

464998

ES

11

NUMERO

A1

21

FECHA DE PRESENTACION  
13 DIC. 1977

22

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 25 45 647.7	11 de octubre de 1.975	ALEMANIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D; C08K	452.279 de 9.10.76

54 TITULO DE LA INVENCION  
PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR POLIMEROS SINTETICOS.

71 SOLICITANTE (S)  
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

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta. UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

20 JUL. 1978

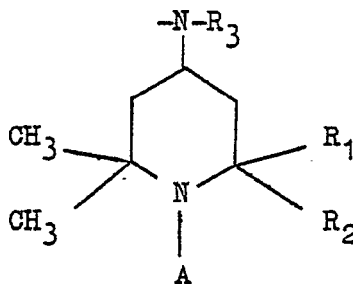
La presente invención se refiere a la estabilización de polímeros sintéticos contra la degradación mediante adición de una cantidad suficiente para evitar la degradación, de como mínimo un compuesto de fórmula general (I)

5



En esta fórmula general I, X representa el resto

10



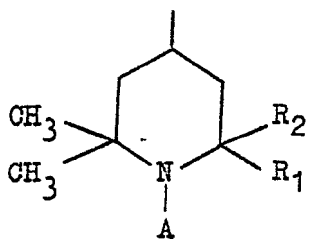
15

donde A significa hidrógeno, un resto alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 20 átomos de carbono, un resto alquenoilo 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  $R_4$  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  $R_1$  y  $R_2$  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;  $R_3$  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  $\beta$ -cianoetilo, un resto  $\beta$ -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  $R_4$  significa H, metilo o fenilo, o el grupo

20

25

30



5

donde A, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> 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<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi, grupos hidroxilo o grupos nitrilo, o por átomos de cloro o de bromo.

15

El resto U puede significar, además, un grupo R<sub>5</sub>-W, donde R<sub>5</sub> 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<sub>2</sub>.

20

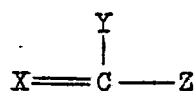
El resto Y significa un grupo de fórmula general =N-R<sub>6</sub>, donde R<sub>6</sub> puede tener los siguientes significados: H, un resto alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 20 átomos de carbono, un resto cicloalquilo con 5 a 7 átomos de carbono, un resto aralquilo con 7 a 12 átomos de carbono 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<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi, grupos hidroxilo o grupos nitrilo o por átomos de cloro o de bromo.

25

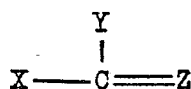
30

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  $\text{NHR}_6$ , 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,  $\alpha$ -metililo, prop-2-inilo, bencilo,  $\alpha$ -metilbencilo, p-metilbencilo,  $\alpha$ -naftilmetilo,  $\beta$ -hidroxietilo,  $\beta$ -hidroxipropilo o  $\beta$ -hidroxi- $\beta$ -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  $\beta$ -hidroxietilo,  $\beta$ -hidroxi- $\beta$ -metiletilo,  $\beta$ -hidroxi- $\beta$ -feniletilo; grupos cicloalquilo, tales como ciclo  
5 pentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, ciclododecilo; grupos aralquilo, tal como bencilo, feniletilo; también el grupo  $\beta$ -cianoetilo y los restos alcoxicarboniletilo, 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-sustituídos, 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,  $\beta$ -cianetilo, 2-metoxicarboniletilo y  $\beta$ -hidroxietilo. Tienen especial preferencia hidrógeno, metilo, ciclohexilo, bencilo,  $\beta$ -cianoetilo y  $\beta$ -hidroxietilo.

20 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-octilo, dodecilo, estearilo, restos cicloalquilo, tales como ciclo  
25 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 toluilo, terc.butilfenilo, octilfenilo, metoxifenilo, clorofenilo e hidroxifenilo.

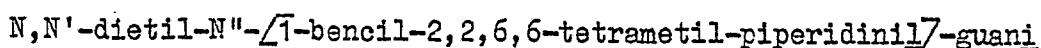
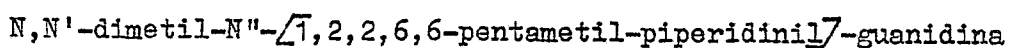
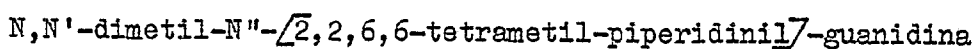
30 U y V significan preferentemente hidrógeno, restos

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:



