15.	Complejo de níquel utilizado (0,75%)	1% de rojo de petramin F2B	1% de naranja de petramin 5R	1% de amarillo de petramin FRL	2% de azul oscuro de petramin GL
	ninguno	0	1	1	0
	Níquel-bis-(N-metil-N-octadecil-beta-alanina)	5	5+	5+	5
20.	Níquel [2,2'-tio-bis-(4-tercioctilfenolato)]-n-butilamina.	4	4	4	4
	Níquel-bis-[etil-3,5-di-tercibutil-4-hidroxibencilfosfonato]	3	2	2	2

25. Escala de velocidad de tingibilidad: 0 no existe tinción
 1 muy pobre
 2 pobre
 3 regular

4 buena

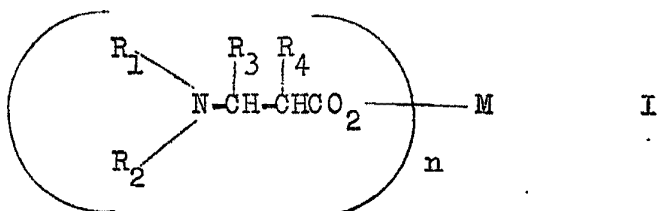
5 muy buena (5+ excelente).

REIVINDICACIONES

5. Se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente U.S.A. nº 449.881 del 11 de Marzo de 1974.

1. Un procedimiento para la preparación de sales metálicas de beta-alaninas N,N-disustituidas, de la fórmula I

10.



en la que

15. R₁ y R₂ representan, independientemente, alquilo, fenilo, sustituido por 1 o 2 grupos alquílicos; cicloalquilo con 5 a 6 átomos de carbono, bencilo o bencilo sustituido por un grupo alquílico en el núcleo fenólico,

20. R₃ y R₄ representan ambos, independientemente, hidrógeno y alquilo inferior,

M es un miembro elegido del grupo constituido por níquel, cobalto, cobre, cromo, manganeso, estaño, aluminio, estaño, dialquil-estaño y titanio, y

25. n tiene un valor comprendido entre 1 y 4, siendo el valor de n igual al de la valen-

cia disponible de M,
caracterizado porque comprende hacer reaccionar n moles
de un compuesto de la fórmula I, en donde M es sodio, po-
tasio o amonio y n es 1, con un mol de un halogenuro metá-
lico MCl_n .

5.

2. Un procedimiento para la preparación de sales
metálicas de beta-alaninas N,N-disubstituidas.


Según se describe y reivindica en la presente
memoria descriptiva que consta de 41 páginas foliadas y
escritas a máquinas por una sola de sus caras.

10.

Madrid, a 10 de Marzo 1975

p. a.

p. p. JAIME ISERN



Firmado: JOSE F. NIETO