

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

**CONCEDIDA**  
**PATENTE DE INVENCION**

19	ES	11	NUMERO	10	AI
		21	<b>455 124</b>		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			<b>18 Enero 1977</b>		

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		<b>P 26 02 673.3</b>	<b>24 Enero 1976</b>		<b>República Federal Alemana</b>

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			<b>G07D y G08K</b>		

54	TITULO DE LA INVENCION
	<b>"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PIPERIDINHIDROXIAMIDAS Y SU EMPLEO"</b>

71	SOLICITANTE (S)
	<b>HOCHST AKTIENGESELLSCHAFT</b>

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	<b>6230 Frankfurt/Main 80 - República Federal Alemana</b>

72	INVENTOR (ES)
	<b>1) Dr. Norbert Mayer                      1) a 3) de nacionalidad alemana. Han cedido sus derechos a la solicitante (Ley alemana de empleo de inventores de 25-7-1957).</b> <b>2) Dr. Gerhard Pfahler</b> <b>3) Dr. Hartmut Wieser</b>

73	TITULAR (ES)
	<b>La misma solicitante</b>

74	REPRESENTANTE
	<b>D. PABLO AGUDO OREGON</b>

**BAD ORIGINAL**

" PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PIPERIDINHIDROXIAMIDAS Y SU EMPLEO".

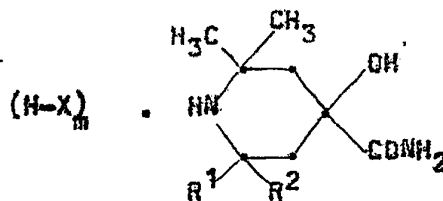
Memoria descriptiva

El invento se refiere a la obtención de piperidinhi droxiamidas, más exactamente a 2,2-dimetil-6,6-dialcohol-4-hi droxi-4-carbamoilpiperidinas y sus sales, así como a su empleo como estabilizadores para materiales orgánicos.

5

Los nuevos compuestos corresponden a la fórmula ge- neral

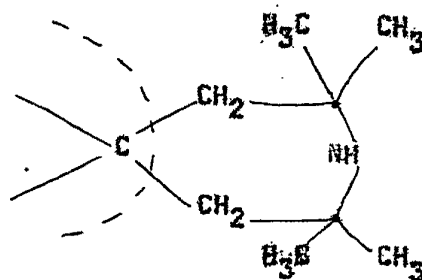
10



15

en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> tienen el significado de radicales alcoholes de cadena recta o ramificados con 1 a 12 átomos de carbono, igua les o distintos, o formando R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, junto con el átomo de car- bono al que están ligados, un anillo homocíclico saturado de 5 ó 6 eslabones, o bien un agrupamiento de la fórmula

20



mientras que N-X representa ácido fosfórico, ácido fosforoso, un ácido sulfónico alifático o aromático o ácido fosfónico, un ácido mono, di ó policarboxílico alifático, o un ácido mono ó dicarboxílico aromático, y siendo  $m = 0$ , ó  $1$ .

25

Ejemplos de representantes de las nuevas piperidina hidroxiamidas son, por ejemplo:

2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-4-carbamoilpiperidina

acetato de 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-4-carbamoilpiperidina

30

p-terc.-butil-benzoato de 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-4-carbamoilpiperidina

succinato de 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-4-carbamoilpiperidina

35

Para la obtención de las nuevas compuestas se parte de 2,2-dimetil-5,6-dialcoholpiperidinas, accesibles por procedimientos conocidos (por ejemplo Baillstein, tomo 21, pag. 249; Francis, J. Chem. Soc. 1927, pag. 2897; solicitud de patente alemana publicada nº 1.695.753). Haciendo reaccionar

40

las piperidinas con cianuros, se obtienen las cianhidras que, asimismo de la manera conocida, se saponifican preferentemente con ácidos minerales fuertes, tal como, por ejemplo, ácido clorhídrico concentrado, para obtener las amidas. Las

45

2,2,6,6-tetraalcohol-4-hidroxi-4-carbamoilpiperidinas se obtienen en forma de sales, que por medio de bases más fuertes, por ejemplo, lejías alcalinas, o de intercambiadoras de iones

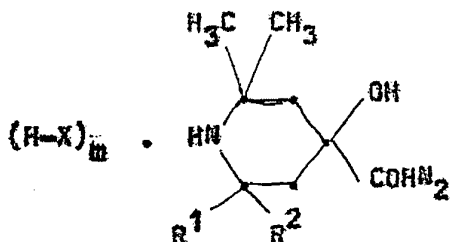
apropiados, pueden ser transformados en las bases libres.