dina

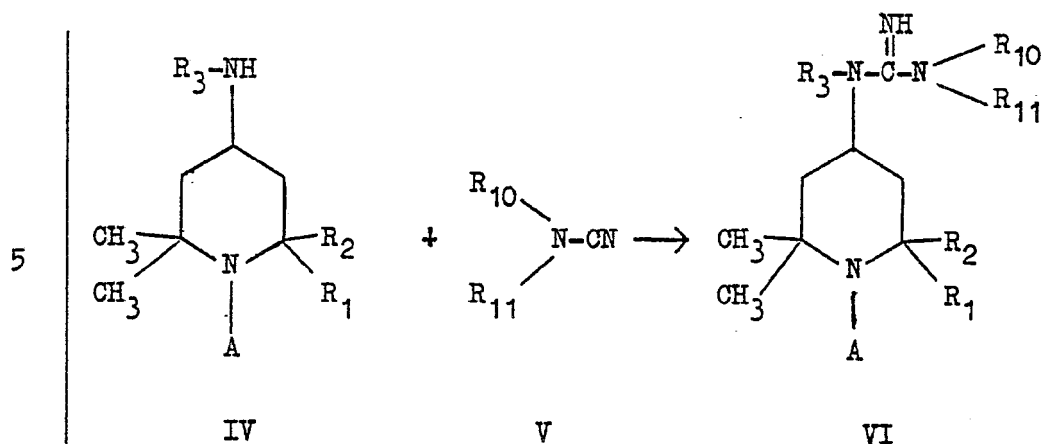
- N,N'-diisopropil-N"- $\sqrt{2}$ ,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina  
N-isopropil-N'-terc.butil-N"- $\sqrt{2}$ ,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-  
-guanidina
- 5 N,N'-di-n-butil-N"- $\sqrt{2}$ ,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina  
N,N'-dioctil-N"- $\sqrt{2}$ ,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina  
N,N'-dioctil-N"- $\sqrt{1}$ - $\beta$ -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-  
dinil]-guanidina
- 15 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]-  
-guanidina
- 20 N,N'-di-m-tolil-N"- $\sqrt{2}$ ,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina  
N,N'-di-p-tolil-N"- $\beta$ -hidroxietyl-N"- $\sqrt{2}$ ,2,6,6-tetrametil-pipe-  
ridinil]-guanidina
- N,N'-bis- $\sqrt{o,o'}$ -diisopropilfenil]-N"- $\sqrt{2}$ ,2,6,6-tetrametil-piperi-  
dinil]-guanidina
- 25 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"- $\beta$ -cianoetyl-N"- $\sqrt{2}$ ,2,6,6-tetrame-

- til-piperidinil]-guanidina
- N,N'-dinaftil-N"- $\sqrt{2}$ ,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- N,N'-diciclohexil-N"- $\sqrt{2}$ ,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- 5 N,N'-diciclohexil-N"- $\sqrt{1}$ ,2,2,6,6-pentametil-piperidinil]-guanidina
- N,N'-diciclohexil-N"-ciclohexil-N"- $\sqrt{2}$ ,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- N-acetil-N'- $\sqrt{2}$ ,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- 10 N-butiril-N'- $\sqrt{2}$ ,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- N-fenilacetil-N'- $\sqrt{2}$ ,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- N-benzoil-N'- $\sqrt{2}$ ,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- N-benzoil-N'- $\sqrt{1}$ ,2,2,6,6-pentametil-piperidinil]-guanidina
- N-benzoil-N'-metil-N'- $\sqrt{2}$ ,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- 15 na
- N-p-clorobenzoil-N'- $\sqrt{2}$ ,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- N-p-clorobenzoil-N'-ciclohexil-N'- $\sqrt{2}$ ,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- N-p-clorobenzoil-N'- $\sqrt{1}$ - $\beta$ -hidroxi-etil-2,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- 20
- N-m-bromobenzoil-N'- $\sqrt{2}$ ,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- N-o-metilbenzoil-N'- $\sqrt{2}$ ,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- N- $\alpha$ -naftoil-N'- $\sqrt{2}$ ,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- N-metilsulfonil-N'- $\sqrt{2}$ ,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- 25 N-p-metilbencenosulfonil-N'- $\sqrt{2}$ ,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- N-fenil-N',N"-bis- $\sqrt{2}$ ,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- N-fenil-N',N"-dimetil-N',N"-bis- $\sqrt{2}$ ,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina
- 30 N-fenil-N',N"-bis- $\sqrt{1}$ ,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 $\sqrt{7}$ -gua  
nidina
- 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 $\sqrt{7}$ -guani  
dina
- 10 N-feniletil-N',N"-bis- $\sqrt{2}$ ,2,6,6-tetrametil-piperidinil $\sqrt{7}$ -guani-  
dina
- 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 $\sqrt{7}$ -guani-  
dina
- N-o-metoximetilfenil-N'- $\sqrt{2}$ ,2,6,6-tetrametil-piperidinil $\sqrt{7}$ -guani  
dina
- N,N'-dibutil-N'- $\sqrt{2}$ ,2,6,6-tetrametil-piperidinil $\sqrt{7}$ -guanidina.

25 Los compuestos de fórmula general I, empleados se-  
gún la presente invención como estabilizadores para polímeros  
sintéticos, se pueden obtener si 4-aminopiperidinas, corres-  
pondientes a la fórmula general IV, se hacen reaccionar con  
cianamidas correspondientes a la fórmula general V. La reac-  
ción se ilustra mediante la ecuación 1:

30



Ecuación 1

10

Los restos A, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> tienen el significado arriba indicado, los restos R<sub>10</sub> y R<sub>11</sub>, que pueden ser iguales o diferentes, significan 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 o un resto arilo con 6 a 14 átomos de carbono que, a su vez, pueden estar sustituidos por restos alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, también por grupos metoxi o nitro y, adicionalmente, por átomos de cloro o bromo. Adicionalmente, el resto R<sub>10</sub> puede significar el grupo R<sub>5</sub>-W que ha sido definido anteriormente.

15

20

Las cianamidas de fórmula general V, o bien son conocidas o se pueden obtener fácilmente según métodos conocidos por la literatura (véase S. Petersen en Houben-Weyl-Muller, Methoden der Org. Chemie, 4ª edición, volumen VIII, página 173).

