



ESPAÑA

19	ES	11	464997	10	AI
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			13 DIC. 1977		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA.	33	PAIS
	31) NUMERO				
	P 25 45 647.7		11 de octubre de 1.975		REPUBLICA FEDERAL ALEMANA

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07D ; C08K		

54	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR POLIMEROS SINTETICOS

71	SOLICITANTE (ES)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72	INVENTOR (ES)
	Paul Uhrhan, Reinhard Lantzsch, Harald Oertel, Ernst Roos, Dieter Arlt.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ-ACEBO

UNE A-4 MOD. 3105

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta. *R*

20 JUL. 1978

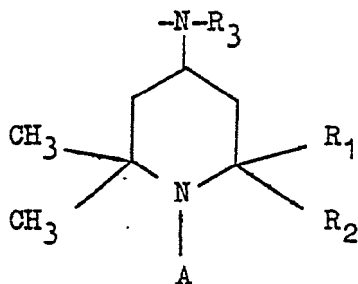
La presente invención se refiere a la estabilización de polímeros sintéticos contra la degradación mediante adición de una cantidad suficiente para evitar la degradación, de como mínimo un compuesto de fórmula general (I)

5



En esta fórmula general I, X representa el resto

10



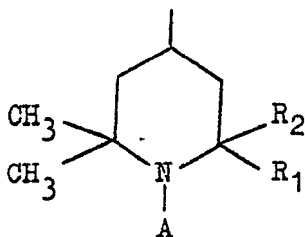
15

donde A significa hidrógeno, un resto alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 20 átomos de carbono, un resto alquenilo o alquinilo con 3 a 12 átomos de carbono, un resto aralquilo con 7 a 12 átomos de carbono o el grupo $-\text{CH}_2-\text{CHR}_4-\text{OH}$, donde R₄ significa H, metilo o fenilo; R₁ y R₂ pueden ser iguales o diferentes y representar, cada uno, un resto alquilo de cadena recta o ramificada, con 1 a 12 átomos de carbono, o R₁ y R₂ formar junto con el átomo de carbono de anillo, al cual van enlazados, un anillo cicloalquilo conteniendo 5 a 12 átomos de carbono de anillo; R₃ significa hidrógeno, un resto alquilo de cadena recta o ramificada, con 1 a 20 átomos de carbono, un resto cicloalquilo con 5 a 12 átomos de carbono, un resto aralquilo con 7 a 12 átomos de carbono, un resto β -cianoetilo, un resto β -alcoxicarboniletilo con 1 a 3 átomos de carbono en la parte alcoxi un resto arilo con 6 a 14 átomos de carbono, el grupo $-\text{CH}_2-\text{CHR}_4-\text{OH}$, donde R₄ significa H, metilo o fenilo, o el grupo

20

25

30



5

donde A, R_1 y R_2 tienen el significado arriba indicado.

Z puede tener el mismo significado como X o puede significar un grupo -NUV, donde U y V pueden ser iguales o diferentes y cada uno significar:

10 H, un resto alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 20 átomos de carbono, un resto cicloalquilo con 5 a 12 átomos de carbono, un resto aralquilo con 7 a 12 átomos de carbono o un resto arilo con 6 a 14 átomos de carbono, que, a su vez, pueden estar sustituidos por uno o varios restos alquilo con 1 a 8 átomos de carbono y por C_1 - C_4 -alcoxi, grupos hidroxilo o grupos nitro, o por átomos de cloro o de bromo.

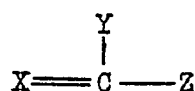
15 El resto U puede significar, además, un grupo R_5 -W, donde R_5 significa un resto arilo, en caso dado sustituido por cloro, bromo, grupos metilo o metoxi, con 6 a 10 átomos de carbono de anillo o un resto alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 8 átomos de carbono o un resto aralquilo con 7 a 12 átomos de carbono, W significa un grupo CO o SO_2 .

20 El resto Y significa un grupo de fórmula general =N- R_6 , donde R_6 puede tener los siguientes significados: H, un resto alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 20 átomos de carbono, un resto cicloalquilo con 5 a 7 átomos de carbono, un resto aralquilo con 7 a 12 átomos de carbono o un resto arilo con 6 a 14 átomos de carbono, que, a su vez, puede estar sustituido por restos alquilo conteniendo 1 a 8 átomos de carbono o por C_1 - C_4 -alcoxi, grupos hidroxilo o grupos nitro o por átomos de cloro o de bromo.

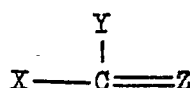
30

Los compuestos de fórmula general I con el significado arriba indicado, en los que 1, 2 ó 3 restos del grupo R_3 , U y V significan hidrógeno, se pueden representar también por las fórmulas tautómeras II y III:

5



(II)



(III)

10

En este caso, Y significa un grupo NHR_6 , donde R_6 tiene el significado arriba indicado.

15

A continuación se indican ejemplos para los restos R_1 y R_2 : metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec.butilo, n-hexilo, n-octilo, y n-dodecilo, preferentemente, sin embargo, los restos alquilo con 1-4 átomos de carbono, y, con especial preferencia, restos metilo.

20

A continuación se indican ejemplos de grupos, en los cuales R_1 y R_2 forman un anillo cicloalquilo con el átomo de carbono de anillo al cual están enlazados: anillos de espirociclopentilo, de espirociclohexilo, de espirometilciclohexilo, de espirocicloheptilo, y de espirociclododecilo, R_1 y R_2 forman preferentemente un anillo espirociclohexilo.

25

Ejemplos para A comprenden: hidrógeno, el grupo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.butilo, n-hexilo, n-octilo, n-dodecilo, alilo, α -metililo, prop-2-inilo, bencilo, α -metilbencilo, p-metilbencilo, α -naftilmetilo, β -hidroxietilo, β -hidroxipropilo o β -hidroxi- β -feniletilo. A representa preferentemente hidrógeno o un resto alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 4 átomos de carbono; tienen especial preferencia el hidrógeno y el grupo metilo.

30

Los siguientes son ejemplos de R_3 : H, grupos alquilo

de cadena recta o ramificada, tales como metilo, etilo, isopropilo, n-butilo, sec.butilo, octilo o estearilo, grupos hidroxi alquilo, tales como β -hidroxietilo, β -hidroxi- β -metiletilo, β -hidroxi- β -feniletilo; grupos cicloalquilo, tales como ciclo
5 pentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, ciclododecilo; grupos aralquilo, tal como bencilo, feniletilo; también el grupo β -cianoetilo y los restos alcocarboniletilo, tales como 2-metoxicarboniletilo, 2-isopropoxicarboniletilo y restos arilo, tales como fenilo, naftilo, asimismo grupos alquilo, alcoxi, halógeno
10 (Cl, Br, I) o grupos alquilo hidroxi-sustituidos, tales como toluilo, terc.butilfenilo, octilfenilo, metoxifenilo, butoxifenilo, clorofenilo e hidroxifenilo.

Preferentemente significa R_3 hidrógeno, restos alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 8 átomos de carbono,
15 tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, octilo; asimismo ciclohexilo, metilciclohexilo, bencilo, β -cianetilo, 2-metoxicarboniletilo y β -hidroxietilo. Tienen especial preferencia hidrógeno, metilo, ciclohexilo, bencilo, β -cianoetilo y β -hidroxietilo.

A continuación se indican ejemplos para los restos U y V: H, restos alquilo, tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.butilo, n-hexilo, n-octi
20 lo, dodecilo, estearilo, restos cicloalquilo, tales como ciclo pentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, ciclododecilo; grupos aralquilo, tales como bencilo, feniletilo, y restos arilo, tales como fenilo, naftilo, asimismo grupos arilo sustituidos por alquilo, alcoxi, bromo, cloro, hidroxi o nitro, tales como
25 toluilo, terc.butilfenilo, octilfenilo, metoxifenilo, clorofenilo e hidroxifenilo.

30 U y V significan preferentemente hidrógeno, restos

alquilo de cadena recta o ramificada con 3 a 8 átomos de carbono, tales como n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-hexilo, n-octilo; asimismo el resto ciclohexilo, el resto bencilo y restos arilo, tales como fenilo, tolilo, terc-butilfenilo, clorofenilo y naftilo. Tienen especial preferencia n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-hexilo, ciclohexilo, fenilo, tolilo, terc-butilfenilo, clorofenilo y naftilo.

Los siguientes se mencionan como ejemplos del resto R_5 : fenilo, clorofenilo, bromofenilo, tolilo, metoxifenilo, naftilo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, bencilo; preferentemente restos aromáticos, de los cuales tienen preferencia el fenilo, clorofenilo, tolilo y metoxifenilo. El resto W significa preferentemente un grupo carbonilo.