A partir de éstas, y mediante reacción con ácidos -preferente-  
mente en presencia de un disolvente, tal como, por ejemplo,  
un alcohol o agua- se pueden obtener las sales deseadas. Tan-  
to las bases libres, como también las sales, pueden purificar-  
se mediante recristalización desde agua o alcoholes.

50

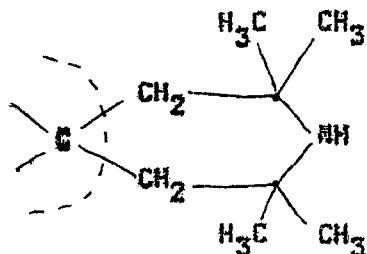
En los nuevos compuestos de la fórmula

55



son los radicales  $R^1$  y  $R^2$  radicales alcohilos de cadena rec-  
ta o ramificados con 1 a 12, preferentemente 1 a 6 átomos de  
carbono, y  $R^1$  y  $R^2$  pueden ser iguales o distintos. Especial  
interés ofrecen los compuestos que se derivan de la triacet-  
amida, fácilmente accesible, y en los que  $R^1$  y  $R^2$  son gru-  
pos metilos.  $R^1$  y  $R^2$  pueden formar también, con el átomo de  
carbono al que están ligados, un anillo homocíclico saturado  
de 5 ó 6 eslabones, por ejemplo, un anillo ciclohexánico, o  
representar un agrupamiento de la fórmula

65



70

H-X representa ácido fosfórico, ácido fosforoso, un ácido sulfónico alifático o un ácido fosfónico con 1 a 30, preferentemente 1 a 18 átomos de carbono, un ácido sulfónico o fosfónico aromático, eventualmente alcoholado, con 6 a 25, preferentemente 6 a 18 átomos de carbono, pudiendo estar presentes 1 a 3 grupos alcohilos con 1 a 16 átomos de carbono. H-X puede tener asimismo el significado de un ácido mono o dicarboxílico alifático de cadena recta o ramificado, con 2 a 34, preferentemente 2 a 18 átomos de carbono, o eventualmente también de un ácido policarboxílico con hasta 4 grupos carboxilos y en total hasta 16 átomos de carbono, o también ser un ácido mono o dicarboxílico aromático, eventualmente sustituido en  $C_1$  a  $C_6$  por alcohol o isoalcohol, con 7 a 25, preferentemente 7 a 10 átomos de carbono. En particular, y además de los ácidos fosfórico y fosforoso ya indicados, pueden citarse a manera de ejemplos: El ácido fenilfosfónico, el metilsulfónico, el dodecil sulfónico, el p-toluenosulfónico, los alcoholpoliglicolésterulfónicos, los alcoholarilpoliglicolésterulfónicos, el acético, el propiónico, el n-octónico, el 2-etil-hexónico, el láurico, el esteárico, el sebácico, el montánico, el succínico, el adípico, el azelaico, el cítrico, el tricarbálico, el benzoico, los talílicos, el p-terc.-butilbenzoico, el pftálico y el tereftálico.

El que el invento se refiera, tanto a las bases libres, como también a las sales indicadas anteriormente, o bien

95 en el caso de ácidos polibásicos, también a sales ácidas de las tetraalcohol-4-hidroxi-4-carboxilpiperidinas, lo indica en la fórmula general el índice "n", que por consiguiente es 0 ó 1.

100 Las 2,2,6,6-tetraalcohol-4-hidroxi-4-carboxilpiperidinas de acuerdo con el invento, así como sus sales, confieren a las masas polímeras sintéticas una estabilidad extraordinaria frente a la descomposición por la acción de la radiación ultravioleta o del calor. Las propiedades cromáticas de las masas polímeras no se ven afectadas por la presencia de los nuevos compuestos.

105 Por masas polímeras sintéticas que deban ser protegidas contra la influencia perjudicial de la luz y el calor, deben entenderse poliolefinas como, por ejemplo, poliisopreno, polibutadieno, poliestireno y, en especial, polipropileno y polietileno de baja y alta densidad, así como también copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-buteno, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de estireno-butadieno y copolímeros de acrilonitrilo-estireno-butadieno. Los conceptos "poli-cloruro de vinilo" y "poli-cloruro de vinilideno" deben comprender homopolímeros de cloruro de vinilo y de cloruro de vinilideno respectivamente, copolímeros de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno respectivamente con acetato de vinilo u otras monómeros sin saturar olefinicamente, poli-  
110 acetales, poliésteres como, por ejemplo, politeraftalato de  
115

120 estileno, poliamidas, por ejemplo, nylon-6, nylon-6,6 y nylon-6.10, poliuretanos y resinas epoxídicas.

