



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 171**

51 Int. Cl.:

**C07F 9/59** (2006.01)

**C07D 295/24** (2006.01)

**C07D 211/94** (2006.01)

**C07D 241/08** (2006.01)

**C08F 4/00** (2006.01)

**C08F 8/50** (2006.01)

**C08F 2/38** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06100223 .4**

96 Fecha de presentación : **14.05.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1655303**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.05.2006**

54

Título: **Proceso para el incremento controlado del peso molecular de polietileno o mezclas de polietileno.**

30

Prioridad: **19.05.2000 EP 00810443**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**14.06.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**14.06.2011**

73

Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72

Inventor/es: **Roth, Michael;**  
**Pfaendner, Rudolf;**  
**Nesvadba, Peter y**  
**Zink, Marie-Odile**

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 361 171 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

5 Proceso para el incremento controlado del peso molecular de polietileno o mezclas de polietileno

10 La invención suministra un proceso para lograr un incremento controlado en el peso molecular o entrecruzamiento de polietilenos, por ejemplo polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de media densidad (MDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno ramificado de baja densidad (BLDPE) o polietilenos producidos empleando catalizadores Phillips o mezclas de polietileno con polipropileno, con polímeros de propileno o mezclas de polipropileno empleando ésteres de hidroxilamina (I), en los cuales el grupo hidroxilo está esterificado por el radical acilo  $R_a$ .

15 Una propiedad ventajosa adicional de los ésteres de hidroxilamina (I) útil en la tecnología de procesos es su adecuación para entrecruzar polietileno. Los grados de poliolefina requeridos para la producción de tubos y cables son sintetizados principalmente mediante entrecruzamiento empleando peróxidos [H. Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, editorial Springer, Berlin, 5ª edición, 1998, capítulo 2.1.1, pp. 156-159], por ejemplo proceso de Engel: extrusión RAM con adición de peróxidos; proceso Sioplas: injerto de vinilsilanos iniciado por peróxidos y subsiguiente entrecruzamiento por medio de agua. Si los parámetros deseados, por ejemplo la viscosidad en fundido, son ajustados por medio de un paso de procesamiento de polímeros, para una reacción exitosa son esenciales la reactividad controlada y el modo de acción de los sistemas añadidos de aditivos/aditivo. Mientras las ayudas de proceso, por ejemplo las ceras de polietileno, polímeros fluorados, jabones metálicos, ésteres de ácidos grasos, etc., y rellenos no influyen significativamente en el peso molecular y así en el comportamiento en el proceso de los polímeros, las reacciones de entrecruzamiento por peróxidos, olefinas con varias insaturaciones o polímeros insaturados presentan generalmente problemas de procesamiento, por ejemplo viscosidades en fundido muy altas, formación de gel, etc., ver arriba. Además, los productos de reacción de los peróxidos y residuos de peróxidos pueden originar un deterioro en la estabilidad de largo plazo de los polímeros. Los aspectos de seguridad en el procesamiento de polímeros con adición de peróxidos también juegan un papel importante.

20 [0003] Por ello existe una necesidad de un sistema efectivo de aditivos, simple de manipular que permita el entrecruzamiento controlado, por ejemplo el ajuste focalizado de la viscosidad en fundido como una medida del peso molecular, durante el procesamiento de polímeros y el cual resuelva los problemas asociados con el uso de peróxidos como generadores de radicales libres.

25 Sorprendentemente se ha encontrado que ambos ésteres de hidroxilamina (I) en los cuales el grupo hidroxilo está esterificado por el radical acilo  $R_a$  definido, son adecuados para lograr un incremento controlado en el peso molecular/entrecruzamiento de los polietilenos, por ejemplo polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de media densidad (MDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno ramificado de baja densidad (BLDPE) o polietilenos preparados empleando catalizadores Phillips o mezclas de polietileno.

30 La EP 0 869 137 se enfoca en la polimerización de (met)acrilatos y no menciona las olefinas.

El proceso acorde con WO 94/11412 aplica al monómero y reacciones de polimerización arrancando desde los niveles monoméricos, pero no al polietileno y mezclas de polietileno. El aditivo es un agente radical del tipo PROXIL (2,2,5,5-tetrametil-1-pirrolidiniloxi) y TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi).

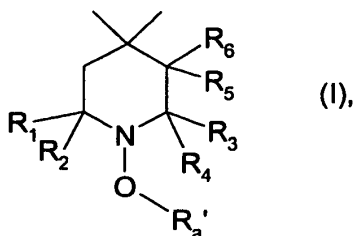
35 GB 2 335 190 enseña una mezcla que incluye un polímero orgánico sintético y un agente estabilizante contra el efecto dañino de la luz, oxígeno/o calor.

GB 2 342 649 menciona compuestos ésteres de hidroxilamina estéricamente impedidos y oligómeros etilénicamente insaturados, pero no procesos para el incremento molecular de polietilenos en presencia de los compuestos (I).

40 En el caso de copolímeros y terpolímeros o mezclas de copolímeros, altas proporciones de etileno resultan en comportamiento similar al polietileno, mientras que altas proporciones de propileno resultan en comportamiento similar al polipropileno. Si los copolímeros y terpolímeros o mezclas de copolímeros arriba mencionados contienen proporciones de olefinas con varias insaturaciones, la probabilidad de entrecruzamiento incrementa con el aumento en la concentración de dobles enlaces libres.

45 El grado de entrecruzamiento del polietileno depende en primer lugar de la naturaleza del polímero y en segundo lugar en las condiciones de proceso (temperatura) o la concentración del aditivo empleado. Una concentración más elevada del aditivo genera un mayor grado de entrecruzamiento.

La invención se relaciona con un proceso para el incremento controlado en el peso molecular de polietilenos o mezclas de polietilenos, caracterizado en que al polietileno o mezcla de polietileno se añade por lo menos éster de hidroxilamina de la fórmula:



5 donde

$R_a'$  es un radical monoacilo o diacilo;

$R_1 - R_4$  son cada uno alquilo  $C_1-C_6$ ; y

$R_5$  y  $R_6$  son cada uno, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$  o arilo  $C_6-C_{10}$ ; o  $R_5$  y  $R_6$  son juntos oxígeno, o un polímero de ellos.

10 Un radical  $R_a'$  monoacilo puede ser, por ejemplo, el radical acilo derivado de un ácido orgánico monobásico que incluye radicales C y una función ácida, por ejemplo uno de los radicales, acilo arriba definidos de las fórmulas parciales  $-C(=O)-H$ ,  $-C(=O)-\text{alquilo } C_1-C_{19}$ ,  $-C(=O)-\text{alqueno } C_2-C_{19}$ ,  $-C(=O)-\text{alqueno } C_2-C_4$ - arilo  $C_6-C_{10}$ ,  $-C(=O)-\text{arilo } C_6-C_{10}$ ,  $-C(=O)-O-\text{alquilo } C_1-C_6$ ,  $-C(=O)-O-\text{arilo } C_6-C_{10}$ ,  $-C(=O)-NH-\text{alquilo } C_1-C_6$ ,  $-C(=O)-NH-\text{arilo } C_6-C_{10}$  y  $-C(=O)-N(\text{alquilo } C_1-C_6)_2$ .