Ejemplos del resto R_6 comprenden: H, metilo, etilo, isopropilo, sec-butilo, terc-butilo, n-dodecilo, tetradecilo, octadecilo, ciclohexilo, bencilo, feniletilo, fenilo, naftilo, clorofenilo, bromofenilo, diclorofenilo, nitrofenilo, tolilo, dimetilfenilo, metoxifenilo. Tienen preferencia el hidrógeno, los restos alquilo con 3 a 12 átomos de carbono, tales como n-propilo, sec-butilo, terc-butilo, n-dodecilo, tales como ciclohexilo, fenilo, naftilo, tolilo, clorofenilo y nitrofenilo. Tienen especial preferencia H, fenilo, clorofenilo, nitrofenilo y naftilo.

A continuación se mencionan como ejemplos los siguientes compuestos de la fórmula general I de arriba:

N,N' -dimetil- N'' -[2,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina

N,N' -dimetil- N'' -[1,2,2,6,6-pentametil-piperidinil]-guanidina

N,N' -di-etil- N'' -[1-bencil-2,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guani-

- N,N'-diisopropil-N"- $\sqrt{2}$,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
N-isopropil-N'-terc.butil-N"- $\sqrt{2}$,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-
-guanidina
N,N'-di-n-butil-N"- $\sqrt{2}$,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
5 N,N'-dioctil-N"- $\sqrt{2}$,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
N,N'-dioctil-N"- $\sqrt{1}$ - β -hidroxietyl-2,2,6,6-tetrametil-piperidi-
nil]-guanidina
N,N'-didodecil-N"- $\sqrt{2}$,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
N,N'-diestearil-N"- $\sqrt{2}$,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
10 N,N'-difenil-N"- $\sqrt{2}$,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
N,N'-difenil-N"- $\sqrt{1}$,2,2,6,6-pentametil-piperidinil]-guanidina
N,N'-bis- \sqrt{p} -clorofenil]-N"- $\sqrt{2}$,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-
-guanidina
N,N'-bis- \sqrt{p} -clorofenil]-N"- $\sqrt{1}$ -alil-2,2,6,6-tetrametil-piperi-
15 dinil]-guanidina
N,N'-bis- \sqrt{p} -clorofenil]-N"-metil-N"- $\sqrt{2}$,2,6,6-tetrametil-pipe-
ridinil]-guanidina
N,N'-di-o-tolil-N"- $\sqrt{2}$,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
N,N'-di-o-tolil-N"-bencil-N"- $\sqrt{2}$,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-
20 -guanidina
N,N'-di-m-tolil-N"- $\sqrt{2}$,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
N,N'-di-p-tolil-N"- β -hidroxietyl-N"- $\sqrt{2}$,2,6,6-tetrametil-pipe-
ridinil]-guanidina
N,N'-bis- $\sqrt{6,o'}$ -diisopropilfenil]-N"- $\sqrt{2}$,2,6,6-tetrametil-piperi-
25 dinil]-guanidina
N,N'-bis- \sqrt{p} -nitrofenil]-N"- $\sqrt{2}$,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-
-guanidina
N,N'-bis- \sqrt{p} -metoxifenil]-N"- $\sqrt{2}$,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-
-guanidina
30 N,N'-bis- \sqrt{p} -metoxifenil]-N"- β -cianoetyl-N"- $\sqrt{2}$,2,6,6-tetrame-

- til-piperidinil]-guanidina
- N,N'-dinaftil-N"-[2,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- N,N'-diciclohexil-N"-[2,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- 5 N,N'-diciclohexil-N"-[1,2,2,6,6-pentametil-piperidinil]-guanidina
- N,N'-diciclohexil-N"-ciclohexil-N"-[2,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- N-acetil-N'-[2,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- 10 N-butiril-N'-[2,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- N-fenilacetil-N'-[2,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- N-benzoil-N'-[2,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- N-benzoil-N'-[1,2,2,6,6-pentametil-piperidinil]-guanidina
- N-benzoil-N'-metil-N'-[2,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- 15 na
- N-p-clorobenzoil-N'-[2,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- N-p-clorobenzoil-N'-ciclohexil-N'-[2,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- N-p-clorobenzoil-N'-[1-β-hidroxi-etil]-2,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- 20
- N-m-bromobenzoil-N'-[2,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- N-o-metilbenzoil-N'-[2,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- N-α-naftoil-N'-[2,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- N-metilsulfonil-N'-[2,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- 25 N-p-metilbencenosulfonil-N'-[2,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- N-fenil-N',N"-bis-[2,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- N-fenil-N',N"-dimetil-N',N"-bis-[2,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- 30 N-fenil-N',N"-bis-[1,2,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina

- N-2,5-diclorofenil-N',N"-bis- $\sqrt{2}$,2,6,6-tetrametil-piperidinil $\sqrt{7}$ -guanidina
- N-3-nitrofenil-N',N"-bis- $\sqrt{2}$,2,6,6-tetrametil-piperidinil $\sqrt{7}$ -guanidina
- 5 N-tolil-N',N"-bis- $\sqrt{2}$,2,6,6-tetrametil-piperidinil $\sqrt{7}$ -guanidina
- N-naftil-N',N"-bis- $\sqrt{2}$,2,6,6-tetrametil-piperidinil $\sqrt{7}$ -guanidina
- N-metil-N',N"-bis- $\sqrt{2}$,2,6,6-tetrametil-piperidinil $\sqrt{7}$ -guanidina
- N-ciclohexil-N',N"-bis- $\sqrt{2}$,2,6,6-tetrametil-piperidinil $\sqrt{7}$ -guanidina
- 10 N-feniletil-N',N"-bis- $\sqrt{2}$,2,6,6-tetrametil-piperidinil $\sqrt{7}$ -guanidina
- 4-guanidino-2,2,6,6-tetrametil-piperidina
- 4-guanidino-1,2,2,6,6-pentametil-piperidina
- 4-guanidino-1-bencil-2,2,6,6-tetrametil-piperidina
- 15 N-isopropil-N'- $\sqrt{2}$,2,6,6-tetrametil-piperidinil $\sqrt{7}$ -guanidina
- N-ciclohexil-N'- $\sqrt{2}$,2,6,6-tetrametil-piperidinil $\sqrt{7}$ -guanidina
- N-fenil-N'- $\sqrt{2}$,2,6,6-tetrametil-piperidinil $\sqrt{7}$ -guanidina
- N-fenil-N'- $\sqrt{1}$,2,2,6,6-pentametil-piperidinil $\sqrt{7}$ -guanidina
- N-p-clorofenil-N'- $\sqrt{2}$,2,6,6-tetrametil-piperidinil $\sqrt{7}$ -guanidina
- 20 N-p-terc.butilfenil-N'- $\sqrt{2}$,2,6,6-tetrametil-piperidinil $\sqrt{7}$ -guanidina
- N-o-metoximetilfenil-N'- $\sqrt{2}$,2,6,6-tetrametil-piperidinil $\sqrt{7}$ -guanidina
- N,N'-dibutil-N'- $\sqrt{2}$,2,6,6-tetrametil-piperidinil $\sqrt{7}$ -guanidina.

25 Los compuestos de fórmula general I, empleados según la presente invención como estabilizadores para polímeros sintéticos, se pueden obtener si 4-aminopiperidinas de fórmula general IV se añaden a carbodiimidas de fórmula general V. El desarrollo de la reacción se puede representar mediante la siguiente ecuación 1:

30

3673 (1962).

Su reacción con las 4-aminopiperidinas conocidas se efectúa preferentemente reuniendo los reactantes y dejándolos reaccionar entre sí durante algún tiempo a temperatura más elevada. La temperatura de reacción se encuentra en la zona entre 20°C y 200°C, preferentemente entre 50°C y 160°C; tiene especial preferencia la zona desde 80°C hasta 140°C. La duración de la reacción se encuentra en la zona de 1 a 24 horas, preferentemente 1 a 16 horas. Tiene especial preferencia el margen de 2 a 10 horas.

Los reactantes se pueden reaccionar entre sí en cualquier proporción cuantitativa. Tiene preferencia el empleo de 1 a 1,5 moles de 4-aminopiperidinas y especialmente preferente el empleo de 1 a 1,1 moles de 4-aminopiperidina por mol de carbodiimida.

La reacción se puede realizar en un disolvente que sea inerte bajo las condiciones de reacción. Tales disolventes son, por ejemplo, hidrocarburos tales como bencina de lavado, tolueno, xileno; asimismo clorobenceno, o-diclorobenceno, acetato de glicolmonometiléter, dioxano, etc. Preferentemente se trabaja, sin embargo, sin disolvente.

Por lo general, se realiza la reacción a presión normal, pero también se puede trabajar a presión más reducida o bien más elevada. En caso dado, puede ser especialmente ventajoso trabajar a presión más alta hasta unos 10 bares, especialmente hasta unos 5 bares, para lograr una velocidad de reacción más alta y tiempos de reacción más cortos.

Además de las carbodiimidias monómeras de fórmula general V se pueden emplear también para la reacción carbodiimidias polímeras del tipo que se obtienen fácilmente de isociana-

tos polifuncionales según el método descrito en J. Amer. Chem. Soc. 84, 3673 (1962), en cuyo caso la reacción se efectúa en forma análoga a la descrita más arriba. Las guanidinas polí-
5 meras obtenidas de esta manera se pueden emplear, según la pre-
sente invención, como estabilizadores para polímeros sintéti-
cos.