La cantidad de nuevos compuestos que debe agregarse a los polímeros sintéticos, puede oscilar considerablemente en dependencia de la clase, de las propiedades y de las aplicaciones especiales del polímero que se trata de estabilizar. Por lo general se emplean 0,01 a 5, con preferencia 0,05 a 3, y en especial 0,1 a 1,5 partes en peso, con relación a la cantidad de polímero sintético. Se pueda emplear un solo compuesto, o una mezcla de varios de ellos.

130 La incorporación de los compuestos a los polímeros sintéticos se efectúa por métodos usuales. Así, por ejemplo, el estabilizador puede ser mezclado como polvo con el polímero sintético, o bien se pueda incorporar una solución, suspensión o emulsión del estabilizador a una solución, suspensión o emulsión del polímero sintético.

135 Los estabilizadores son activos, tanto por sí solos, como también mezclados con estabilizadores usuales frente a la luz (estabilizadores UV y extintores) y estabilizadores térmicos a base de antioxidantes fenólicos, sulfídicos y con contenido de fósforo.

140 Por estabilizadores usuales deben entenderse en particular: Por ejemplo, 2,6-di-terc.-butil-p-cresol, éster 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-fenilpropiónico, alcoholidienbis-alcoholfenoles, éstares tiodipropiónicos de alcoholes

145 grasas, así como sulfuro y disulfuro dioctadecílico. Como  
compuestos con contenido de fósforo pueden citarse, por ejem-  
plo, trisonilfenilfosfito, distearilpentaeritritodifosfi-  
to, ésteres del pentaeritritofosfito y otros. Ejemplos de  
absorbadores UV son los compuestos benzotriazólicos, tal co-  
150 mo el 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol, y de extin-  
tores, los quelatos metálicos.

Una combinación eficaz de estabilizadores para  
poli- $\alpha$ -olefinas exentas de halógeno, tales como, por ejem-  
plo, polimerizados de  $\alpha$ -olefinas ( $C_2-C_4$ ) de presión alta,  
155 media y baja, en especial polietileno y polipropileno o de  
copolimerizados de tales  $\alpha$ -olefinas, consiste, con relación  
a 100 partes en peso de polímero, por ejemplo en 0,01 a 5 par-  
tes en peso de uno de los compuestos e emplear de acuerdo  
con el invento, 0,05 a 5 partes en peso de un estabilizador  
160 fenólico, eventualmente 0,01 a 5 partes en peso de un coes-  
tabilizador con contenido de azufre, así como, eventualmen-  
te, 0,01 a 3 partes en peso de un metal saponificado básico  
o neutro, tales como, por ejemplo, estearato cálcico o estea-  
rato de cinc, así como, eventualmente, 0,1 a 5 partes en peso  
de un fosfito y eventualmente 0,01 a 5 partes en peso de un  
165 estabilizador UV conocido del grupo de los alcoxihidroxi-benzo-  
fenonas, hidroxifenilbenzotriazoles, éster fenólico del ácido  
salicílico, éster hidroxifenólico del ácido benzoico, éster  
mononitrílico del ácido benzilidenmalónico de los llamados

170 "quancher" (extintores), tales como los quinatos de níquel o la triamida del ácido hexametilfosfórico.

En la estabilización de homo y copolimerizados de vinilo con contenido de cloro, por ejemplo, policloruro de vinilo, policloruro de vinilideno, policloroacetato de vinilo, copolimerizados de cloruro de vinilo y  $\alpha$ -olefinas y poliolefinas cloradas, tales como por ejemplo, polietileno y polipropileno clorados, la adición de los nuevos estabilizadores, en presencia de compuestos metálicos conocidos como estabilizadores, estabilizadores epoxídicos, fosfitos y, eventualmente, alcoholes polivalentes, trae consigo asimismo una mejora de la estabilidad a la luz y al calor.

Entre los compuestos metálicos conocidos como estabilizadores figuran a este respecto Jabones de calcio, bario, estroncio, zinc, cadmio, aluminio y plomo de ácidos carboxílicos alifáticos o ácidos oxicarboxílicos con unos 12 a 40 átomos de carbono, sales de los metales citados con ácidos carboxílicos aromáticos, tales como benzoatos o salicilatos, así como (alcohol)-fenolatos de dichos metales, y asimismo compuestos de este tipo orgánicos, tales como, por ejemplo, tioglicolatos de dialcoholestaño y carboxilatos.