15 Cuando  $R_a'$  es un radical monoacilo, los ésteres de hidroxilamina (I) son estructuras monoméricas o diméricas. Así, las estructuras diméricas tienen sustituyentes adecuados divalentes en la posición 4 y éstos están a su vez sustituidos en la posición terminal por compuestos (I) vía su posición 4 (sustitución  $\alpha, \omega$ ).

El término ésteres de hidroxilamina incluye tanto compuestos monoméricos y oligoméricos y también polímeros formados por compuestos de la fórmula I.

20 Un radical diacilo  $R_a'$  puede ser, por ejemplo, el radical diacilo derivado de ácidos orgánicos monobásicos que tienen radicales C y dos funciones ácidas, es decir un radical diacilo de un ácido dicarboxílico alifático, aromático cicloalifático.

25 Los ácidos alifáticos carboxílicos tienen de 2 a 40 átomos de C, por ejemplo ácido oxálico, ácido malónico, ácido dimetilmalónico, ácido succínico, ácido pimélico, ácido adípico, ácido trimetiladípico, ácido sebácico, ácido azelaico y ácido dimérico (productos de dimerización de ácidos carboxílicos alifáticos insaturados tales como ácido oleico), ácidos malónico y succínico con grupos alquilo, por ejemplo ácido octadecilsuccínico.

Los ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos adecuados son por ejemplo ácido 1,3- ciclobutanocarboxílico, ácido 1,3- ciclohexanodicarboxílico, ácidos 1,3- y ácido 1,4- ciclohexanodicarboxílico, ácidos 1,3- y 1,4- (dicarboximetil)ciclohexano o 4,4'- dicitlohexildicarboxílico.

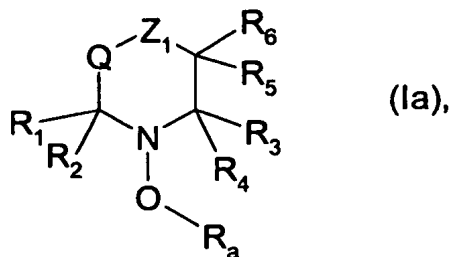
30 Ácidos dicarboxílicos aromáticos adecuados son por ejemplo ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido o-ftálico, y también ácidos 1,3-, 1,4-,2,6- o 2,7-naftalenodicarboxílico, ácido 4,4'- bifenildicarboxílico, ácido bis(4-carboxifenil) sulfon, 4,4'- benzofenoncarboxílico, 1,1,3-trimetil-5-carboxi-3-(p-carboxifenil)indano, bis(4-carboxifenil) éter, bis (p-carboxifenil) metano o bis(p-carboxifenil)etano.

35 Se da preferencia a los ácidos dicarboxílicos aromáticos, en particular ácido tereftálico y ácido 2,6-naftalendicarboxílicos.

Otros ácidos dicarboxílicos adecuados son los que contienen grupos  $-CO-NH-$ . Éstos son descritos en DE A-2,414,349. Son también adecuados los ácidos dicarboxílicos que contienen anillos N- cíclicos, por ejemplo aquellos derivados de ácidos carboxialquilados, carboxifenilados o carboxilbencilados monoamino-s- carboxílicos (pe DE-A-2, 121, 184 y 2, 533, 675), monohidantoinas o bishidantoinas, benzimidazoles halogenados o no halogenados o ácido parabánico. Los grupos alquilo pueden contener de 3 a 20 átomos de C-.

Cuando  $R_a'$  es un radical diacilo y está presente un grupo funcional adecuado en la posición 4, por ejemplo hidroxilo o amino, los compuestos de la fórmula I son estructuras poliméricas, por ejemplo poliésteres, poliesteramidas, poliuretanos, policarbonatos o ésteres de poliimida.

- 5 Una modalidad preferida se relaciona con un proceso para el incremento controlado en el peso molecular de polietilenos, caracterizado porque al polietileno o mezcla de polietileno cuyo peso molecular se va a incrementar se añade un compuesto



donde

- 10  $R_a$  es un radical acilo seleccionado de entre el grupo consistente en  $-C(=O)-H$ ,  $-C(=O)-$  alquilo  $C_1-C_{19}$ ,  $-C(=O)-$  alqueno  $C_2-C_{19}$ ,  $-C(=O)-C_2-$  alquenoil  $C_4-C_6-C_{10}$  arilo,  $-(=O)-$  arilo  $C_6-C_{10}$ ,  $-C(=O)-O-$  alquilo  $C_1-C_6$ ,  $-C(=O)-O-$  arilo  $C_6-C_{10}$ ,  $-C(=O)-NH-$  alquilo  $C_1-C_6$ ,  $-C(=O)-NH-$  arilo  $C_6-C_{10}$ ,  $-C(=O)-N$ (alquilo  $C_1-C_6$ ) $_2$ ,  $-P(=O)-$  alquilo  $C_1-C_{19}$ ,  $-P(=O)_2-$  alquilo  $C_1-C_{19}$ ,  $-P(=O)-$  arilo  $C_6-C_{10}$ ,  $-P=O(-$  alquilo  $C_1-C_{19})_2$ ,  $-P=O(-$  arilo  $C_6-C_{10})_2$ ,  $-P(=O)-O-$  alquilo  $C_1-C_6$ ,  $-P(=O)-O-$  arilo  $C_6-C_{10}$ ,  $-P=O(-O-$  alquilo  $C_1-C_6)_2$ ,  $-P=O(-O$  arilo  $C_6-C_{10})_2$ ,  $-P(-O-$  alquilo  $C_1-C_6)_2$  y  $-P(-O-$  arilo  $C_6-C_{10})_2$ ;

$R_1 - R_4$  son cada uno alquilo  $C_1-C_6$ ;

- 15  $R_5$  y  $R_6$  son cada uno independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$  o arilo  $C_6-C_{10}$ ; o

$R_5$  y  $R_6$  son conjuntos oxígeno;

$Q$  es un enlace directo o un radical divalente  $-(CR_7R_8)-$  o  $-(CR_7R_8-CR_9R_{10})-$  donde

$R_7, R_8, R_9$  y  $R_{10}$  son cada uno independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo  $C_1-C_6$ ; y

$Z_1$  es oxígeno o un radical divalente  $-NR_{11}-$  o  $-(CR_{12}R_{13})-$ , donde

- 20  $R_{11}$  es hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , arilo  $C_6-C_{10}$  o el radical acilo  $R_a$  que tiene el significado arriba mencionado o independientemente uno de otro,