25

Su reacción con las 4-aminopiperidinas conocidas, correspondientes a la fórmula general IV, se efectúa generalmente en un disolvente orgánico inerte a una temperatura en la zona entre -10°C y +100°C y preferentemente a temperaturas en la

30

zona entre 0 y 80°C, teniendo especial preferencia temperaturas en la zona entre 0°C y 50°C. Disolventes orgánicos adecuados son, por ejemplo, hidrocarburos tales como éter de petróleo, pentano, ciclohexano, benceno, tolueno y xileno, etc., así como también los compuestos clorados, tales como cloruro metilénico, cloroformo, tetracloruro de carbono y clorobenceno; así mismo es posible utilizar éteres, por ejemplo, diisopropiléter, dioxano, tetrahidrofurano y dimetoxietano. Tiene especial preferencia el tetrahidrofurano, dioxano y tolueno.

Los componentes de reacción se pueden agregar en cualquier orden. Por mol de cianamida se emplean de 0,5 a 8 moles, preferentemente de 0,9 a 1,5 moles y, con especial preferencia, de 1 a 1,2 moles de 4-aminopiperidina. El tiempo de reacción se encuentra comprendido entre 10 minutos hasta 20 horas y, preferentemente, entre 30 minutos a 10 horas.

Por lo general, no es necesario partir de las cianamidas puras. Es ventajoso partir de las aminas, en las cuales están basadas las cianamidas, reaccionarlas con cloruro cianógeno o bromuro cianógeno, según se conoce por la literatura, y después reaccionar la cianamida obtenida de esta manera sin ulterior purificación o aislamiento intermedio, con las 4-aminopiperidinas correspondientes a la fórmula general XI.

La reacción se efectúa bajo presión normal, si bien también puede realizarse bajo presión más reducida o más elevada. Puede ser ventajoso efectuar la reacción bajo presión más elevada hasta unos 10 bares preferentemente hasta 5 bares, para obtener mayor velocidad de reacción y tiempos de reacción más cortos.

El procedimiento se puede realizar asimismo en forma continua en un aparato del tipo comúnmente empleado para proce

sos continuos.

La expresi3n "pol3meros sint3ticos" comprende los siguientes productos: poliuretanos, pol3meros de 3xido polietil3nico, pol3meros de 3xido polipropil3nico, pol3meros de poliepo3xido, poliamidas, por ejemplo, nylon 4, nylon 6, nylon 11, nylon 12, nylon 6,6, nylon 6,10 o copoliamidas de los componentes arriba mencionados; poliamidas arom3ticas de, por ejemplo, 3cido isoft3lico y 3cido tereft3lico, m-fenilendiamina y/o p-fenilendiamina; poli3steres tales como tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno o 3steres de copoli3ter segmentado de 3xido dihidroxipolitetrametileno, 3cido tereft3lico/3cido isoft3lico-etilenglicol/1,4-butandiol 3 1,4-ciclohexandiol; policarbonatos; poliimidas, pl3sticos basados en celulosas tal como, por ejemplo, acetato de celulosa, butirato de celulosa, poliacetales tales como polioximetileno; poliolefinas, tales como polietileno de densidad baja y alta, polipropileno, poliestireno, polibutadieno, poliisopreno, polipentenameros, poli-acrilonitrilo, as3 como homopol3meros de otras olefinas y copol3meros, tales como copol3meros de etileno/propileno, copol3meros de dieno de etileno/propileno, copol3meros de etileno/butileno, copol3meros de etileno/acetato de vinilo, copol3meros de estireno/butadieno, copol3meros de estireno/acrilonitrilo, copol3meros de acrilonitrilo/butadieno/estireno; cloruro de polivinilo y cloruro de polivinilideno; copol3meros de cloruro de vinilo con cloruro de vinilideno y copol3meros de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno con acetato de vinilo y otras olefinas, por ejemplo, acrilonitrilo; resinas de poli3ster insaturadas.

Un grupo especialmente importante de pol3meros a estabilizar son los poliuretanos el3sticos 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 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 toluilendiisocianatos o difenilmetan-4,4'-diisocianato), así como los llamados agentes prolongadores de cadena, es decir, compuestos de bajo peso molecular (peso molecular, por ejemplo 18 hasta 400) con 2 ó 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 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.

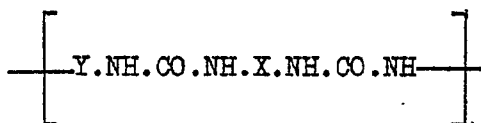
Como productos de partida sean mencionados como ejemplo: poliésteres de ácido adípico y dialcoholes con 2 hasta unos 10 átomos de carbono, preferentemente aquellos con más de 5 átomos de carbono, pudiéndose emplear también los dialcoholes para la reducción de los puntos de fusión de los poliésteres en la mezcla: poliésteres de caprolactona y dialcoholes, también dioles de polialquilenéter, especialmente dioles de politetrametilenéter, dioles de politrimetilenéter, polipropilenglicol y correspondientes copoliésteres. Diisocianatos preferentes son los diisocianatos aromáticos, tales como difenil-

metan-4,4'-diisocianato, tolilendiisocianato, diisocianatos  
aralifáticos, tales como m-xililendiisocianato y hasta diiso-  
cianatos alifáticos, tales como hexametilendiisocianato y di-  
ciclohexilmetan-4,4'-diisocianato. Tales productos de parti-  
5 da se hacen reaccionar, en caso dado, con dialcoholes adicio-  
nales, para formar productos de adición previos de NCO, que  
preferentemente tienen las estructuras indicadas en la paten-  
te belga nº 734.194. Como agentes prolongadores de cadena  
entran en consideración - en caso dado como mezcla o en reac-  
10 ción en etapas - el agua y/o los di- o trialcoholes, tales co-  
mo butandiol y p-xililenglicoles, trimetilolpropano, los ami-  
noalcoholes, tales como etanolamina, las diaminas tales como  
difenilmetan-4,4'-diamina, 3,3'-dicloro-difenilmetan-4,4'-di-  
amina, preferentemente, sin embargo, las diaminas alifáticas  
15 tales como etilendiamina, 1,2-propilendiamina, isoforondiami-  
na, meta-xililendiamina, así como hidrazina o dihidrazidas,  
tales como carbodihidrazida, dihidrazida de ácido oxálico,  
dihidrazida de ácido glutárico, dihidrazida de ácido piméli-  
co, dihidrazida de ácido tereftálico,  $\beta$ -alanilhidrazida o  
20 hidrazidas de semicarbazida, tales como hidrazida de  $\beta$ -semi-  
carbazido-alanilo, en caso dado las mezclas de los agentes  
prolongadores de cadena.