Si es necesario, los productos de reacción sólidos se pueden purificar por recristalización, mientras los produc-
tos líquidos se purifican, en caso dado, por destilación en
10 vacío.

El procedimiento se puede realizar naturalmente tam-
bién en forma continua en un aparato del tipo comúnmente emplea-
do para los procedimientos continuos.

La expresión "polímeros sintéticos" comprende los si-
15 guientes productos: poliuretanos, polímeros de óxido polietil-
énico, polímeros de óxido polipropilénico, polímeros de poli-
epóxido, poliamidas, por ejemplo, nylon 4, nylon 6, nylon 11,
nylon 12, nylon 6,6, nylon 6,10 o copoliamidas de los componen-
tes arriba mencionados; poliamidas aromáticas de, por ejemplo,
20 ácido isoftálico y ácido tereftálico, m-fenilendiamina y/o p-
-fenilendiamina; poliésteres tales como tereftalato de polietil-
leno, tereftalato de polibutileno o ésteres de copoliéster seg-
mentado de óxido dihidroxipolitetrametileno, ácido tereftáli-
co/ácido isoftálico-etilenglicol/1,4-butandiol ó 1,4-ciclohe-
25 xandiol; policarbonatos; poliimidaz, plásticos basados en ce-
lulosas tal como, por ejemplo, acetato de celulosa, butirato
de celulosa, poliacetales tales como polioximetileno; poliole-
finas, tales como polietileno de densidad baja y alta, polipro-
pileno, poliestireno, polibutadieno, poliisopreno, polipentena
30 meros, poliacrilonitrilo, así como homopolímeros de otras ole-

5 finas y copolímeros, tales como copolímeros de etileno/propileno, copolímeros de dieno de etileno/propileno, copolímeros de etileno/butileno, copolímeros de etileno/acetato de vinilo, copolímeros de estireno/butadieno, copolímeros de estireno/acrilonitrilo, copolímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno; cloruro de polivinilo y cloruro de polivinilideno; copolímeros de cloruro de vinilo con cloruro de vinilideno y copolímeros de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno con acetato de vinilo y otras olefinas, por ejemplo, acrilonitrilo; resinas de poliéster insaturadas.

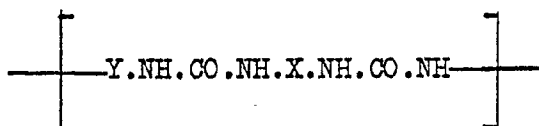
10 Un grupo especialmente importante de polímeros a estabilizar son los poliuretanos elásticos que, en caso dado, se pueden presentar en forma espumada y que se pueden obtener según procedimientos conocidos a partir de productos de partida conocidos. Los poliuretanos se obtienen por lo general por
15 reacción de compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular (por ejemplo, poliéster o poliéter con un peso molecular de unos 500 hasta 5000, puntos de fusión preferentemente inferiores a 60°C) y poliisocianatos alifáticos, aralifáticos o aromáticos (preferentemente diisocianatos aromáticos, tales como toluilendiisocianato o difenilmetan-4,4'-diisocianato), así como los llamados agentes prolongadores de cadena, es decir, compuestos de bajo peso molecular (peso molecular, por
20 ejemplo, 18 hasta 400) con 2 o más grupos reactivos con respecto al isocianato (por ejemplo, agua, dioles de bajo peso molecular, diaminas, dihidrazidas o compuestos similares, tales como, por ejemplo, aminoalcoholes, aminohidrazidas, hidroxihidrazidas, aminosemicarbazidas, semicarbazidohidrazidas, ésteres de semicarbazidocarbazina o correspondientes mezclas
25 de estos agentes prolongadores de cadena obtenidos en una o en

varias etapas, bien en fusión o en disolventes según un gran número de procedimientos conocidos y modificables.

Como productos de partida sean mencionados como ejemplo: poliésteres de ácido adípico y dialcoholes con 2 hasta
5 unos 10 átomos de carbono, preferentemente aquéllos con más de 5 átomos de carbono, pudiéndose emplear también los dialcoholes para la reducción de los puntos de fusión de los poliésteres en la mezcla; poliésteres de caprolactona y dialcoholes, también dioles de polialquilenéter, especialmente dioles de
10 politetrametilenéter, dioles de politrimetilenéter, polipropilenglicol y correspondientes copoliésteres. Diisocianatos preferentes son los diisocianatos aromáticos, tales como difenilmetan-4,4'-diisocianato, tolilendiisocianato, diisocianatos aralifáticos, tales como m-xililendiisocianato y hasta diisocianatos alifáticos, tales como hexametilendiisocianato y di-
15 ciclohexilmetan-4,4'-diisocianato. Tales productos de partida se hacen reaccionar, en caso dado, con dialcoholes adicionales, para formar productos de adición previos de NCO, que preferentemente tienen las estructuras indicadas en la patente
20 belga nº 734.194. Como agentes prolongadores de cadena entran en consideración - en caso dado como mezcla o en reacción en etapas - el agua y/o los di- o trialcoholes, tales como butan-1,3-diol y p-xililenglicoles, trimetilolpropano, los aminoalcoholes, tales como etanolamina, las diaminas tales como difenilmetan-4,4'-diamina, 3,3'-dicloro-difenilmetan-4,4'-diamina,
25 preferentemente, sin embargo, las diaminas alifáticas tales como etilendiamina, 1,2-propilendiamina, isoforondiamina, meta-xililendiamina, así como hidrazina o dihidrazidas, tales como carbodihidrazida, dihidrazida de ácido oxálico, dihidrazida de ácido glutárico, dihidrazida de ácido pimélico, dihidrazida de
30

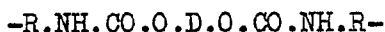
ácido tereftálico, β -alanilhidrazida o hidrazidas de semicarbazida, tales como hidrazida de β -semicarbazido-alanilo, en caso dado las mezclas de los agentes prolongadores de cadena.

Con preferencia se estabilizan poliuretanos que, adicionalmente a los grupos uretano, contienen grupos -NH-CO-NH formados por la reacción de grupos isocianato con agua y/o compuestos conteniendo grupos NH₂ en posición final (por ejemplo, diaminas, dihidrazidas, carbodihidrazidas, semicarbazidas, hidrazidas o hidrazina) y que tienen una estructura molecular segmentada, sustancialmente lineal, son solubles en disolventes altamente polares, tales como dimetilformamida o dimetilacetamida antes de su conformación y cuyos segmentos característicos se pueden caracterizar por la siguiente sección de fórmula:



Este segmento se puede formar por la reacción de un producto de adición previo de NCO OCN.Y.NCO con un agente prolongador de cadena H₂N.X.NH₂.

El resto -Y- del producto de adición previo de NCO puede estar constituido, por ejemplo, como sigue:



o puede tener cualquier otra composición normal (véase patente belga nº 734.194).

En la fórmula de arriba, R significa un resto alifático, aralifático o aromático difuncional (de un diisocianato), D significa el resto de un compuesto polihidroxílico de peso molecular relativamente alto con un peso molecular desde 500

hasta 5000 y con puntos de fusión inferiores a 60°C sin grupos hidroxilo en posición final (por ejemplo, el resto de un polialquilenéter, poliéster, poliacetal, poli-N-alquiluretano). X es el resto de un prolongador de cadena difuncional conteniendo grupos NH₂ en posición final sin los grupos NH₂ en posición final, por ejemplo, un resto alifático, aralifático, aromático o heterocíclico, un resto -HN-CO-alquileneno-CO-NH, un resto -NH-CO-NH-(CH₂)₂-CO-NH o un enlace entre dos átomos de nitrógeno. La síntesis de los poliuretanos (úreas) de este tipo se describe en detalle, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1.270.276 y en la patente belga 734.194. Los materiales espumados de poliuretano se pueden obtener, por ejemplo, bajo adición de los estabilizadores a los componentes de partida (por ejemplo, poliésteres), según procedimientos y recetas conocidas, (véase, por ejemplo, Kunststoff-Handbuch, volumen VII, Polyurethane, Carl Hanser Verlag, Munich, 1966, páginas 440 a 457, 504 a 531).

Debido a sus destacadas propiedades los polímeros sintéticos tienen un amplio margen de aplicación, por ejemplo, como hilos, fibras, películas, lacas o placas. El inconveniente en estos polímeros sintéticos radica, sin embargo, en su mala estabilidad a la luz y al calor. Los elastómeros de poliolefina, poliamida y poliuretano, por ejemplo, sufren bajo los efectos de la luz y del calor una considerable degradación, que se refleja en la pérdida de sus favorables propiedades mecánicas y también en una decoloración ocasionalmente muy considerable.