- 25  $R_{12}$  y  $R_{13}$  son cada uno hidrógeno o alquilo  $C_1-C_6$ , o uno de los radicales  $R_{12}$  y  $R_{13}$  es hidrógeno o alquilo  $C_1-C_6$  y el otro es alquilo  $C_1-C_6$ , alcoxi  $C_1-C_6$ , ariloxi, aciloxi seleccionados de entre el grupo consistente en  $-O-C(=O)-H$ ,  $-O-C(=O)-$  alquilo  $C_1-C_{19}$ ,  $-O-C(=O)-$  arilo  $C_6-C_{10}$ ,  $-O-C(=O)-O-$  alquilo  $C_1-C_6$ ,  $-O-C(=O)-O-$  arilo  $C_6-C_{10}$ ,  $-O-C(=O)-NH-$  alquilo  $C_1-C_6$ ,  $-OC(=ONH-$  arilo  $C_6-C_{10}$  y  $-O-C(=O)-N$ (alquilo  $C_1-C_6$ ) $_2$ , alquilamino  $C_1-C_6$ , alquilamino di  $C_1-C_6$ , arilamino  $C_6-C_{10}$ , acilamino seleccionados de entre el grupo consistente en  $-NH-C(=O)-H$ ,  $-NH-C(=O)-$  alquilo  $C_1-C_{19}$ ,  $-NH-C(=O)-$  arilo  $C_6-C_{10}$ ,  $-NH-C(=O)-O$  alquilo  $C_1-C_6$ ,  $-NH-C(=O)-O-$  arilo  $C_6-C_{10}$ ,  $-NH-C(=O)-NH-$  alquilo  $C_1-C_6$ ,  $-NH-C(=O)-NH-$  arilo  $C_6-C_{10}$  y  $-NH-C(=O)-N$  (alquilo  $C_1-C_6$ ) $_2$ , diacilamino seleccionados de entre el grupo consistente en  $-N[-C(=O)-$  alquilo en  $C_1-C_{19}]_2$ ,  $-N[-C(=O)-$  arilo  $C_6-C_{10}]_2$ ,  $-N[-C(=O)-$  alqueno  $C_1-C_6-C(=O)-]$ ,  $-N[-C(=O)-$  alquenoileno  $C_2-C_6-C(=O)-]$  y ftalimido o  $N$ -acil- $N-C_1-C_6$ alquilamino;

- 30 o los dos radicales  $R_{12}$  y  $R_{13}$  son juntos oxo.

o los dos radicales  $R_{12}$  y  $R_{13}$  son juntos oxo.

Los términos y expresiones usados en la descripción de la invención tienen preferiblemente los siguientes significados:

- 35 alquilo  $C_1-C_{19}$  en los ésteres de hidroxilamina (Ia) es por ejemplo alquilo  $C_1-C_6$ , es decir metilo, etilo, n-propilo o isopropilo o n-, sec- o tert-butilo o pentilo o hexilo de cadena recta o ramificada, o alquilo  $C_7-C_{19}$ , es decir heptilo, octilo, isooctilo, nonilo, tert-nonilo, decilo o undecilo de cadena recta o ramificada, o alquilo  $C_{11}-C_{19}$  de cadena recta, el cual junto con el radical  $-C(=O)-$  forma alcanilo  $C_{14}-C_{20}$  tiene un número par de átomos de C, por ejemplo lauroilo ( $C_{12}$ ), miristoilo ( $C_{14}$ ), palmitoilo ( $C_{16}$ ) o estearoilo ( $C_{18}$ ).

Arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> es por ejemplo monoaril o diarilcarbocíclicos, preferiblemente monoarilo, es decir fenilo, el cual puede estar monosustituído o disustituído por sustituyentes adecuados, por ejemplo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, es decir metilo, etilo o tert-butilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, es decir metoxi o etoxi, o halógeno, por ejemplo cloruro. En el caso de disustitución, se prefieren las posiciones 2- y 6.

- 5 El radical acilo R<sub>a</sub> seleccionado de entre el grupo consistente en -C(=O)-H, -C(=O)- alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>, -C(=O)- alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>19</sub>, -C(=O)- alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>- arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, -C(=O)- arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, -C(=O)-O- alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, -C(=O)-O- arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, -C(=O)-NH alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, -C(=O)-NH- arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> y -C(=O)-N(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)<sub>2</sub> puede estar sustituido en las valencias libres por sustituyentes adecuados, por ejemplo flúor o cloro, y preferiblemente es formilo, acetilo, trifluoroacetilo, pivaloilo, acrililo, metacrililo, oleoilo, cinamoilo, benzoilo, 2,6-xiloilo, tert-butoxicarbonilo, etilcarbamoilo o fenilcarbamoilo.

Alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> como R<sub>1</sub> - R<sub>4</sub> es preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en particular alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, por ejemplo metilo o etilo.

En las modalidades preferidas R<sub>1</sub> - R<sub>4</sub> son metilo o etilo. Alternativamente, de uno a los tres sustituyentes R<sub>1</sub> - R<sub>4</sub> son etilo. Los sustituyentes remanentes son entonces metilo.

R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son preferiblemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> como R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son preferiblemente metilo o fenilo.

- 15 R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son preferiblemente oxígeno cuando Z es el radical divalente -NR<sub>11</sub>-(R<sub>11</sub> = H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>). Q es entonces un enlace directo (anillo de cinco miembros) o el radical divalente -(CR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>)- (anillo de seis miembros).

R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> en los radicales divalentes -(CR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>)- o -(CR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>-CR<sub>9</sub>R<sub>10</sub>)- son preferiblemente hidrógeno pero pueden ser también alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> como se definió arriba, por ejemplo metilo.

- 20 En el radical divalente -NR<sub>11</sub>-, R<sub>11</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> como se definió arriba, en particular metilo o tert-butilo, arilo, por ejemplo fenilo, o el radical acilo R<sub>a</sub> como se definió arriba, en particular formilo, acetilo, trifluoroacetilo, pivaloilo, benzoilo, 2,6-xiloilo, tert-butoxicarbonilo, etilcarbamoilo o fenilcarbamoilo.

- 25 En una modalidad adicional en el éster de hidroxilamina (Ia) el radical acilo R<sub>a</sub> es seleccionado de entre el grupo consistente en -P(=O)- alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>, -P(=O)<sub>2</sub>- alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>, -P(=O)- arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, -P(=O)-(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>)<sub>2</sub>, -P(=O)-(arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)<sub>2</sub>, -P(=O)-O alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, -P(=O)-O- arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, -P(=O)-(O- alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, -P(=O)-(O- arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)<sub>2</sub>, -P(O-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)<sub>2</sub> y -P(O arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)<sub>2</sub>. Alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub> y arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> son por ejemplo metilo o fenilo.

R<sub>1</sub> - R<sub>4</sub> son como se describió arriba.

De modo similar, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, Q, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> son como se describió arriba.

- 30 Z<sub>1</sub> puede ser oxígeno o el radical divalente -NR<sub>11</sub>-. Alternativamente, Z<sub>1</sub> puede ser también el radical divalente -(CR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>)-, donde uno de los radicales R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y el otro es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, por ejemplo metoxi, etoxi o n-propoxi, ariloxi C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, aciloxi seleccionado de entre el grupo consistente en -O-C(=O)-H, -O-C(=O)- alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>, -O-C(=O)-O- arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, -O-C(=O)-NH- alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, -O-C(=O)-NH- arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> y -O-C(=O)-N(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, di- alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aril amino C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, acilamino seleccionado de entre el grupo consistente en -NH-C(=O)-H, -NH-C(=O)- alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>, -NH-C(=O)- arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, -NH-C(=O)-O- alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>, -NH-C(=O)-O- arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, -NH-C(=O)-NH alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, -NH-C(=O)-NH- arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> y -NH-C(=O)-N(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, diacilamino seleccionado de entre el grupo consistente en -N[C(=O)- alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>]<sub>2</sub> y -N[C(=O)-arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>]<sub>2</sub> o N-acil-N- alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

Son ejemplos de aciloxi formiloxi, acetoxi, trifluoroacetoxi, pivaloiloxi, benzoiloxi, 2,6-xiloiloxi, tert-butoxicarboniloxi, etilcarbamoiloxi o fenilcarbamoiloxi.