Como preferencia se estabilizan poliuretanos que,  
adicionalmente a los grupos uretano, contienen grupos  
25 -NH-CO-NH formados por la reacción de grupos isocianato con  
agua y/o compuestos conteniendo grupos  $\text{NH}_2$  en posición final  
(por ejemplo, diaminas, dihidrazidas, carbodihidrazidas, semi-  
carbazidas, hidrazidas o hidrazina) y que tienen una estructu-  
ra molecular segmentada, sustancialmente lineal, son solubles  
30 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:

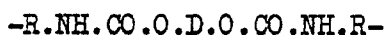
5



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 H<sub>2</sub>N.X.NH<sub>2</sub>.

10

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



15

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

20

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 NH<sub>2</sub> en posición final sin los grupos NH<sub>2</sub> en posición final, por ejemplo, un resto alifático, aralifático, aromático o heterocíclico, un resto -HN-CO-alquileneno-CO-NH, un resto -NH-CO-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-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 materia

30

les espumados de poliuretano se pueden obtener, por ejemplo, bajo adición de los estabilizadores a los componentes de partida (por ejemplo, poliéteres), según procedimientos y recetas conocidas (véase, por ejemplo, Kunststoff-Handbuch, volumen 5 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 de estos polímeros sintéticos reside 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. 15

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. 20

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. 25

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. 30

El compuesto de fórmula general (I) empleado como es

tabilizador 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 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.

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 a un 0,01 hasta 5 % en peso, preferentemente de 0,05 hasta 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-terc.butil-p-cresol; 4,4'-tiobis-(6-terc.butil-3-metilfenol); 2,2'-tiobis-(6-terc.butil-4-metilfenol);  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -bis-(2-hidroxil-3,5-dialquilfenil)-p-diisopropilbencenos;  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -bis-(2-hidroxil-3,5-dialquilfenil)m-diisopropilbencenos; 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terc.butilfenol); 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-ciclohexilfenol); 1,1,3-tris-(5-terc.butil-4-hidroxil-2-me-

tilfenil)-butano; tetraquis-(3,5-di-terc.butil-4-hidroxifenil-  
-propionil-oximetil)-metano; asimismo los compuestos del azu-  
fre divalente, tales como, por ejemplo, ditiopropionato di-  
laurílico; compuestos del fósforo trivalente, tales como, por  
ejemplo, fosfito trifenílico, fosfito tris-(p-nonilfenílico),  
5 y absorbentes de ultravioleta basados en 2-(2'-hidroxifenil)-  
-benzotriazoles, tales como, por ejemplo, 2-(2'-hidroxi-5'-me-  
tilfenil)-benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc.butil-2'-hidroxife-  
nil)-5-clorobenzotriazol; o absorbentes ultravioletas basados  
10 en benzofenonas, tales como, por ejemplo, 2-hidroxi-4-octoxi-  
benzofenona; 2',4'-di-terc.butilfenil-3,5-di-terc.butil-4-hi-  
droxibenzoato; ésteres de ácido cianoacrílico, tales como, por  
ejemplo,  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -metil- $\beta$ -(p-metoxifenil)-acrilato y otros  
estabilizadores ligeros, tales como, por ejemplo, níquel de  
15 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.

Los ejemplos siguientes sirven solamente para expli-  
20 car la invención con más detalle. Las estructuras de los com-  
puestos se fijan inequívocamente por sus espectros de resonan-  
cia nuclear y espectros de masa.  $M^+$  es la abreviatura para la  
masa del ión molecular en el espectro de masa.

Ejemplo 1

25 N-benzoil-N'-[2,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina

Se suspenden 14,6 g de cianamida benzófica en 100  
cc de tolueno, y a continuación se añaden, gota a gota, bajo  
agitación, 17,2 g de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina. Des-  
pués de agitar durante otras 5 horas a 50°C, se deja enfriar  
30 la mezcla y se filtra por succión. Después de secar se obtie-

nen 23 g del compuesto del enunciado en forma de un polvo incoloro que funde a 168-170°C.

$C_{17}H_{26}N_4O$  (302,4) hallado  $M^+$  302.

Ejemplo 2

5 N-o-metilbenzoil-N'-[2,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina

Se obtienen 50,2 g de N-o-metilbenzoil-N'-[2,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina, en forma de un polvo incoloro que funde a 138-140°C, en forma análoga a la descrita en el ejemplo 1 a partir de 32 g de o-metilbenzoilcianamida y 31,5 g de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina en 200 cc de tolueno.

10

$C_{18}H_{28}N_4O$  (316,5) hallado  $M^+$  316.

Ejemplo 3

15 N-p-metoxibenzoil-N'-[2,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina

Se obtienen 62,4 g de N-p-metoxibenzoil-N'-[2,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina, en forma de un polvo incoloro que funde a 160-163°C, en forma análoga a la descrita en el ejemplo 1 a partir de 35,2 g de p-metoxibenzoil-cianamida y 31,5 g de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina en 100 cc de tolueno.