Para estabilizar estos polímeros sintéticos se han propuesto, por esta razón, una serie de distintos agentes de estabilización, tales como derivados del fenol, compuestos de

benzofenona o derivados del benzotriazol. Estos productos, sin embargo, no son totalmente satisfactorios.

5 Se ha descubierto ahora que los compuestos correspondientes a la fórmula general (I) le dan a los polímeros sintéticos un excelente grado de protección contra la degradación.

10 Los estabilizadores se emplean en especial para estabilizar los polímeros sintéticos contra la decoloración y degradación bajo los efectos de la luz visible y/o ultravioleta, calor y/o influencias atmosféricas, tales como oxígeno, óxidos de nitrógeno, cloro y gases de combustión.

15 El compuesto de fórmula general (I) empleado como estabilizador según la presente invención se puede incorporar fácilmente en el polímero sintético por cualquiera de los procesos normales para incorporar aditivos en un polímero. Por ejemplo, el estabilizador líquido, moldeado o en forma de polvo sólido se puede mezclar con el polímero sintético o se puede mezclar en forma de una solución, suspensión o emulsión con una fusión, solución, suspensión o emulsión del polímero sintético. El mezclado se puede efectuar en caso dado durante la
20 preparación del polímero. En el caso de filamentos, el estabilizador se puede hasta aplicar sobre la superficie en forma de una fusión del preparado o se puede incorporar durante el proceso de hilado en húmedo desde un baño de coagulación sobre los filamentos en forma de gel.

25 La cantidad del estabilizador a emplear según la presente invención depende de la clase y del uso especial del polímero y se encuentra en el margen de consideraciones por el especialista. Por lo general asciende la dosificación del estabilizador de un 0,01 hasta un 5 % en peso, preferentemente
30 de un 0,05 hasta un 3,5 % en peso, con especial preferencia de

un 0,05 hasta un 2,5 % en peso, referido a la cantidad del polímero.

Adicionalmente a los estabilizadores según la presente invención en el polímero se pueden incorporar otros aditivos conocidos. Tales aditivos comprenden antioxidantes del tipo de los fenoles estéricamente impedidos, por ejemplo, 2,6-di-
5 -terc.butil-p-cresol; 4,4'-tiobis-(6-terc.butil-3-metilfenol); 2,2'-tiobis-(6-terc.butil-4-metilfenol); α, α' -bis-(2-hidroxi-3,5-dialquilfenil)-p-diisopropilbencenos; α, α' -bis-(2-hidroxi-3,5-dialquilfenil)m-diisopropilbencenos; 2,2'-metilen-bis-
10 --(4-metil-6-terc.butilfenol); 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-ciclohexilfenol); 1,1,3-tris-(5-terc.butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-butano; tetraquis-(3,5-di-terc.butil-4-hidroxifenil-propionil-oximetil)-metano; asimismo los compuestos del azufre di-
15 valente, tales como, por ejemplo, ditiopropionato dilaurílico; compuestos del fósforo trivalente, tales como, por ejemplo, fosfito trifenílico, fosfito tris-(p-nonilfenílico), y absorbentes de ultravioleta basados en 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazoles, tales como, por ejemplo, 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc.butil-2'-hidroxifenil)-5-
20 -clorobenzotriazol; o absorbentes ultravioletas basados en benzofenonas, tales como, por ejemplo, 2-hidroxi-4-octoxibenzofenona; 2',4'-di-terc.butilfenil-3,5-di-terc.butil-4-hidroxibenzoato; ésteres de ácido cianoacrílico, tales como, por ejemplo, α -ciano- β -metil- β -(p-metoxifenil)-acrilato y otros estabilizadores ligeros, tales como, por ejemplo, níquel de 2,2'-tiobis-(4-terc.octilfenolato)-n-butilamina.

En caso dado se pueden emplear como estabilizadores al mismo tiempo dos o más compuestos correspondientes a la fórmula general (I) según la presente invención.

30

Los ejemplos siguientes sirven solamente para explicar la invención con más detalle. Las estructuras de los compuestos se fijan inequívocamente por sus espectros de resonancia nuclear y espectros de masa. M^+ es la abreviatura para la masa del ión molecular en el espectro de masa.

Ejemplo 1

N,N'-d ciclohexil-N"-2,2,6,6-tetrametil-piperidinil7-guanidina

51,5 g de d ciclohexilcarbodiimida y 44,5 g de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina se mezclan y la mezcla se calienta a continuación durante 6 horas a 140°C en ausencia de aire y humedad. Los constituyentes volátiles se separan por destilación en alto vacío. Después de enfriar se obtienen 82 g del compuesto arriba mencionado en forma de una resina amarilla.

$C_{22}H_{42}N_4$ (362,6) hallado M^+ 362.

Ejemplo 2

N-isopropil-N'-terc.butil-N"-2,2,6,6-tetrametil-piperidinil7-guanidina

14,0 g de N-isopropil-N'-terc.butil-carbodiimida y 21,3 g de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina se mezclan y se calienta durante 8 horas a 120°C en ausencia de aire y humedad. La mezcla de reacción se fracciona entonces en alto vacío obteniéndose 17 g del compuesto de arriba en forma de un líquido incoloro con el punto de ebullición ($bp_{0,03}$) de 110°C.

$C_{17}H_{36}N_4$ (296) hallado M^+ 296.

Ejemplo 3

N,N'-difenil-N"-2,2,6,6-tetrametil-piperidinil7-guanidina

44,5 g de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina se agregan lentamente, gota a gota, a 38,8 g de difenilcarbodiimi

da. La masa formada durante la reacción exotérmica se calienta durante 1 hora a 140°C, a continuación se enfría y se hierve dos veces con bencina de lavado. Después de filtrar y secar se obtienen 60 g del compuesto de arriba en forma de un polvo incoloro que funde a 170°C.

5

$C_{22}H_{30}N_4$ (350,5) hallado M^+ 350

Ejemplo 4

N,N'-bis-(o,o'-diisopropilfenil)-N"-2,2,6,6-tetrametil-piperidinil-guanidina

10

Se mezclan 72,5 g de bis-(o,o'-diisopropilfenil)-carbodiimida con 34,1 g de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina y la mezcla se calienta durante 10 horas a 140°C. Las fracciones volátiles se separan por destilación en alto vacío a 140°C y el residuo se enfría dando 104 g del compuesto de arriba en forma de una resina amarilla.

15

$C_{34}H_{54}N_4$ (518,8) hallado M^+ 518.

Ejemplo 5

N,N'-bis-(p-clorofenil)-N"-2,2,6,6-tetrametil-piperidinil-guanidina

20

Se agregan, gota a gota 44,5 g de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina a 52,6 g de bis-(p-clorofenil)-carbodiimida. La mezcla se agita durante 10 horas a 140°C y a continuación se fracciona en alto vacío, obteniéndose 43 g del compuesto de arriba en forma de un líquido amarillento que hierve a (bp_{0,02}) 180°C que cristaliza lentamente.

25

$C_{22}H_{28}Cl_2N_4$ (419,4) hallado M^+ 418 ^{35}Cl .

Ejemplo 6

N,N'-bis-(o-metilfenil)-N"-2,2,6,6-tetrametil-piperidinil-guanidina

30

Se agregan, gota a gota 44,5 g de 4-amino-2,2,6,6-te-

trametilpiperidina, a 44,2 g de bis-[o-metilfenil]-carbodiimida. La mezcla se agita durante 10 horas a 120°C y los constituyentes volátiles se separan a continuación por destilación en alto vacío a 140°C. Después de enfriar se obtiene el compuesto en forma de una resina amarillenta en un rendimiento de 68 g.

C₂₄H₃₄N₄ (378,6) hallado M⁺ 378.

Ejemplo 7

El ejemplo 7 describe la obtención de una guanidina polímera a partir de una carbodiimida polímera.

Se disuelven 13,1 g de una carbodiimida polímera, obtenida a partir de una mezcla de 80 partes de 2,4-toluilendiisocianato y 20 partes de 2,6-toluilendiisocianato según el método descrito en J. Amer. Chem. Soc. 84, 3673 (1962), en 50 cc de tolueno y se agregan 35 g de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina. La solución resultante se agita durante 1 hora a temperatura ambiente y después a reflujo durante 4 horas. Seguidamente se separa el disolvente por destilación en vacío y el residuo se libera en alto vacío de los últimos constituyentes volátiles. Se obtienen 44 g de guanidina polímera en forma de una resina marrón claro.

Ejemplo 8

a) Procedimiento para la obtención del poliuretano a estabilizar

1000 partes de un poliéster mixto de ácido adípico/hexandiol-1,6/2,2-dimetilpropandiol-1,3 (proporción molar de los glicoles 65:35; peso molecular 1860) se mezclan con 19,8 partes de N-metil-bis-(β-hidroxiopropil)-amina, 280,7 partes de diisocianato de difenilmetano-4,4', y 328 partes de dimetilformamida y se calienta durante 72 minutos a 45 hasta 50°C.