- 40 Son ejemplos de acilamino acetilamino, pivaloilamino y tert-butoxicarbonilamino. Ejemplos de diacilamino son N-acetil-N-pivaloilamino y diacetilamino.

- 45 La adición de ésteres de hidroxilamina (I) al polímero de etileno puede ser llevada a cabo en todas las máquinas de mezcla comunes en las cuales el polímero es fundido y mezclado con los aditivos. Las máquinas adecuadas son conocidas por aquellos expertos en el tema. Estas son mezcladoras, amasadores y extensores. El proceso es llevado a cabo preferiblemente añadiendo el aditivo en un extrusor durante el proceso. Las máquinas de procesamiento particularmente preferidas son extrusores de tornillo simple, extrusores de tornillo doble de corotación y contrarotación, extrusores con volante planetario, extrusores de anillo o coamasadores dotados con al menos un compartimiento para remoción de gas, al cual se puede aplicar un vacío.

Extrusores y amasadores adecuados son descritos, entre otros, en el Handbuch der Kunststoffextrusion, vol. 1, pp. 3-7 arriba mencionado.

Si se añaden varios componentes, estos pueden ser mezclados previamente o añadidos individualmente.

5 Los polímeros son sometidos a una temperatura elevada por un periodo de tiempo suficiente para que ocurra la degradación deseada. En una modalidad preferida del proceso de la presente invención, se emplea un rango de temperatura de aproximadamente 160°C a 300°C. En la variante de proceso particularmente preferida, se emplea el rango de temperatura de aproximadamente 170°C a 280°C, en particular aproximadamente 180-240°C.

10 El periodo de tiempo necesario para incrementar el peso molecular o entrecruzamiento puede variar como una función de la temperatura, la cantidad de material cuyo peso molecular se va a incrementar y el tipo de cualquier extrusor empleado. Usualmente él es desde aproximadamente 10 segundos a 20 minutos, en particular desde 20 segundos a 10 minutos.

Los ésteres de hidroxilamina (I) arriba descritos son adecuados para incrementar el peso molecular de polietilenos ramificados y mezclas de polietileno durante el mezclado, donde ellos, como los peróxidos comúnmente empleados de acuerdo a la técnica precedente, realizan el entrecruzamiento de las cadenas de polímero.

15 En el proceso de incrementar el peso molecular (entrecruzamiento) de polietilenos, los ésteres de hidroxilamina (I) están presentes en una concentración de aproximadamente 0.01 a 10.0% en peso, en particular de 0.1 a 5.0% en peso, preferiblemente de 0.2 a 3.0% en peso y particularmente preferido de 0.1 a 2.0% en peso, basado en la cantidad de polímero cuyo peso molecular va a ser incrementado.

20 Son polímeros adecuados del tipo polietileno por ejemplo, polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de alta densidad de alto peso molecular (HMW HDPE), polietileno de alta densidad de ultra alto peso molecular (UHMW HDPE), polietileno de media densidad (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno ramificado de baja densidad (BLDPE) o copolímeros de polietileno y etileno preparados empleando catalizador de Phillips y mezclas de polietileno. Los copolímeros de etileno pueden en este caso contener diferentes proporciones de comonómeros. Ejemplos que pueden ser mencionados son: 1- olefinas tales como propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno o isobutileno, estireno, cicloolefinas tales como ciclopenteno, ciclohexeno o norborneno o dienos tales como butadieno, isopreno, 1,4-hexadieno, ciclopentadieno, dicitopentadieno, norbornadieno o etilidenonorborneno.

30 Las mezclas de polietileno son mezclas de polietilenos con poliolefinas. Son ejemplos las mezclas con polipropileno (PP), mezclas con varios tipos de PE, por ejemplo con: polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de alta densidad con alto peso molecular (HMW HDPE), polietileno de alta densidad con peso molecular ultraalto (UHMW HDPE), polietileno de media densidad (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno ramificado de baja densidad (BLDPE) y, en particular, terpolímeros etileno-propileno-dieno (EPDM) que contienen altas proporciones de dieno.

35 La incorporación dentro de los polímeros puede ser llevada a cabo por ejemplo, mezclando los ésteres de hidroxilamina (I) nuevos o conocidos arriba mencionados o mezclas de los mismos y, si se desea, otros aditivos empleando métodos acostumbrados en la tecnología de proceso.

40 De modo alternativo, la incorporación puede ser llevada a cabo a temperaturas a las cuales no se cause una descomposición de los compuestos empleados de acuerdo con la invención (compuesto latente). Los polímeros preparados de este modo pueden ser calentados subsecuentemente por segunda vez y sometidos a una temperatura elevada por un periodo de tiempo suficiente para que ocurra el incremento deseado del peso molecular del polímero (entrecruzamiento).

45 Los compuestos pueden ser también añadidos en forma de un lote maestro que contiene estos compuestos en una concentración de, por ejemplo, desde aproximadamente 1 a 25% en peso a los polímeros cuyo peso molecular va a ser incrementado. El lote maestro (concentrado) puede ser preparado a temperaturas que aún no causan entrecruzamiento de los compuestos empleados de acuerdo con la invención.

En una modalidad específica, los aditivos y/o estabilizantes como son descritos arriba para el proceso para la degradación de polipropilenos, pueden ser añadidos a los polímeros cuyo peso molecular va a ser incrementado.

50 Aparte de los ésteres de hidroxilamina, pueden también estar presentes otros aditivos en el polímero, por ejemplo estabilizantes a la luz del tipo 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazina que son conocidos a partir de la literatura de patentes, por ejemplo US-A-4,619,956, EP-A-434 608, US-A-5,198,498, US-A-5,322,868, US-A-5,369,140, US-A-5, 298, 067, WO-94/18278, EP-A-704 437, GB-A-2, 297, 091 o WO-96/28431.