20

$C_{18}H_{28}N_4O_2$  (332,5) hallado  $M^+$  332.

Ejemplo 4

25 N-p-clorobenzoil-N'-[2,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina

Se obtienen 65,3 g de N-p-clorobenzoil-N'-[2,2,6,6-tetrametil-piperidinil]-guanidina, en forma de un polvo incoloro que funde a 130-134°C, en forma análoga a la del ejemplo 1 a partir de 37,0 g de p-clorobenzoil-cianamida y 31,5 g de

30

4-amino-2,2,6,6-tetrametil-piperidina en 100 cc de tolueno.

$C_{17}H_{25}ClN_4O$  (336,9) hallado  $M^+$  336.

Ejemplo 5

a) Procedimiento para la obtención del poliuretano a estabilizar

Se mezclan 1000 partes de un poliéster mixto de ácido adípico/hexanodiol-1,6/2,2-dimetilpropandiol-1,3 (proporción molar de los glicoles 65:35; peso molecular 1860) con 19,8 partes de N-metil-bis-( $\beta$ -hidroxipropil)-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 prepolímero de NCO formado un contenido en NCO de un 2,92 % (referido a la sustancia sólida).

Se introducen 748 partes de esta solución de prepolímero bajo agitación en una solución de 33,7 partes de  $H_2N.NH.CO.NH.OH_2.CH_2.CO.NH.NH_2$  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 filamentos (cortados) de elastómero

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

Las soluciones se aplican preferentemente sobre placas 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 screening en tiras de aproximadamente 1 cm de ancho exponiéndose a la luz en un fadeómetro (enjuiciamiento de la decoloración y comportamiento cualitativo de la degradación bajo exposición a la luz).

Las películas se cortan preferentemente en una máquina 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 superficie 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

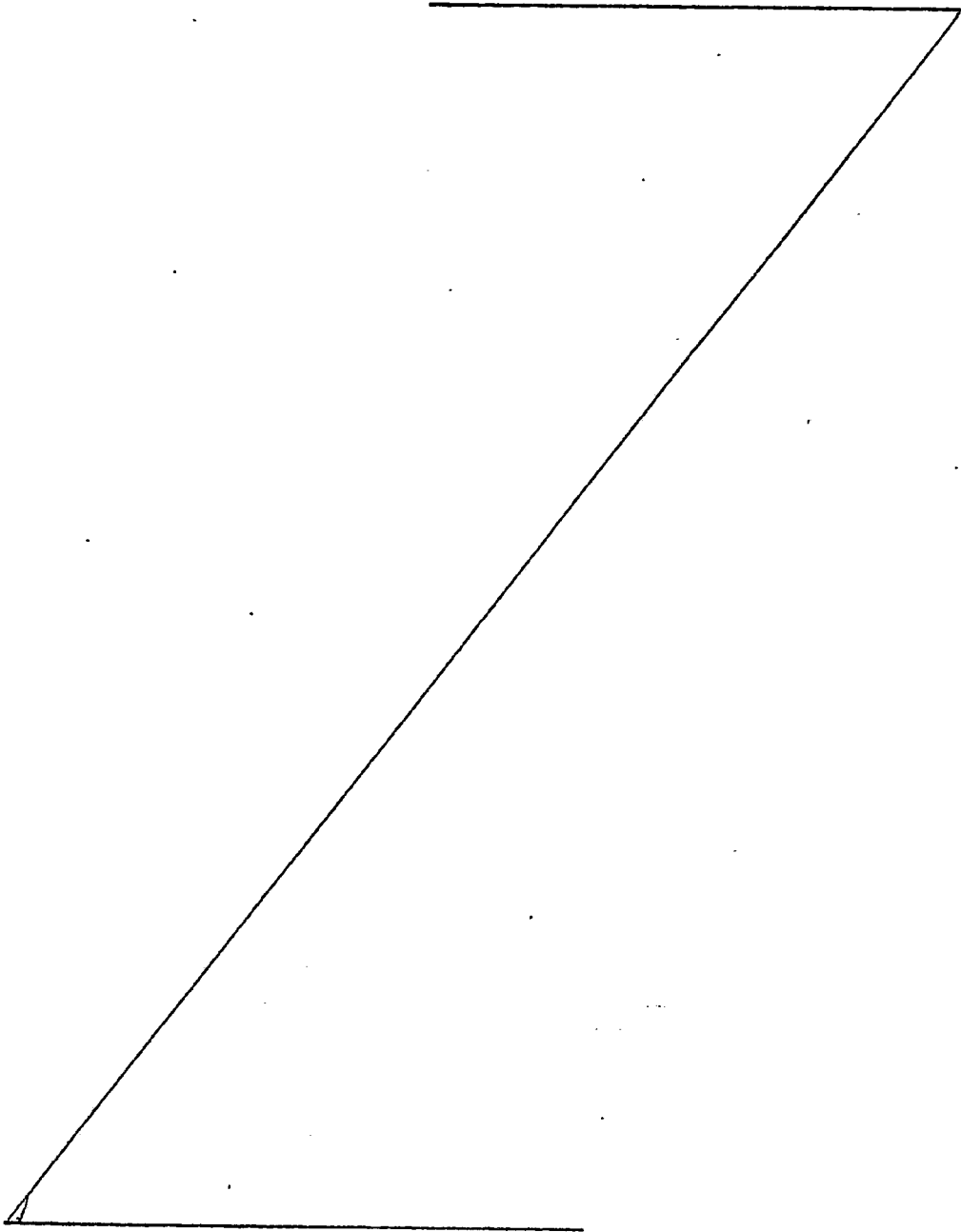
Las cantidades de estabilizador especificadas se agregaron a las soluciones de elastómero de poliuretano (úrea), las soluciones se secaron para formar películas y las películas, después de cortar a filamentos de 300 dtex, se expusieron a la luz en un fadeómetro y (en algunos casos) se comprobó su resistencia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

Las soluciones de elastómero conteniendo un 2 % de estabilizador 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.