Después de enfriar a temperatura ambiente presenta el prepolí-
mero de NCO formado un contenido en NCO de un 2,92 % (referido
a la sustancia sólida).

748 partes de esta solución de prepolímero se intro-
ducen bajo agitación en una solución de 33,7 partes de $H_2N.NH.$
CO.NH.OH₂.CH₂.CO.NH.NH₂ en 67 partes de agua y 1570 partes de
dimetilformamida. La solución viscosa homogénea se pigmenta
con un 4 % de rutilo, calculado sobre los sólidos, y tiene una
viscosidad de 440 poises a 25°C.

b) Medición del efecto estabilizador en películas y filamen-
tos (cortados) de elastómero

Los estabilizadores y las sustancias comparativas se
agregan (en forma de una solución concentrada en dimetilforma-
mida) a las soluciones elastómeras en las cantidades especifi-
cadas, seguido de agitación para su homogenización, después de
lo cual las soluciones se procesan a artículos conformados.

Las soluciones se aplican preferentemente sobre pla-
cas de vidrio en espesores de capa de unos 0,2 mm y se secan
en un armario secador a 70-100°C para formar las películas.

Las películas se pueden cortar en un ensayo de scree-
ning en tiras de aproximadamente 1 cm de ancho exponiéndose a
la luz en un fadeómetro (enjuiciamiento del descoloreamiento y
comportamiento cualitativo de la degradación bajo exposición a
la luz).

Las películas se cortan preferentemente en una máqui-
na cortadora de películas en filamentos rectangulares con un
denier total de unos 200 a 300 dtex y se exponen a la luz en
forma de estos filamentos cortados. Debido a la gran superfi-
cie de los filamentos, el daño causado por la acción de la luz
es más intenso y sustancialmente equivalente al comportamiento

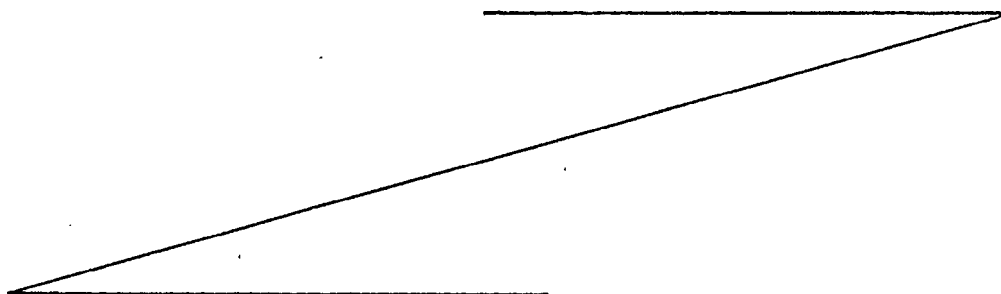
de los filamentos hilados en escala industrial. Las soluciones se pueden hilar también por el proceso de hilado húmedo o seco.

c) Adiciones de estabilizador y efecto estabilizador

5 Las cantidades de estabilizador especificadas se agregaron a las soluciones de elastómero de poliuretano (úrea) a), las soluciones se secaron para formar películas y las películas, después de cortar a filamentos de 300 dtex, se expusieron a la luz en un fadeómetro, (véase tabla) y (en algunos casos) se comprobó su resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura y decoloración (véase tabla 1).

10 Las soluciones de elastómero conteniendo un 2 % de estabilizador 1) se procesaron a filamentos elastómeros (aproximadamente 300 dtex) tanto por el procedimiento de hilado en seco, como por el procedimiento de hilado en húmedo. Estos filamentos mostraron sustancialmente la misma estabilización a la decoloración y aproximadamente los mismos tiempos de valor medio de las resistencias a la rotura bajo exposición a la luz ultravioleta que los hilos cortados de las películas.

20 Los aditivos estabilizadores tenían un efecto estabilizador claro tanto contra la deterioración de la resistencia a la tracción, reducción en el alargamiento a la rotura y, en particular, contra la decoloración bajo los efectos de la luz.



T A B L A 1

Efecto estabilizador en poliésteruretanos (según el ejemplo 8/a): Resistencia a la tracción/alargamiento a la rotura y decoloración de filamentos cortados con y sin adición de estabilizador

Estabilizador según el ejemplo N°	Cantidad de estabilizador agregado (calculado en sólidos) %	Resistencia a la tracción/alargamiento a la rotura y decoloración de los filamentos cortados (300 dtex) después de ensayo en el fadómetro durante					
		0	22	44	66	88 horas	
(Comparación)	ninguna	0,53/620 incoloro	0,37/525 amarillento-amarillo	0,22/436 amarillo	n.m. marrón-amarillo	n.m. marrón-amarillo	
1	2,0	0,61/590 incoloro	0,56/570 incoloro	0,48/540 incoloro	0,46/530 incoloro	0,35/485 casi incoloro	
1	1,5	incoloro	incoloro	incoloro	incoloro	incoloro	casi incoloro
1	1,0	incoloro	incoloro	incoloro	casi incoloro	casi incoloro hasta amarillento	
1	0,5	incoloro	incoloro	incoloro	casi incoloro	casi incoloro hasta amarillento	
1	0,3	incoloro	incoloro	incoloro	casi incoloro	amarillo	
(1)	(0,1)	incoloro	incoloro	casi incoloro	amarillento	amarillo	
4	2,0	0,55/640 incoloro	0,55/640 incoloro	0,42/550 casi incoloro	0,40/545 amarillento	0,30/490 amarillento	
3	2,0	0,61/675 incoloro	0,54/655 incoloro	0,44/630 casi incoloro	0,42/620 amarillento	0,30/560 amarillento	
5	2,0	0,58/670 incoloro	0,54/665 incoloro	0,45/610 casi incoloro	0,37/560 casi incoloro	0,29/486 amarillento	

T A B L A 1

Efecto estabilizador en poliésteruretanos (según el ejemplo 8/a): Resistencia de filamentos cortados con y sin adición de estabilizador

Estabilizador según el ejemplo Nº	Cantidad de estabilizador agregado (calculado en sólidos) %	Resistencia y decoloración después	
		0	22
(Comparación)	ninguna	0,53/620 incolore	0,37/6 amarillo amarillo
1	2,0	0,61/590 incolore	0,56/6 incolore
1	1,5	incolore	incolore
1	1,0	incolore	incolore
1	0,5	incolore	incolore
1	0,3	incolore	incolore
(1)	(0,1)	incolore	incolore
4	2,0	0,55/640 incolore	0,55/6 incolore
3	2,0	0,61/675 incolore	0,54/6 incolore
5	2,0	0,58/670 incolore	0,54/6 incolore

Resistencia a la tracción/alargamiento a la rotura y decoloración

Resistencia a la tracción/alargamiento a la rotura
(cN/dtex) / (%)
y decoloración de los filamentos cortados (300 dtex)
después de ensayo en el fadeómetro durante

22	44	66	88 horas
0,37/525 amarillento- amarillo	0,22/436 amarillo	n.m. marrón-amarillo	n.m. marrón-amarillo
0,56/570 incoloro	0,48/540 incoloro	0,46/530 incoloro	0,35/485 casi incoloro
incoloro	incoloro	incoloro	casi incoloro
incoloro	incoloro	casi incoloro	casi incoloro hasta amarillento
incoloro	incoloro	casi incoloro	casi incoloro has- ta amarillento
incoloro	incoloro	casi incoloro	amarillo
incoloro	casi incoloro	amarillento	amarillo
0,55/640 incoloro	0,42/550 casi incoloro	0,40/545 amarillento	0,30/490 amarillento
0,54/655 incoloro	0,44/630 casi incoloro	0,42/620 amarillento	0,30/560 amarillento
0,54/665 incoloro	0,45/610 casi incoloro	0,37/560 casi incoloro	0,29/486 amarillento

Los tiempos de valor medio de la resistencia a la tracción después de exponer a la luz se mejoraron considerablemente por la adición del estabilizador (aproximadamente una mejora de un 100 % hasta 200 %: desde unas 30 hasta unas 90 horas en el fadeómetro), las demás propiedades elásticas, tales como alargamiento a la rotura, módulo y alargamiento permanente, se mantuvieron mucho más satisfactoriamente. Las superficies de las películas de poliuretano y los revestimientos se mantuvieron elásticos en su alargamiento, mientras que en el caso de las películas con resistencia a la tracción considerablemente reducida desarrollaron una superficie agrietada.

Otra característica sorprendente de los aditivos estabilizadores es su eficacia al ser agregados en pequeñas cantidades. También una adición de un 0,1 % en peso hace reconocible un claro efecto estabilizador inicial, mientras que con mayores intensidades de luz es menos eficaz. En cantidades superiores a aproximadamente un 0,3 %, sin embargo, los aditivos estabilizadores tienen un efecto estabilizador claro, que mediante ulterior aumento de la cantidad presenta, sin embargo, sólo una reducida mejora en el efecto con respecto a la decoloración.