Otros ejemplos de aditivos son dados abajo:

### 1. Antioxidantes

- 5 1.1 Monofenoles con grupos alquilo, por ejemplo, 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol, 2-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-etilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-n-butilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclohexil-4-metilfenol, 2-( $\alpha$ -metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenoles que pueden ser lineales o ramificados en la cadena lateral, por ejemplo 2,6-dinonil-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilundec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilheptadec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metiltridec-1'-il)fenol y mezclas de ellos.
- 10 1.2 Alquiltiometilfenoles, por ejemplo 2,4-dioctiltiometil-6-tert-butilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-metilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-etilfenol, 2,6-didodeciltiometil-4-nonilfenol.
- 1.3 Hidroquinonas e hidroquinonas con grupos alquilo, por ejemplo 2,6-di-tert-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-tert-butilhidroquinona, 2,5-di-tert-amilhidroquinona, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol, 2,6-di-tert-butilhidroquinona, 2,5-di-tert-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-tert-butil-4-hidroxianisol, estearato de 3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilo, adipato de bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilo).
- 15 1.4 Tocoferoles, p.e.  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - y  $\delta$ -tocoferol.
- 1.5 Difeniltioéteres hidroxilados, por ejemplo bis(3-tert-butil-5-metil-2-hidroxifenil) tioéter, bis(5-octil-2-hidroxifenil) tioéter, bis(5-tert-butil-2-metil-4-hidroxifenil) tioéter, bis(5-tert-butil-3-metil-4-hidroxifenil)tioéter, bis(2,5-di-sec-amil-4-hidroxifenil) tioéter, bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenil) disulfuro.
- 20 1.6 Bisfenoles de alquilideno, por ejemplo 2,2'-metilenbis(6-tert-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(6-tert-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilenbis[4-metil-6-( $\alpha$ -metilciclohexil)fenol], 2,2'-metilenbis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilenbis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(4,6-di-tert-butilfenol), 2,2'-etilidenbis(4,6-di-tert-butilfenol), 2,2'-etilidenbis(6-tert-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilenbis[6-( $\alpha$ -metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilenbis[6-( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilenbis(2,6-di-tertbutilfenol), 4,4'-metilenbis(6-tert-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 2,6-bis(3-tert-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, etilenglicol bis[3,3-bis(3'-tert-butil-4'-hidroxifenil)butirato], bis(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)diclo-pentadieno, bis[2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-metilbencil)-6-tert-butil-4-metilfenil] tereftalato, 1,1-bis(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)butano, 2,2-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-n-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetra-(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano.
- 25 1.7 Compuestos de O-, N- y S-bencilo, por ejemplo bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)éter, octadecil 4-hidroxi-3,5-dimetilbencilmercaptoacetato, tridecil 4-hidroxi-3,5-di-tert-butilbencilmercaptoacetato, tris(3,5-di-tertbutil-4-hidroxibencil)amina, bis(4-tert-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil) ditiotereftalato, bis(3,5-ditert-butil-4-hidroxibencil) sulfuro, isoocil 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilmercaptoacetato.
- 30 1.8 Malonatos hidroxibencilados, por ejemplo dioctadecil 2,2-bis(3,5-di-tert-butil-2-hidroxibencil)malonato, dioctadecil-2-(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metilbencil)malonato, di(dodecilmercaptoetil) 2,2-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)malonato, di[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil] 2,2-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)malonato.
- 35 1.9 Compuestos hidroxibencilaromáticos, p.e. 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,4-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)fenol.
- 40 1.10 Compuestos de triazina, por ejemplo 2,4-bisocilmercapto-6-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenoxi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenoxi)-1,2,3-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil) isocianurato, 1,3,5-tris(4-tert-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil) isocianurato, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifeniletil)-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)hexahidro-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-diciclohexil-4-hidroxibencil) isocianurato.
- 45 1.11 Acilaminofenoles, por ejemplo 4-hidroxilauranilida, 4-hidroxiestearanilida, octil N-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)carbamato.
- 1.12 Ésteres de ácido  $\beta$ -(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes monohídricos o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil) isocianurato,

N,N'-bis(hidroxietyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroxietyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

1.13 Ésteres de ácido  $\beta$ -(5-tert-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico con alcoholes monohídricos o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl) isocianurato, N,N'-bis(hidroxietyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroxietyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

1.14 Ésteres de ácido  $\beta$ -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes monohídricos o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroxietyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

1.15 Ésteres de ácido 3,5-di-tert-butil-4- acético con alcoholes monohídricos o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl) isocianurato, N,N'-bis(hidroxietyl) oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroxietyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

1.16 Amidas de ácido  $\beta$  -(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propiónico, por ejemplo N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)hexametilendiamida, N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)trimetilenediamida, N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidracida, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil]propionilo)etil]oxamida (Naugard®XL-1, Uniroyal).

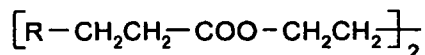
1.17 Ácido ascórbico (vitamina C).

1.18 Antioxidantes de amina, por ejemplo N,N'-diisopropil-p-fenilendiamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, N, N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, N,N'-diciclohexil-p-fenilendiamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, N,N'-di(2-naftil)-p-fenilendiamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1-metilheptil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilendiamina, 4-(p-toluensulfonamido)difenilamina, N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, difenilamina, N-alilidifenilamina, 4-isopropoxidifenilamina, N-fenil-1-naftilamina, N-(4-tert-octilfenil)-1-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, difenilamina octilada, por ejemplo p,p'-di-tertoctildifenilamina, 4-n-butilaminofenol, 4-butirilaminofenol, 4-nonanoilaminofenol, 4-dodecanoilaminofenol, 4-octadecanoilaminofenol, di(4-metoxifenil)amina, 2,6-di-tert-butil-4-dimetilaminometilfenol, 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilmetano, 1,2-di[(2-metilfenil)amino]etano, 1,2-di(fenilamino)propano, (o-toluil)biguanida, di[4-(1',3'-dimetilbutil)fenil]amina, N-fenil-1-naftilamina tert-octilada, mezcla tert-butil/tert-octildifenilaminas con uno y dos grupos alquilo, mezcla de nonildifenilaminas con uno y dos grupos alquilo, mezcla de dodecildifenilaminas con uno y dos grupos alquilo, mezcla de isopropil/isohehexildifenilaminas con uno y dos grupos alquilo, mezclas de tert-butildifenilaminas con uno y dos grupos alquilo, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, mezcla de tert-butil/tert-octil-fenotiazinas con uno y dos grupos alquilo, mezcla de tert-octilfenotiazinas con uno y dos grupos alquilo, N-alilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno, N,N-bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)hexametilendiamina, bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il) sebacato, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol.

## 2. Sustancias que absorben UV y estabilizantes a la luz

2.1 2-(2'-Hidroxifenil)benzotriazoles, por ejemplo 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-tertbutil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(5'-tert-butil-2'-hidroxifenil)-benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-tert-butil-2'-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3'-sec-butil-5'-tert-butil-2'-hidroxifenil)-benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-4'-octoxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-tert-amil-2'-hidroxifenil) benzotriazol, 2-(3',5'-bis( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)-2'-hidroxifenil)-benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3'-tert-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)carboniletil]-2'-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarboniletil)fenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarboniletil)fenil)-benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)-fenil)benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-[2-(2-etilhexiloxi)carboniletil]-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-dodecil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-isooctiloxicarboniletil)fenil)benzotriazol, 2,2'-metilenebis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)6-benzotriazol-2-ilfenol]; producto de la transesterificación de 2-[3'-tert-butil-5'-(2-metoxicarboniletil)-2'-hidroxifenil]benzotriazol con polietilenglicol 300;





donde R = 3'-tert-butil-4'-hidroxi-5'-2H-benzotriazol-2-ilfenilo; 2-[2'-hidroxi-3'-( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil]benzotriazol; 2-[2'-hidroxi-3'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-5'-( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)fenil]benzotriazol.