Estabilizadores epoxídicos conocidos son, por ejemplo ácidos grasos epoxidados de peso molecular elevado, tales como el aceite de soja, de resina y de linaza epoxidados, o bien butiloleno, así como epóxidos de  $\alpha$ -olefinas de cadena larga.

195 Como fosfitos pueden citarse el triisobutilfosfito y el triisoleurilfosfito, o bien también ésteres del pentaeritritofosfato.

Alcoholes polivalentes pueden ser, por ejemplo, la pentaeritrita, el trimetilolpropano, la sorbita o la mg  
200 nita, es decir, preferentemente alcoholes con 5 a 6 átomos de carbono y 3 a 6 grupos de OH.

Una combinación de estabilizadores para la esta-  
bilización de polímeros halogenados consiste, con relación  
a 100 partes en peso de polímero, por ejemplo en 0,01 a 10  
205 partes en peso de compuestos metálicos conocidos como esta-  
bilizadores, 0,1 a 10 partes en peso de un estabilizador  
epoxídico conocido, 0,05 a 10 partes en peso de un fosfito,  
0,1 a 10 partes en peso de un alcohol polivalente, y 0,01  
a 5 partes en peso de uno de los compuestos a emplear de  
210 acuerdo con el invento.

A continuación se explica a base de algunos ejem-  
plos el procedimiento para la obtención de los nuevos compues-  
tos, mostrándose la excelente propiedad de los mismos en ca-  
lidad de estabilizadores respecto a la luz en materiales  
215 plásticos.

Ejemplo 1

2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-4-carbamilpiperidina

A 100 g de ácido clorhídrico concentrado se le  
agregan a 20 a 25 cc, agitando y en porciones, 50 g de



245

La preparación tiene lugar de manera análoga al ejemplo 2. En lugar de ácido esteárico se emplean 3,7 g de ácido p-terc.-butilbenzoico; punto de fusión de la sal: 240°C.

Ejemplo 4

250

Succinato de 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-4-carbamoilpiperidino.

La preparación tiene lugar de manera análoga al ejemplo 2. En lugar de ácido esteárico se emplean 1,2 g de ácido succínico; punto de fusión de la sal: 230°C.

Ejemplo 5

255

Este ejemplo muestra la acción estabilizadora a la luz de algunos de los compuestos conforme al invento, al ser empleados en una poli- $\alpha$ -olefina.

260

100 partes en peso de polipropileno de un índice de fusión  $i_5$  de aproximadamente 6 g/10 minutos (determinado conforme a la norma ASTM D 1239-62 T) y de una densidad de 0,96 g/c.c., se mezclaron con

0,1 partes en peso de un éster del ácido bis-(4'-hidroxi-3'-terc.-butilfenil)-butánico

265

0,2 partes en peso de estearato cálcico, y en cada caso

0,3 partes en peso de los estabilizadores de acuerdo con el invento que han de ser examinados.

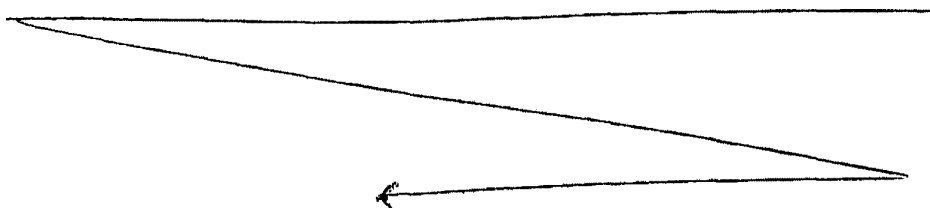
270 y durante cinco minutos se homogeneizaron en una trituradora de dos cilindros, a 200°C. La masa de plástico fundida se prensó después a 200°C para formar una placa de 1 mm de grueso. Una vez enfriada la placa, se estamparon a partir de ella probetas conforme a la norma DIN 53.455.

275 Las probetas precisas como muestras de comparación fueron confeccionadas del mismo modo, si bien suprimiendo el estabilizador que se pretende ensayar.

280 Para determinar la estabilidad a la luz, se sometieron las probetas, en un aparato para envejecimiento a la intemperia (Xenotest 150) de la casa Original Hanso Quarzlampe GmbH, a la irradiación con la luz alternativa. La intensidad de la irradiación se moduló mediante 5 mirillas IR y 1 mirilla UV (DIN 53.387).