La combinación con otros tipos de antioxidantes, por ejemplo, del tipo fenólico, aporta ciertas ventajas, si bien predomina generalmente la influencia de los estabilizadores según la presente invención.

La especial eficacia de los estabilizadores no está confinado solamente al resto tetrametilpiperidino, sino que es modificado decisivamente por la constitución total del estabilizador. Esto se ilustra en el ensayo comparativo resumido en

la tabla 3, donde compuestos similares (véase tabla 2) presentan un efecto mucho más débil. La eficacia particular de los estabilizadores según la presente invención no se podía derivar de ello.

5

T A B L A 2

Sustancias comparativas:

		HO	CN	Según:
				FR-PS 1,360,030
10	A	H ₃ C	N	US-PS 3,334,103
		H ₃ C	H	FR-PS 1,526,656
			CH ₃	
			CH ₃	
				Según:
			HN.CH ₂ .CH ₂ .CN	DT-OS 2,349,962
15	B	H ₃ C	N	
		H ₃ C	H	
			CH ₃	
			CH ₃	
				Según:
20	C	H ₃ C	N	DT-OS 2,349,962
		H ₃ C	H	
			CH ₃	
			CH ₃	
				Según:
25	D	H ₃ C	N	US-PS 3,147,268
		H ₃ C	H	NL-OS 7,313,683
			CH ₃	
			CH ₃	
				Según:
			H.N.H	

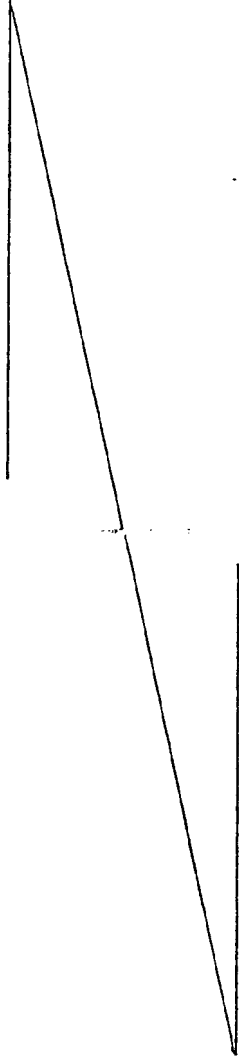
30

El efecto estabilizador de estas sustancias en el poliuretano según el ejemplo 9 a) se muestran en la tabla 3:

T A B L A 3

Resistencia a la tracción/alargamiento a la rotura y decoloración de filamentos cortados de elastómeros PU empleando com-
puestos (en parte conocidos) de la serie tetrametilpiperidina

Sustancia comparati- va	Cantidad (%)	<u>(Ensayos comparativos)</u>				
		Resistencia a la tracción/alargamiento a la rotura y decoloración (CN/dtex) durante 0	22	44	66	88 horas
A	2,0	0,56/665 incolore	0,28/490 amarillento	0,18/422 amarillo	amarillo-marrón	marrón-amarillo
B	2,0	incolore	amarillo	amarillo-marrón	amarillo-marrón	marrón-amarillo
C	2,0	incolore	casi incolore	amarillo	amarillo-marrón	marrón-amarillo
D	2,0	incolore	amarillento	amarillo	amarillo-marrón	marrón-amarillo



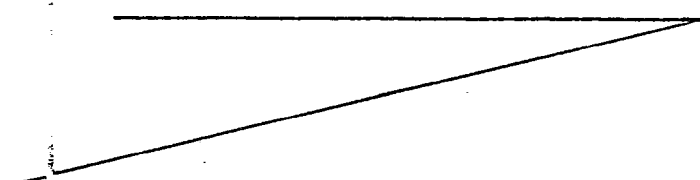
T A B L A 3

Resistencia a la tracción/alargamiento a la rotura y decoloración de filamentos puestos (en parte conocidos) de la serie tetrametilpiperidina

Sustancia comparativa	Cantidad (%)	(Ensayos comparativos)		
		Resistencia a la tracción/a. decoloración (cN/dtex) / (% durante		
		0	22	
A	2,0	0,56/665 incolore	0,28/490 amarillento	0,18 amar
B	2,0	incolore	amarillo	amaril
C	2,0	incolore	casi incolore	amar
D	2,0	incolore	amarillento	amar

ión de filamentos cortados de elastómeros PU empleando com-

<u>os comparativos)</u>			
trección/alargamiento a la rotura y dtex) / (%) después de ensayo en el fadeómetro			
	44	66	88 horas
	0,18/422 amarillo	- amarillo-marrón	- marrón-amarillo
	amarillo-marrón	amarillo-marrón	marrón-amarillo
ro	amarillo	amarillo-marrón	marrón-amarillo
o	amarillo	amarillo-marrón	marrón-amarillo



Como demuestran los resultados, no se presenta o sólo una mejora muy reducida de la estabilidad contra la degradación o disminución de la decoloración en los poliuretanos. Los estabilizadores según la presente invención tienen un efecto estabilizador considerablemente mejor.

Ejemplo 9

a) Instrucciones para la obtención del poliuretano a estabilizar

718 partes del prepolímero de NCO descrito en el ejemplo 8 se agitan en una suspensión de carbamato formada por adición de 25 partes de dióxido de carbono sólido a una solución de 12,68 partes de etilendiamina (99 %) en 1578 partes de dimetilformamida. Después de pigmentar con un 4 % de rutilo se obtiene una solución altamente viscosa (viscosidad aproximadamente 210 poises).

b) Estabilización del poliuretano según 9 a)

2 % de cada uno de los estabilizadores según los ejemplos 1) y 4) se disuelven en porciones de las soluciones del ejemplo 9a) (poliésteruretano extendido con etilendiamina) y, después de procesar a filamentos cortados (aproximadamente 250 dtex), se compara con los filamentos libres de estabilizador. El poliuretano menos estable (en comparación con el ejemplo 8a) se mejoró asimismo en más de un 100 % en su tiempo de valor medio de la resistencia a la tracción mediante adición del estabilizador (desde unas 12 hasta unas 30 horas en el fadeómetro).

Ejemplo 10

600 partes de dimetiltereftalato, 20 partes de dimetilisoftalato y 980 partes de politetrametilenglicol (peso molecular 980) se fundieron a unos 150°C hasta 165°C con 750 par

tes de 1,4-butandiol, la fusión resultante se mezcló con 0,45 mmoles de $Ti(OC_4H_9)_4 / (CH_3COO)_2.Mg$ y 0,05 % en peso de di- β -naftil-p-fenilendiamina y la reacción de intercambio de éster se efectuó bajo presión atmosférica a 200-220°C hasta terminar la eliminación de metanol. La temperatura se incrementó a 250°C, se aplicó vacío creciente y el exceso en butandiol se separó por destilación de la mezcla a una presión de unos 0,3 a 0,5 Torr. Después de un período de policondensación de unos 75 minutos, la fusión se descargó bajo nitrógeno y se enfrió.

El elastómero de copoliéster-éster segmentado se disuelve en tetracloroetano caliente a una solución al 20 %. En porciones de la solución se disuelve el estabilizador en cantidades de un 2 %, calculado sobre los sólidos, y la solución se seca para formar películas.

Las películas (aproximadamente 0,2 mm de espesor) se exponen a la luz ultravioleta en un fadeómetro. Mientras la película sin adición de estabilizador que después de 1320 minutos de tiempo de exposición se ha coloreado de amarillo limón y bajo pérdida de su elasticidad se ha saponificado en forma frágil y se rompe saltando muy fácilmente, la película con un 2 % de estabilizador 1 es casi incolora y se mantiene elástica. Después de una larga exposición, desaparece el ligero amarilleamiento; la película estabilizada comenzó a volverse frágil después de un tiempo de exposición de 2500 minutos.

Ejemplo 11

Una solución al 12 % de una copoliamida (obtenida por policondensación de 50 partes en peso de caprolactama, 35 partes en peso de adipato hexameten-1,6-diamónico y 20 partes en peso de sebacato hexameten-1,6-diamónico) en 85 partes en peso de metanol, 6 partes en peso de isopropanol, 4,5

partes en peso de isobutanol y 4,5 partes en peso de agua, se seca formando películas de aproximadamente 0,10 mm de espesor,

a) sin la adición de estabilizador

b) con un 2 % en peso de estabilizador según el ejemplo 3

5 seguido de una exposición a la luz durante 300 horas en un fadeómetro.

El copolímero a) sin estabilizador se vuelve de esta manera frágil y se rompe al tandeear la lámina, mientras la lámina b), que contiene estabilizador, se mantiene flexible.

10 Ejemplo 12

400 partes de un politetrametilenéterdiol del peso molecular 1045 (POLYMEG 1000, un producto de Quaker Oats Company) se hacen reaccionar con una solución de 140,8 partes de difenilmetan-4,4'-diisocianato y 135 partes de dimetilformamida a 50°C hasta que el contenido en NCO ascienda a un 3,2 % (referido al contenido en sólidos de la solución del prepolímero).