5 2.2 2-Hidroxibenzofenonas, por ejemplo los 4-hidroxi, 4-metoxi, 4-octoxi, 4-deciloxi, 4-dodeciloxi, 4-benciloxi, 4,2',4'-trihidroxi, 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxi derivados.

2.3 Ésteres de ácidos benzoicos sustituidos o no sustituidos, por ejemplo 4-tert-butilfenilsalicilato, fenilsalicilato, octilfenilsalicilato, dibenzoilresorcinol, bis(4-tert-butilbenzoi)-resorcinol, benzoi-resorcinol, 2,4-di-tertbutilfenil 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato, hexadecil 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato, octadecil 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato, 2-metil-4,6-di-tert-butilfenil 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato.

10 2.4 Acrilatos, por ejemplo etil o isoctil  $\alpha$ -ciano- $\beta,\beta$ -difenilacrilato, metil  $\alpha$ -carbometoxicinamato, metil o butil  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -metil-p-metoxicinamato, metil  $\alpha$ -carbometoxi p-metoxicinamato, N-( $\beta$ -carbometoxi- $\beta$ -cianovinil)-2-metilindolina.

15 2.5 Compuestos de níquel, por ejemplo complejos de níquel de bis[5-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-2-hidroxifenil] tioéter, por ejemplo el complejo 1:1 o 1:2, con o sin ligandos adicionales tales como n-butilamina, trietanolamina o N-ciclohexildietanolamina, dibutilditiocarbamato de níquel, sales de níquel de monoalquil 4-hidroxi-3,5-di-tert-butilbencilfosfonatos, por ejemplo de los ésteres metílico o etílico, complejos de níquel de cetoximas, por ejemplo de 2-hidroxi-4-metilfenilundecil cetoxima, complejos de níquel de 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxipirazoles, con o sin ligandos adicionales.

20 2.6 Aminas estéricamente impedidas, por ejemplo bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il) sebacato, bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il) succinato, bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-il)sebacato, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il) sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil) n-butil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilmalonato, productos de condensación de 1-hidroxietil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, productos de condensación lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-tert-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-s-triazina, tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) nitrilotriacetato, tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) 1,2,3,4-butantetraoato, 1,1'-(1,2-etanedil)bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazinone), 4-benzoi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-2-n-butil-2-(2-hidroxi-3,5-di-tert-butilbencil)malonato, 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]decano-2,4-diona, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil) sebacato, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)succinato, productos cíclicos o lineales de condensación de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, productos de condensación de 2-cloro-4,6-di(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, productos de condensación de 2-cloro-4,6-di(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]decano-2,4-diona, 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)pirrolidina-2,5-diona, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)pirrolidina-2,5-diona, mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, producto de condensación de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, productos de condensación de 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina y también 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (CAS Reg. No. [136504-96-6]); N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4,5]decano, producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicoundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4,5]decano y epiclorhidrina, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)oxalicarbonil)-2-(4-metoxifenil)etano, N,N'-bisformil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina, el diéster de ácido 4-metoximetilenemalónico con 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxipiperidina, poli[metilpropil-3-oxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)]siloxano, productos de reacción del copolímero de anhídrido maleico- $\alpha$ -olefina y 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-aminopiperidina.

45 2.7 Oxamidas, por ejemplo 4,4'-dioctiloxioxanilida, 2,2'-dietoxioxanilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-tert-butiloxanilida, 2,2'-didodeciloxi-5,5'-di-tert-butiloxanilida, 2-etoxi-2'-etiloxanilida, N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)oxamida, 2-etoxi-5-tert-butil-2'-etiloxanilida y su mezcla con 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-tert-butiloxanilida, mezclas de o- y p-metoxi- y de o- y p-oxanilidas etoxi-disustituidas.

50 2.8 2-(2-Hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, p.e. 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(2-hidroxi-4-propiloxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(4metilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-dodeciloxiifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-tridaciloxiifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-butiloxipropiloxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-octiloxipropiloxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[4-(dodeciloxi/tridaciloxi-2-hidroxipropoxi)-2-hidroxifenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-dodeciloxi)propoxi]fenil]-4,6-bis(2,4-

dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-hexiloxi)fenil-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-metoxifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris[2-hidroxi-4-(3-butoxi-2-hidroxipropoxi)fenil]-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxifenil)-4-(4-metoxifenil)-6-fenil-1,3,5-triazina, 2-{2-hidroxi-4-[3-(2-etilhexil-1-oxi)-2-hidroxipropiloxi]fenil}-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina.

5 3. Desactivadores de metales, por ejemplo N,N'-difeniloxamida, N-salicilal-N'-saliciloilhidracina, N,N'-bis(saliciloil)hidracina, N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidracina, 3-saliciloilamino-1,2,4-triazol, bis(bencilidanehidracida) del ácido oxálico, oxanilida, dihidracida del ácido isoftálico, bisfenilhidracida del ácido sebáico, N,N'-diacetildihidracida del ácido adípico, N,N'-bis(saliciloilhidracida) del ácido oxálico, N,N'-bis(saliciloilhidracida) del ácido tiopropiónico.

10 4. Fosfitos y fosfonitos, por ejemplo trifenilfosfito, difenil alquil fosfitos, fenil dialquil fosfitos, tris (nonilfenil) fosfito, trilauril fosfito, trioctadecil fosfito, diestearil pentaeritritilfosfito, tris(2,4-ditort-butilfenil) fosfito, diisododecil pentaeritritildifosfito, bis(2,4-di-tert-butilfenil) pentaeritritildifosfito, bis(2,6-di-tert-butil-4-metilfenil) pentaeritritildifosfito, bisisododeciloxi pentaeritritildifosfito, bis(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil) pentaeritritildifosfito, bis(2,4,6-tri-tert-butilfenil) pentaeritritildifosfito, tristearil sorbitiltrifosfito, tetrakis(2,4-di-tert-butilfenil) 4,4'-bifenilenedifosfonito, 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-tert-butil-12H-di-benzo[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-tert-butil-12-metildibenzo[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, bis(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil)metil fosfito, bis(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil)etil fosfito, 2,2',2"-nitrilo[trietil tris(3,3',5,5'-tetra-tert-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil) fosfito], 2-etilhexil (3,3',5,5'-tetra-tert-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil) fosfito.

20 5. Hidroxilaminas, por ejemplo N,N-dibencilhidroxilamina, N,N-dietilhidroxilamina, N,N-dioctilhidroxilamina, N,N-dilaurilhidroxilamina, N,N-ditetradecilhidroxilamina, N,N-dihexadecilhidroxilamina, N,N-dioctadecilhidroxilamina, N-hexadecil-N-octadecilhidroxilamina, N-heptadecil-N-octadecilhidroxilamina, N,N-dialquilhidroxilamina derivadas de aminas grasas de sebo hidrogenado.

25 6. Nitronas, por ejemplo N-bencil  $\alpha$ -fenil nitrona, N-etil  $\alpha$ -metil nitrona, N-octil  $\alpha$ -heptil nitrona, N-lauril  $\alpha$ -undecil nitrona, N-tetradecil  $\alpha$ -tridecil nitrona, N-hexadecil  $\alpha$ -pentadecil nitrona, N-octadecil  $\alpha$ -heptadecil nitrona, N-hexadecil  $\alpha$ -heptadecil nitrona, N-octadecil  $\alpha$ -pentadecil nitrona, N-heptadecil  $\alpha$ -heptadecil nitrona, N-octadecil  $\alpha$ -hexadecil nitrona, nitronas derivadas de N,N-dialquilhidroxilaminas preparados de aminas grasas de sebo hidrogenado.