285 El tiempo de exposición fue medido en horas ( =por manencia), al cabo del cual había descendido a 10 % el alargamiento absoluto de rotura. El alargamiento de rotura fue determinado en una máquina para ensayos de tracción de la casa Instron, a una velocidad de retirada de 5 cm/minuto. Antes del comienzo del ensayo de exposición, ascendió a 850%.

290 Los resultados han sido recopilados en la tabla siguiente:

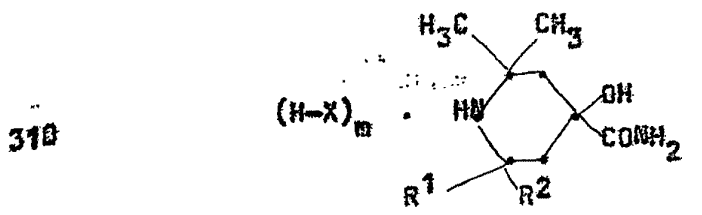


	Compuesto según el ejemplo	Permanencia (horas)
	1	>3 000
295	2	>700
	3	>700
	4	>700
	sin (comparación)	560

300 Mientras que al ser empleado la base conforme al ejemplo 1, el alargamiento de rotura ascendió al cabo de 3.000 horas todavía a 560 %, se comprobó que, al emplearse un producto usual en el comercio (octoxibenzoferona), el alargamiento de rotura al cabo de 3.000 horas era ya tan solo de 6 %, y al emplearse un quelato de níquel, de 18 %.

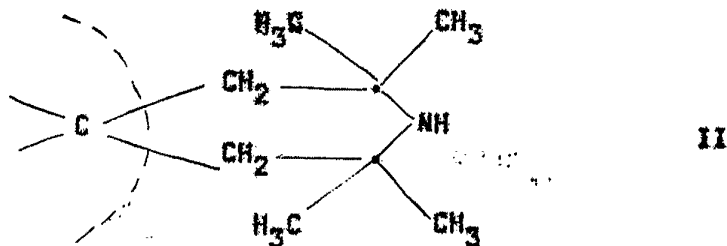
305 REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para la obtención de 2,2-dimetil-6,6-dialcohol-4-hidroxi-4-carbamoilpiperidinas y sus sales de la fórmula general



en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> tienen el significado de radicales alcohólicos de cadena recta o ramificados con 1 a 12 átomos de carbono, iguales o distintos entre sí, o bien formando R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, junto con el átomo de carbono al que están ligados, un anillo

320 homocíclico saturado de 5 ó 6 eslabonas, o un agrupamiento de la fórmula



325

mientras que H-X representa ácido fosfórico, ácido fosforoso, un ácido sulfónico alifático o aromático, un ácido mono, di o policarboxílico alifático, o un ácido mono o dicarboxílico aromático, y siendo m = 0 ó 1.

330

2). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son grupos metílicos.

3). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-4-carbamoilpiperidinio.

335

4). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por ésterato de 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-4-carbamoilpiperidinio.

5). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por p-terc.-butilbenzoato de 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-carbamoilpiperidinio

340

6). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por succinato de 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-4-carbamoilpiperidinio

345

7). Procedimiento para la obtención de los compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, con m = 0, caracteri-

zados porque 2,2-dimetil-6,6-dialcoholpiperidincianhidrinas se saponifican por procedimientos conocidos con ácidos minerales fuertes, después de lo cual se transforman los cloruros de 2,2-dimetil-6,6-dialcohol-4-hidroxi-4-carbamoilpiperidinio así producidos, con ayuda de bases más fuertes o de un intercambiador de iones apropiados, en las 2,2-dimetil-6,6-dialcohol-4-hidroxi-4-carbamoilpiperidinas.

8). Procedimiento de utilización de los compuestos de acuerdo con la reivindicación 1a, caracterizado por estabilizar polímeros sintéticos contra la influencia perjudicial de la luz y el calor, cuya estabilización se consigue porque durante la elaboración se les agregan a los polímeros -eventualmente a la vez que otras sustancias de acción estabilizadora hasta ahora conocidas- 0,01 a 5 partes en peso, con relación al polímero, de un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1.

9). Procedimiento de utilización de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque el polímero es una poliolefina.

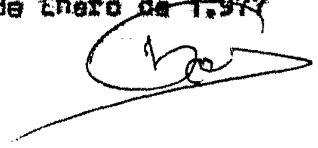
10). Procedimiento de utilización de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque el polímero contiene halógeno.

11). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PIPERIDIN HIDROXIAMIDAS Y SU EMPLEO".

Esta memoria

conste de 16 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 18 de Enero de 1.977

A handwritten signature in black ink, consisting of a circular loop followed by a horizontal stroke that tapers to the right.