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.

5

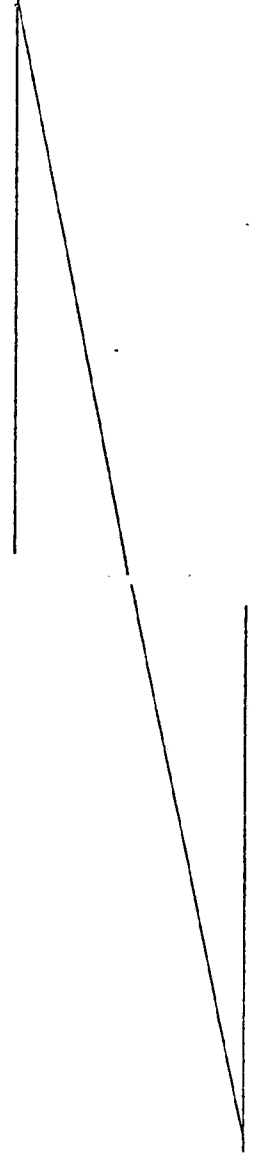


T A B L A 1

Efecto estabilizador en poliésteruretanos (según el ejemplo 5/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° (comparación)	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 fideómetro durante			
		0	22	44	66
		0,53/620 incoloro	0,37/525 amarillento-amarillo	0,22/436 amarillo	n.m. marrón-amarillo
1	2,0	incoloro	incoloro	incoloro	casi incoloro
2	2,0	incoloro	incoloro	incoloro	amarillento
3	2,0	incoloro	incoloro	incoloro	amarillento
4	2,0	incoloro	incoloro	incoloro	amarillento

n.m. = no se puede medir: resistencia a la tracción inferior a 0,1 cN/dtex; alargamiento por debajo de 200 %.

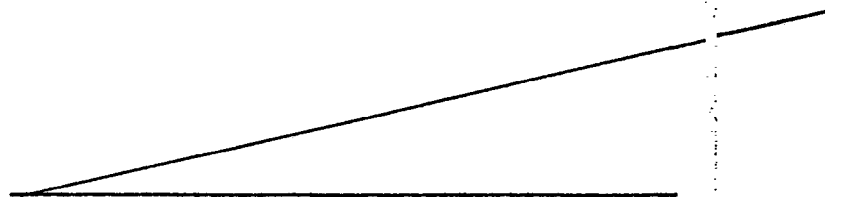


T A B L A 1

Efecto estabilizador en poliésteruretanos (según el ejemplo 5/a): Resistencia de filamentos cortados con y sin adición de estabilizador.

Estabilizador según el ejemplo N°	Cantidad de estabilizador agregado (calculado en sólidos) %		Resistencia y de despiece
		0	22
(comparación)	ninguna	0,53/620 incoloro	0,37/ amarillo amarillo
1	2,0	incoloro	incompleto
2	2,0	incoloro	incompleto
3	2,0	incoloro	incompleto
4	2,0	incoloro	incompleto

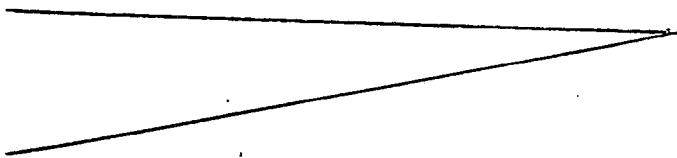
n.m. = no se puede medir: resistencia a la tracción inferior a 0,1 cN



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
incoloro	incoloro	casi incoloro	casi incoloro has ta amarillento
incoloro	incoloro	amarillento	amarillento
incoloro	incoloro	amarillento	amarillento
incoloro	incoloro	amarillento	amarillento

,1 cN/dtex; alargamiento por debajo de 200 %.



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 horas 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 confinada solamente al resto tetrametilpiperidino, sino que es modificada decisivamente por la constitución total del estabilizador. Esto se ilustra en el ensayo comparativo resumi

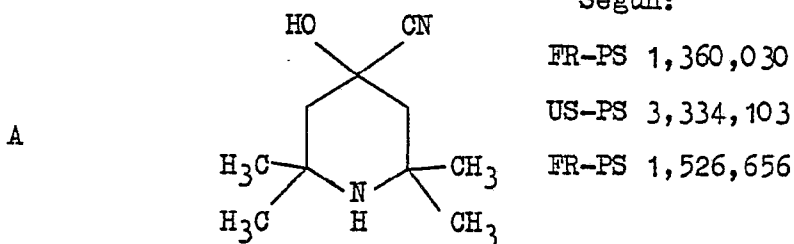
do en la tabla 3, donde compuestos similares (véase tabla 2) presentan un efecto mucho más débil. La eficacia particular de los estabilizadores según la presente invención no se podía derivar de ello.