7. Tiosinergistas, por ejemplo dilauril tioldipropionato o diestearil tioldipropionato.

8. Estabilizantes de poliamida, por ejemplo sales de cobre en combinación con yoduros y/o compuestos de fósforo y sales de manganeso divalente.

30 9. Coestabilizantes básicos, por ejemplo melamina, polivinilpirrolidona, diciandiamida, triallicianurato, derivados de urea, derivados de hidracina, aminas, poliamidas, poliuretanos, sales de metales alcalinos y alcalinos térreos de ácidos grasos mayores, por ejemplo estearato de calcio, estearato de zinc, behenato de magnesio, estearato de magnesio, ricinoleato de sodio, palmitato de potasio, catecolato de antimonio o catecolato de zinc.

35 10. Agentes de formación de núcleo, por ejemplo materiales inorgánicos tales como talco, óxidos metálicos tales como dióxido de titanio u óxido de magnesio, fosfatos, carbonatos o sulfatos de, preferiblemente, metales alcalinos térreos; compuestos orgánicos tales como ácidos monocarboxílicos o ácidos policarboxílicos y sus sales, por ejemplo ácido 4-tert-butilbenzoico, ácido adípico, ácido difenilacético, succinato de sodio o benzoato de sodio; compuestos poliméricos tales como copolímeros iónicos ("ionómeros").

40 11. Rellenos y materiales de refuerzo, por ejemplo carbonato de calcio, silicatos, fibras de vidrio, esferas de vidrio, talco, caolín, mica, sulfato de bario, óxidos e hidróxidos metálicos, carbon negro, grafito, harina de madera, harinas o fibras de otros productos naturales, fibras sintéticas.

12. Otros aditivos, por ejemplo plastificantes, lubricantes, emulsificantes, pigmentos, modificadores de reología, catalizadores, agentes nivelantes, abrillantadores ópticos, retardantes de llama, antiestáticos, agentes de soplado.

45 13. Benzofuranonas o indolinonas, como se describe por ejemplo en U.S. 4,325,863; U.S. 4,338,244; U.S. 5,175,312, U.S. 5,216,052; U.S. 5,252,643; DE-A-4316611; DE-A-4316622; DE-A-4 316 876; EP-A-0 589 839 o EP-A-0 591 102, o 3-[4-(2-acetoxi-etoxi)fenil]-5,7-di-tert-butil-benzofuran-2-ona, 5,7-di-tert-butil-3-[4-(2-estearoiloxietoxi)fenil]-benzofuran-2-ona, 3,3'-bis[5,7-di-tert-butil-3-(4-[2-hidroxi-etoxi]fenil)-benzofuran-2-ona], 5,7-di-tert-butil-3-(4-etoxifenil)benzofuran-2-ona, 3-(4-acetoxi-3,5-dimetilfenil)-5,7-di-tert-butil-benzofuran-2-ona, 3-(3,5-dimetil-4-pivaloiloxi-fenil)-5,7-di-tert-butil-benzofuran-2-ona, 3-(3,4-dimetilfenil)-5,7-di-tert-butil-benzofuran-2-ona, 3-(2,3-dimetilfenil)-5,7-di-tert-butil-benzofuran-2-ona.

Otros aditivos que pueden ser mencionados son antiácidos tales como estearato de calcio o estearato de zinc, hidrotalcitas o lactato de calcio, lactilato de calcio de Patco (nombre comercial Patonic).

En una modalidad adicional específica, adicionalmente a los ésteres de hidroxilamina (I) arriba descritos, pueden añadirse a los polímeros cuyo peso molecular va a ser incrementado, una fuente de radicales libres, por ejemplo compuestos bisazo, peróxidos o hidroperóxidos.

5 Compuestos bisazo adecuados son disponibles comercialmente, por ejemplo 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), 1,1'-azobis(1-ciclohexanocarbonitrilo), 2,2'-azobis(isobutiramida) dihidrato, 2-fenilazo-2,4-dimetil-4-metoxivaleronitrilo, dimetil2,2'-azobisisobutirato, 2-(carbamoilazo)isobutironitrilo, 2,2'-azobis(2,4,4-trimetilpentano), 2,2'-azobis(2-metilpropano), 2,2'-azobis(N,N'-dimetiloneisobutiramidina) como base libre o como clorhidrato, 2,2'-azobis(2-amidinopropano) como base libre o como clorhidrato, 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)etil]propionamida} o 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil]propionamida}.

15 Peróxidos e hidroperóxidos adecuados son disponibles comercialmente, por ejemplo acetilciclohexano-sulfonil peróxido, diisopropil peroxidicarbonato, tert-amil perneodecanoato, tert-butilperneodecanoato, tert-butilperpivalato, tert-amilperpivalato, bis(2,4-diclorobenzoil) peróxido, diisononanoil peróxido, didecanoil peróxido, dioctanoil peróxido, dilaurilperóxido, bis(2-metilbenzoil) peróxido, disuccinoil peróxido, diacetil peróxido, dibenzoil peróxido, tert-butil per-2-etilhexanoato, bis(4-clorobenzoil) peróxido, tert-butil perisobutirato, tert-butil permaleato, 1,1-bis(tert-butilperoxi)-3,5,5-trimetilciclohexano, 1,1-bis(tert-butilperoxi)ciclohexano, tert-butil peroxiisopropil carbonato, tert-butilperisonoato, 2,5-dimetilhexano 2,5-dibenzoato, tert-butil peracetato, tert-amil perbenzoato, tert-butil perbenzoato, 2,2-bis(tert-butilperoxi)butano, 2,2-bis(tert-butilperoxi)propano, dicumil peróxido, 2,5-dimetilhexano 2,5-ditert-butilperóxido, 3-tert-butilperoxi-3-fenil ftalida, di-tert-amil peróxido,  $\alpha,\alpha'$ -bis(tert-butilperoxiisopropil) benceno, 20 3,5-bis(tert-butilperoxi)-3,5-dimetil-1,2-dioxolano, di-tert-butil peróxido, 2,5-dimetilhexin 2,5-di-tert-butilperóxido, 3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetraoxaciclonoano, p-mentano hidroperóxido, pinano hidroperóxido, diisopropilbenceno mono- $\alpha$ -hidroperóxido, hidroperóxido de cumeno o tert-butil hidroperóxido. Los compuestos bisazo, peróxidos o hidroperóxidos mencionados son añadidos a los polímeros cuyo peso molecular va a ser incrementado, en cantidades menores a aquellas acostumbradas cuando son usados solos de acuerdo con un proceso de la técnica anterior.