15

6,02 partes de hidrato de hidrazina se disuelven en 898 partes de dimetilformamida, mediante adición de 10 partes de dióxido de carbono sólido se forma la suspensión de carbonato de la hidrazina y ésta se hace reaccionar mediante introducción y agitación de 430 partes de la solución de prepolímero de NCO de arriba al poliuretano lineal segmentado. La solución elastómera viscosa, homogénea (51 poises/20°C) se pigmenta con una suspensión de TiO₂ (4 % TiO₂ /rutilo, referido a la sustancia sólida elastómera).

20

25

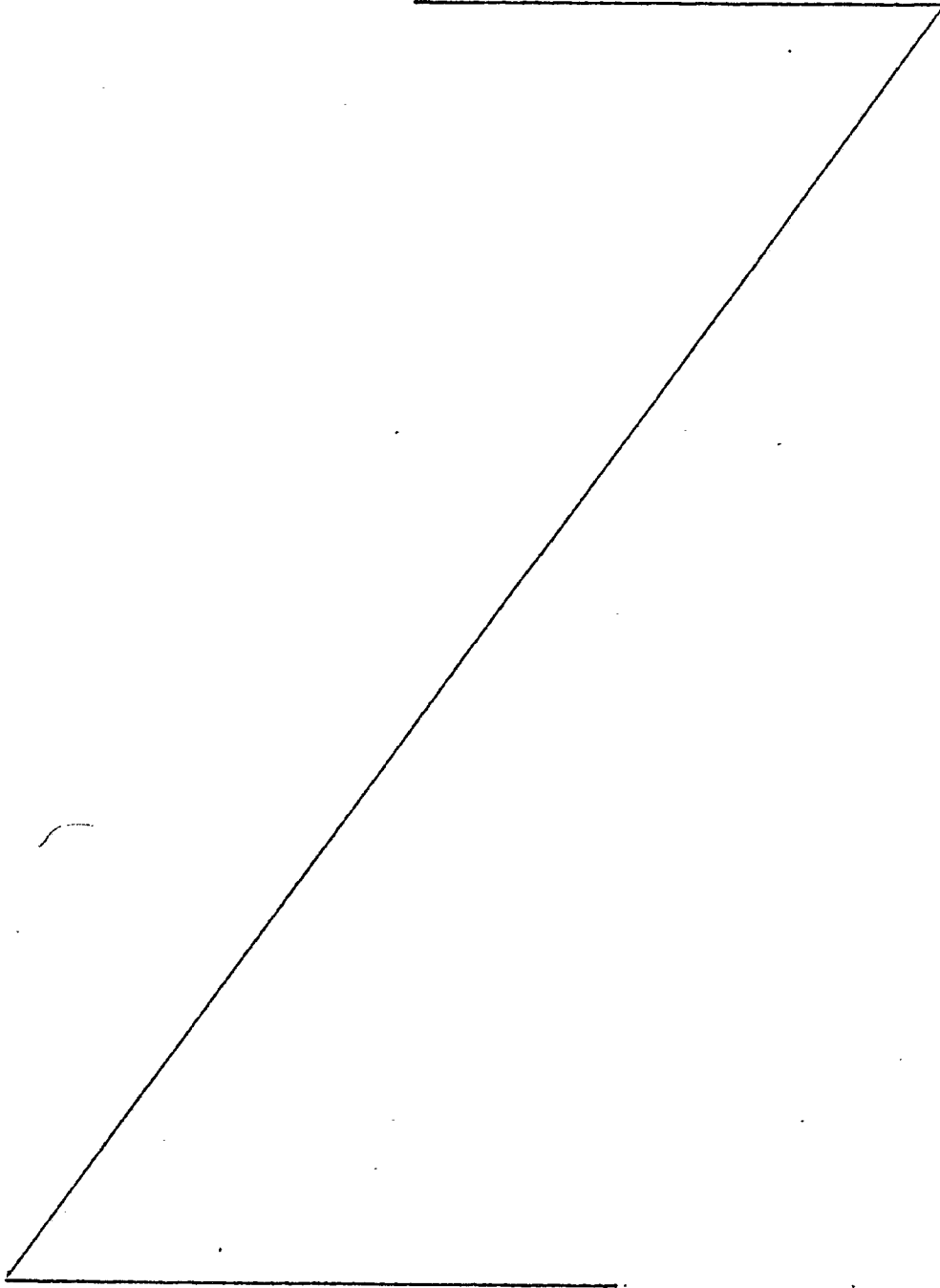
Distintas partes de la solución se cuelean sin estabilizador (ensayo comparativo) así como dotada con aditivos de estabilizador formándose películas elastómeras.

30

Estas películas elastómeras se exponen en forma de

tiras en el fadeómetro (resultados, véase tabla 4). Los resultados indican que el poliuretano sin estabilizar amarillea muy rápidamente y ya después de 22 horas de exposición en el fadeómetro ha quedado degradado (ninguna resistencia, superficie de la película "crackles" bajo alargamiento mínimo).

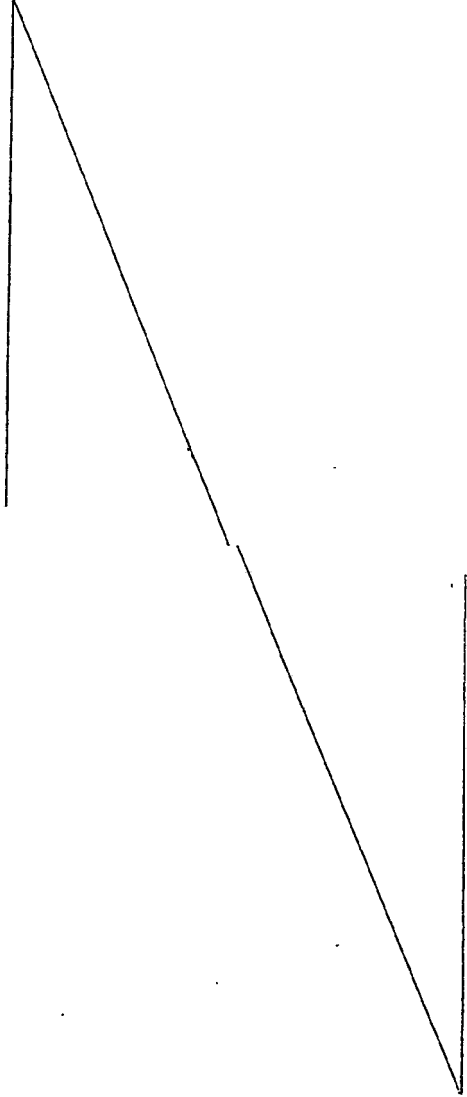
5



T A B L A 4

Ensayo en el fadómetro de tiras de película

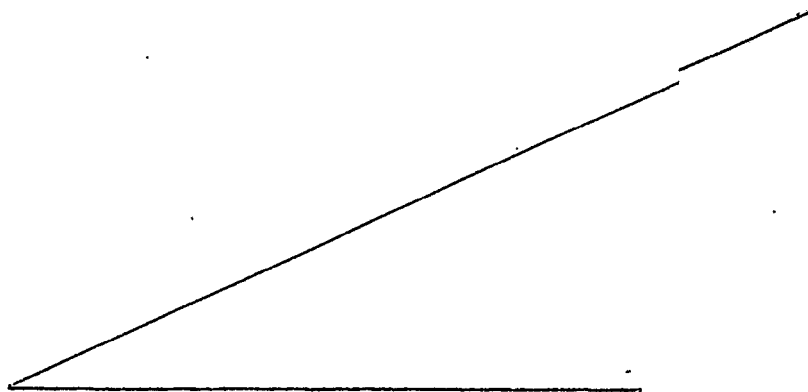
Sin estabilizador	después de 22 horas	44 horas	66 horas	88 horas	156 horas
	amarillo, las películas no tienen resistencia y están "cracked". Resistencia sustancialmente degradada	amarillo (marrón) Partículas sin resistencia, totalmente degradadas	amarillo-marrón Partículas sin resistencia, totalmente degradadas	Películas sin resistencia totalmente degradadas	Totalmente degradada
+ 2 % en peso de estabilizador según el ejemplo 1	incoloro, resistencia sustancialmente intacta	incoloro Resistencia sustancialmente intacta, ningún "crackling", totalmente elástica	incoloro Resistencia sustancialmente intacta, ningún "crackling", totalmente elástica	incoloro, totalmente elástica	incoloro totalmente elástica



T A B L A 4

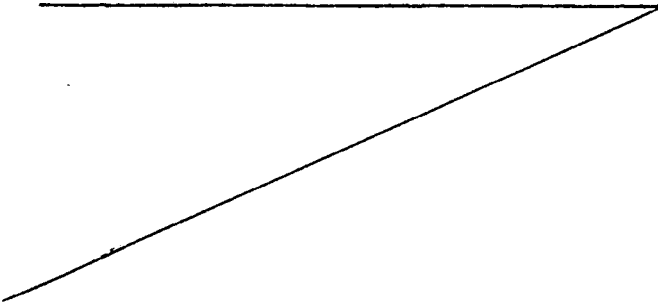
Ensayo en el fadeómetro de tiras de pe.