5

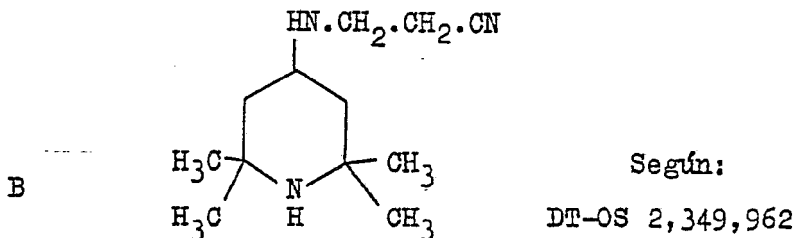
T A B L A 2

Sustancias comparativas:

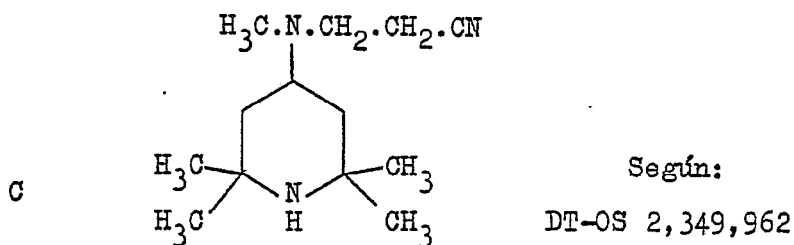
Según:



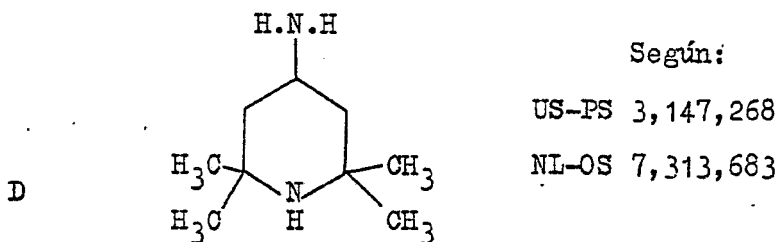
15



20



25



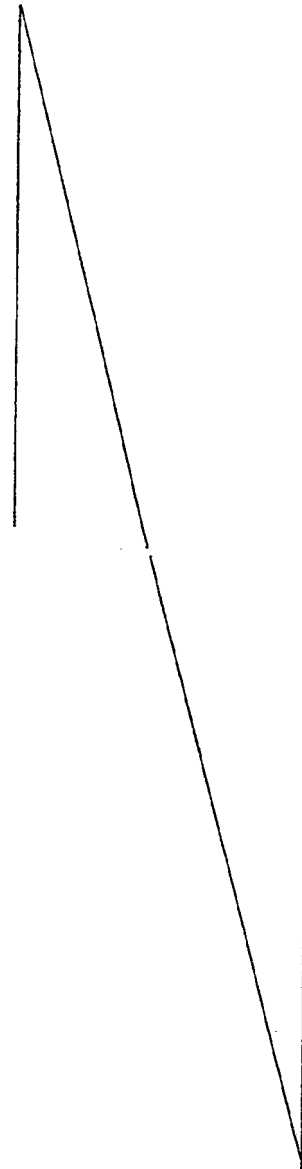
30

El efecto estabilizador de estas sustancias en el poliuretano según el ejemplo 6 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 compuestos (en parte conocidos) de la serie tetrametilpiperidina

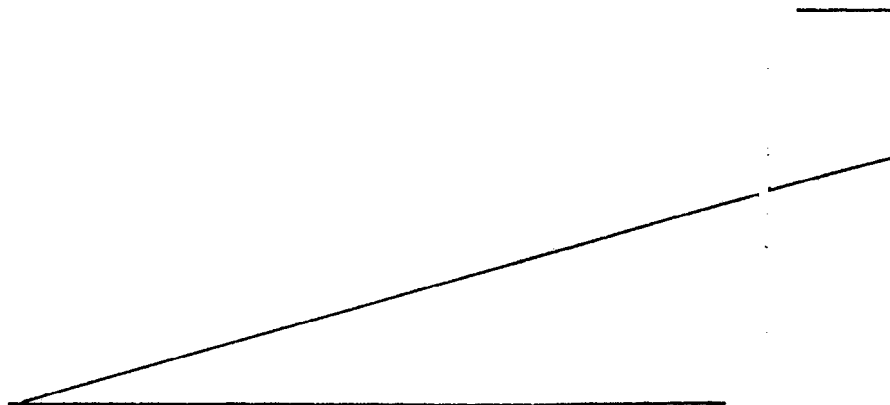
Sustancia comparativa	Cantidad %	(Ensayos comparativos)		
		0	22	44
A	2,0	0,56/665 inoloro	0,28/490 amarillento	0,18/422 amarillo
B	2,0	inoloro	amarillo	amarillo-marrón
C	2,0	inoloro	casi inoloro	amarillo
D	2,0	inoloro	amarillento	amarillo
				Resistencia a la tracción/alargamiento a la rotura y decoloración (CM/dtex) / (%) después de ensayo en el fadeómetro durante
				56
				88 horas
				marrón-amarillo
				marrón-amarillo
				marrón-amarillo
				marrón-amarillo



T A B L A 3

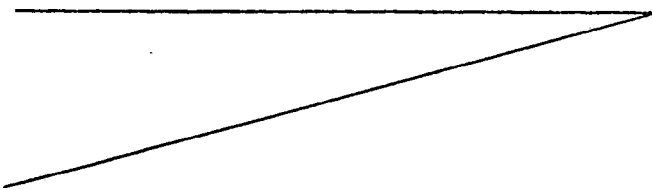
Resistencia a la tracción/alargamiento a la rotura y decoloración de f  
(en parte conocidos) de la serie tetrametilpiperidina

Sustancia comparativa	Cantidad %			Resis: decol: fadeo:
		0	22	
A	2,0	0,56/665 incoloro	0,28/490 amarillento	0,10 ama:
B	2,0	incoloro	amarillo	amar:
C	2,0	incoloro	casi incoloro	ama:
D	2,0	incoloro	amarillento	ama:



1 de filamentos cortados de elastómeros PU empleando compuestos

<u>(Ensayos comparativos)</u>		
Resistencia a la tracción/alargamiento a la rotura y decoloración (cN/dtex) / (%) después de ensayo en el fadeómetro durante		
44	66	88 horas
0,18/422 amarillo	- amarillo-marrón	- marrón-amarillo
amarillo-marrón	amarillo-marrón	marrón-amarillo
amarillo	amarillo-marrón	marrón-amarillo
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 6

a) Instrucciones para la obtención del poliuretano a estabilizar

718 partes del prepolímero de NCO descrito en el ejemplo 5 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 6 a)

2 % de cada uno de los estabilizadores según los ejemplos se disuelven en porciones de las soluciones del ejemplo 6a) (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 5a) 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 7

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- $\beta$ -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-éter 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 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 8

Una solución al 12 % de una copoliámidas (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

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

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 9

Se hacen reaccionar 400 partes de un politetrametiléneterdiol del peso molecular 1045 (POLYMEG 1000, un producto de Quaker Oats Company) 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).

Se disuelven en 6,02 partes de hidrato de hidrazina 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 poise/20°C) se pigmenta con una suspensión de TiO<sub>2</sub> (4 % TiO<sub>2</sub>/rutilo, referido a la sustancia sólida elastómera).

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

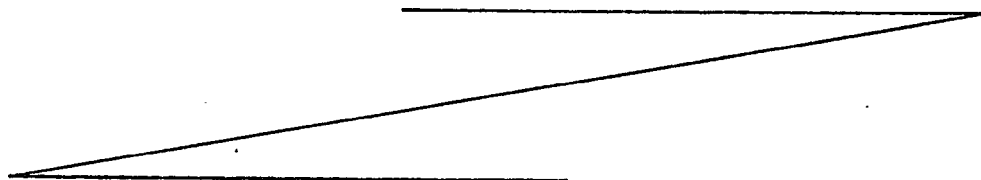
tiras en el fadeómetro. Los resultados obtenidos indican que el poliuretano sin estabilizar amarillea muy rápidamente y ya después de 22 horas de exposición en el fadeómetro ha quedado degradado (ninguna resistencia, superficie de la película "crackles" bajo alargamiento mínimo).

Ejemplo 10

Se disuelve un copolímero de 60 partes en peso de acrilonitrilo y 40 partes en peso de cloruro de vinilo en dimetilformamida a 40°C a unas soluciones al 22 %. Partes de la solución se cuegan 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.

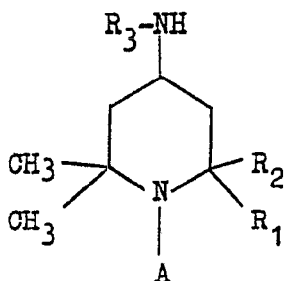
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

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

5

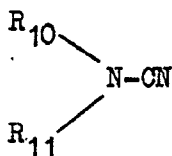


IV

10

con cianamidas de fórmula general V

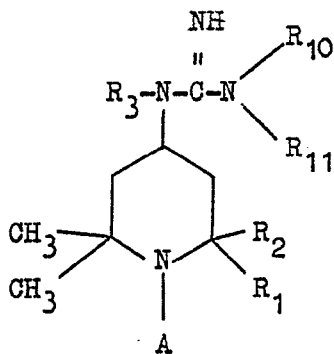
15



V

para dar un compuesto de fórmula general VI

20



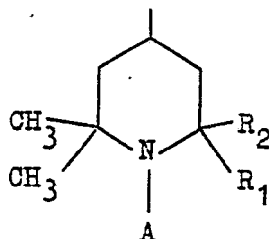
VI

25

en la que A significa hidrógeno, un resto alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 20 átomos de carbono, un resto alqueno o alquino con 3 a 12 átomos de carbono, un resto aralquilo con 7 a 12 átomos de carbono o el grupo -CH<sub>2</sub>-CHR<sub>4</sub>-OH, donde R<sub>4</sub> significa H, metilo o fenilo; R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden ser igua

30

les o diferentes y representar, cada uno, un resto alquilo de cadena recta o ramificada, con 1 a 12 átomos de carbono, o  $R_1$  y  $R_2$  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;  $R_3$  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  $\beta$ -cianoetilo, un resto  $\beta$ -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  $R_4$  significa H, metilo o fenilo, o el grupo



donde A,  $R_1$  y  $R_2$  tienen el significado arriba indicado, y los restos  $R_{10}$  y  $R_{11}$ , que pueden ser iguales o diferentes, significan 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 o un resto arilo con 6 a 14 átomos de carbono que, a su vez, pueden estar sustituidos por restos alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, también por grupos metoxi o nitro y, adicionalmente, por átomos de cloro o bromo, efectuándose la reacción en un disolvente orgánico inerte a una temperatura comprendida entre  $-10$  y  $+100^\circ\text{C}$ , a presión normal o bien a presión más reducida o más elevada, preferentemente hasta 10 bares, en una proporción de 0,5 a 8 moles de 4-aminopiperidina por mol de cianami-

da; y a 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 % en peso, con respecto al peso del polímero sintético.

5

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

Esta Memoria consta de 33 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid 13 DIC. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

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