Sin estabilizador	después de 22 horas	44
	amarillo, las películas no tienen resistencia y están "crackled". Resistencia sustancialmente degradada	amariJ
+ 2 % en peso de estabilizador según el ejemplo 1	incoloro, resistencia sustancialmente intacta	incolc E t III



de película

44 horas	66 horas	88 horas	156 horas
amarillo (marrón) Partículas sin resistencia, totalmente degradadas	amarillo-marrón	Películas sin re- sistencia total- mente degradadas	Totalmente degradada
incoloro Resistencia sustancialmente in- tacta, ningún "crackling", total- mente elástica	incoloro	incoloro, totalmente elástica	incoloro totalmente elástica



Ejemplo 13

Un copolímero de 60 partes en peso de acrilonitrilo y 40 partes en peso de cloruro de vinilo se disuelve en dimetilformamida a 40°C a unas soluciones al 22 %. Partes de la solución se cuelean sin o bien con aditivos de estabilizador a películas de unos 0,15 mm de espesor, y a continuación se exponen en el fadeómetro.

Ya al secar la solución a películas (aproximadamente 1 hora/100°), se ha teñido la película sin estabilizador ligeramente marrón, la película con un 2 % en peso de estabilizador se mantiene por el contrario incolora. Además de este efecto termoestabilizador muestra el estabilizador también una protección contra luz ultravioleta. Después de 1320 minutos de exposición en el fadeómetro no se ha decolorado la película que tiene aditivo de estabilizador, mientras que la decoloración de la película sin estabilizar se ha incrementado.

Ejemplo 14

4-(N-ciclohexil-N-ciano)-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, que funde a 123°C, se obtiene de forma análoga a la del ejemplo 2 empleando 4-ciclohexilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

$C_{16}H_{29}N_3$ (263,4) hallado M^+ 263.

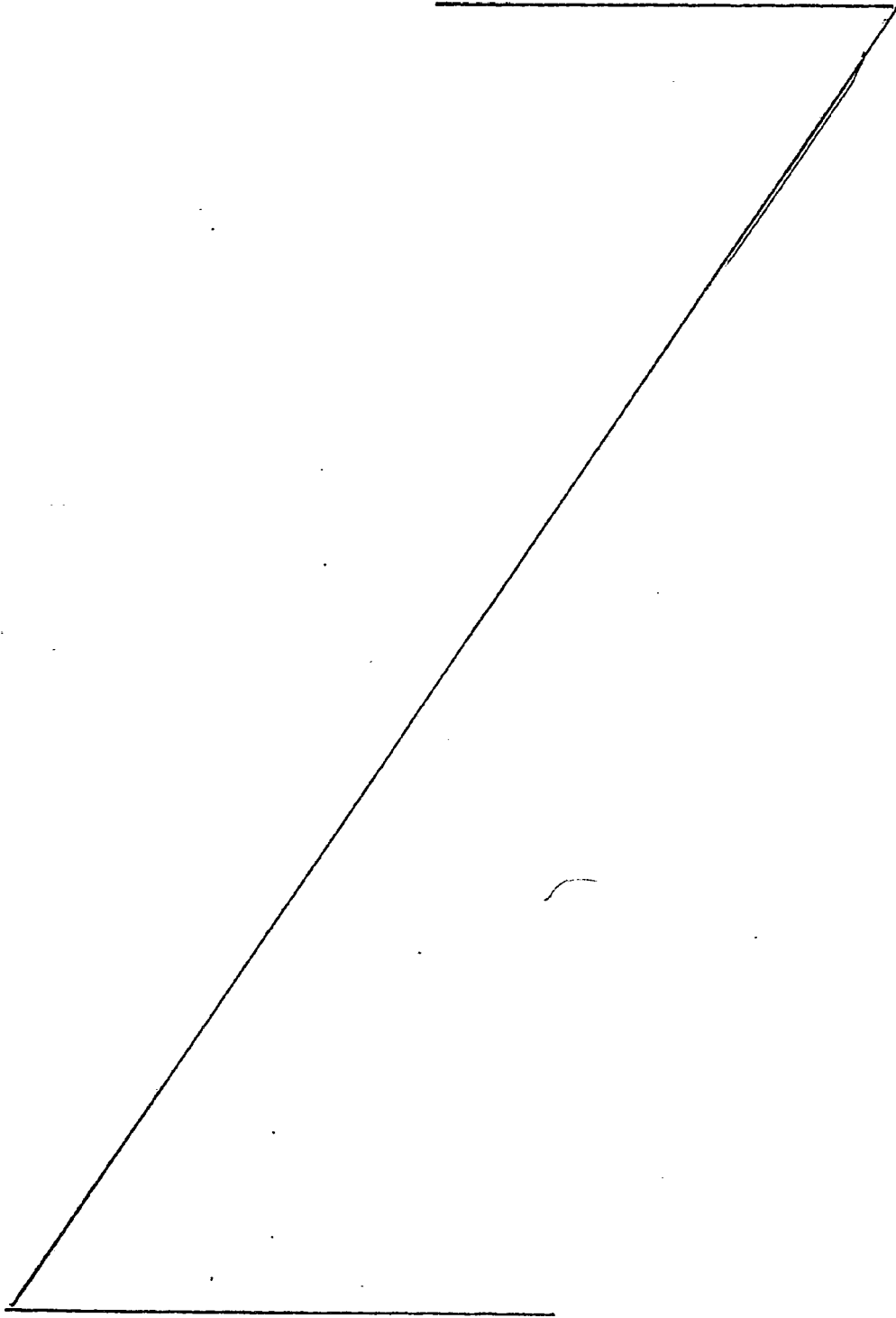
Ejemplo 15

4-(N-bencil-N-ciano)-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, que funde a 215-219°C, se obtiene de forma análoga a la del ejemplo 2 empleando 4-bencilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

$C_{17}H_{25}N_3$ (271,4) hallado M^+ 271.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse

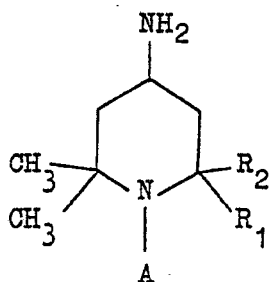
constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento para estabilizar polímeros sintéticos, caracterizado porque, en una primera etapa, se hacen reaccionar 4-aminopiperidinas de fórmula general IV

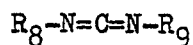
5



IV

10

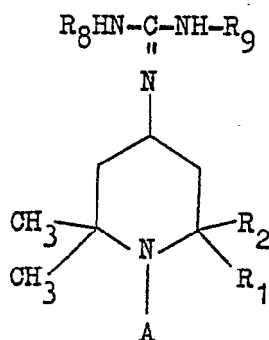
con carbodiimidas de fórmula general V



V

15

para dar un compuesto de fórmula general VI



VI

20

en la que A significa hidrógeno, un resto alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 20 átomos de carbono, un resto alquenoilo o alquinilo con 3 a 12 átomos de carbono, un resto aralquilo con 7 a 12 átomos de carbono o el grupo $-CH_2-CHR_4-OH$, donde R_4 significa H, metilo o fenilo; R_1 y R_2 pueden ser iguales o diferentes y representar, cada uno, un resto alquilo de cadena recta o ramificada, con 1 a 12 átomos de carbono, o R_1

30

26

5 y R₂ formar junto con el átomo de carbono de anillo, al cual van enlazados, un anillo cicloalquilo conteniendo 5 a 12 átomos de carbono de anillo; R₈ y R₉ pueden tener los siguientes significados: un resto alquilo de cadena recta o ramificada
10 con 1 a 20 átomos de carbono, un resto cicloalquilo con 5 a 7 átomos de carbono, un resto aralquilo con 7 a 12 átomos de carbono o un resto arilo con 6 a 14 átomos de carbono, que, a su vez, puede estar sustituido por restos alquilo conteniendo 1 a
15 8 átomos de carbono o por C₁-C₄-alcoxi, grupos hidroxil o grupos nitro o por átomos de cloro o de bromo, efectuándose la reacción en el seno de un disolvente que sea inerte bajo las condiciones de la misma, a presión normal o a presión más reducida o bien más elevada, preferentemente hasta 10 bares y a una temperatura comprendida entre 20°C y 200°C, en una proporción cuantitativa preferentemente comprendida entre 1 y 1,5 moles de la 4-aminopiperidina por mol de carbodiimida; y en una segunda etapa se combina el producto de fórmula general VI con un polímero sintético, preferentemente del grupo de los poliuretanos elásticos en una proporción comprendida entre 0,01 y 5 %
20 en peso, con respecto al peso del polímero sintético.

2ª.- Procedimiento para estabilizar polímeros sintéticos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25 Esta Memoria consta de 36 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 13 DIC. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ACEBO Y PARRA
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

B