25 Compuestos (Ia) en los cuales  $R_a$  es un radical acilo seleccionado entre el grupo consiste en -P(=O)-alquilo  $C_1-C_{19}$ , -P(=O)-arilo  $C_6-C_{10}$ , -P(=O)<sub>2</sub>-arilo  $C_6-C_{10}$ , -P=O(-alquilo  $C_1-C_{109}$ )<sub>2</sub>, -P=O(-arilo  $C_6-C_{10}$ )<sub>2</sub>, -P(=O)-O- alquilo  $C_1-C_6$ , -P(=O)-O arilo  $C_6-C_{10}$ , -P=O(-O- alquilo  $C_1-C_6$ )<sub>2</sub>, -P=O(-O- arilo  $C_6-C_{10}$ )<sub>2</sub>, -P(-O- alquilo  $C_1-C_6$ )<sub>2</sub> y -P(-O- arilo  $C_6-C_{10}$ )<sub>2</sub> pueden de modo similar ser preparados por esterificación de las hidroxilaminas con derivados funcionales reactivos, por ejemplo haluros de ácido, de los correspondientes ácidos que contienen fósforo.

Los materiales del partida arriba mencionados para preparar los nuevos compuestos, son conocidos.

35 Por ejemplo, la preparación de los ésteres de hidroxilamina (Ia) es descrita en las patentes U.S. 4,590,231, 5,300,647, 4,831,134, 5,204,473, 5,004,770, 5,096,950, 5,021,478, 5,118,736, 5,021,480, 5,015,683, 5,021,481, 5,019,613, 5,021,486, 5,021,483, 5,145,893, 5,286,865, 5,359,069, 4,983,737, 5,047,489, 5,077,340, 5,021,577, 5,189,086, 5,015,68Z 5,015,678, 5,051,511, 5,140,081, 5,204,42Z 5,026,750, 5,185, 448, 5,180,829, 5,262,538, 5,371,125, 5,216,156, 5, 300, 544.

Los siguientes ejemplos ilustran el objeto arriba descrito de la invención.

## Ejemplos

### A) Preparación de compuestos

40 A 1: N-tert-butil-N-(1-tert-butilaminocarbonil-1-metiletil)hidroxilamina éster de ácido acético (101)

Se añaden gota a gota 5.2 ml (0.055 mol) de anhídrido acético mientras se enfría, a una solución de 11.5 g (0.05 mol) de N-tert-butil-N-(1-tert-butilaminocarbonil-1-metiletil)hidroxilamina, cuya preparación es descrita en el ejemplo A2 de la WO 00/07891, y 0.5 g de 4-dimetilaminopiridina en 50 ml de piridina. Se agita la mezcla por otras 18 horas a temperatura ambiente, después se diluye con 500 ml de agua y se extrae con 2 x 50 ml de tert-butilmetiléter. Se 45 lava la fase orgánica con 5% HCl y agua y se seca sobre MgSO<sub>4</sub>. La separación por destilación del solvente en un evaporador rotativo da 25.3 g (93%) del compuesto 101, el cual esta en la forma de un líquido incoloro.

Calculado para  $C_{14}H_{28}N_2O_3$ : 61.73% C, 10.36% H, 10.28% N; hallado: 61.65% C, 10.37% H, 10.14% N.

A 2: N-tert-butil-N-(1-tert-butilaminocarbonil-1-metiletil)hidroxilamina éster de ácido benzoico (102)

50 La repetición del procedimiento del ejemplo A 1 empleando cloruro de benzoilo da un rendimiento de 80% del compuesto 102 el cual es obtenido en la forma de cristales incoloros; punto de fusión: 61-64°C (hexano).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): 1.27 s (t-Bu), 1.29 s (Me), 1.39 s (t-Bu), 1.49 s (Me), 7.45-8.08 m (5 ArH), 7.79 bs (NH).

A 3: 2,2,5,5-tetrametil-4-oxo-imidazolidin-1-il acetato (103)

5 Se añaden gota a gota 44.7 g (0.23 mol) de ácido peracético 39% a una suspensión de 28.2 g (0.2 mol) de 2,2,5,5-tetrametil-4-oxoimidazolidina (preparada como se describe por T. Toda et al.: Bull. Chem. Soc. Japan 44, 3345 (1971)) en 200 ml de acetato de etilo mientras se enfría en hielo. Se agita la suspensión por otras 20 horas a temperatura ambiente y luego se filtra. Se lava la torta del filtro con un poco de acetato de etilo y se seca. Esto da 18.9 g de 1-hidroxi-2,2,5,5-tetrametil-4-oxoimidazolidina, un polvo blanco; punto de fusión: 240-245°C; MS (EI): m/e = 158 (M+).

10 El empleo de este compuesto de hidroxilamina en un procedimiento de otro modo similar a la preparación del compuesto 101 da un rendimiento de 84% del compuesto del título 103 el cual es obtenido en la forma de cristales incoloros; punto de fusión: 188-190°C (diclorometano/hexano).

Calculado para  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ : 53.99% C, 8.05% H, 13.99% N; hallado: 54.37% C, 7.90% H, 13.90% N.

A 4: 1,1,3,3-tetrametil-1,3-dihidroisoindol-2-il 2,4,6-trimetilbenzoato (104)

15 Se hidrogenan hasta saturación 6.6 g (0.035 mol) de N- óxido de 1,1,3,3-tetrametil-1,3-dihidroisoindol en 66 ml de etanol sobre 0.12 g de  $\text{PtO}_2$  a presión atmosférica. Se separa el catalizador por filtración y se evapora el solvente en un evaporador rotativo, después de lo cual se recristaliza del residuo cristalino a partir de un poco de diclorometano. Esto da 5.2 g (78%) de N-hidroxi-1,1,3,3-tetrametil-1,3-dihidroisoindol el cual es obtenido en forma de cristales incoloros; punto de fusión: 128-130°C.

Calculado para  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}$ : 75.35% C, 8.96% H, 7.32% N; hallado: 75.19% C, 8.95% H, 7.23% N.

20 El empleo de este compuesto de hidroxilamina y cloruro de 2,4,6-trimetilbenzoilo en un procedimiento de otro modo similar al de la preparación del compuesto 101 da un rendimiento de 92% del compuesto 104 el cual es obtenido en forma de cristales incoloros; punto de fusión: 181-183°C (diclorometano/metanol).

Calculado para  $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}_2$ : 78.30% C, 8.06% H, 4.15% N; hallado: 78.46% C, 8.12% H, 4.02% N.

A 5: 1-acetoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il benzoato (105)

25 El empleo de 1-hidroxi-4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (preparada como se describe por: T. Kurumada et al., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. (1984), 22(1), 277-81) en un procedimiento de otro modo similar al de la preparación del compuesto 101 da un rendimiento de 90% del compuesto 105 el cual es obtenido en forma de cristales incoloros; punto de fusión: 110-112°C (acetónitrilo).

Calculado para  $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}_4$ : 67.69% C, 7.89% H, 4.39% N; hallado: 67.61% C, 7.77% H, 4.38% N.

30 A 6: 4-acetoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il acetato (106)

Empleando 1,4-dihidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, preparada como se describe por: Paleos C.M. et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1977), (10), 345-6, en un procedimiento de otro modo similar a la preparación del compuesto 101 da un rendimiento de 40% del compuesto 106 el cual es obtenido en forma de cristales incoloros; punto de fusión: 70-73°C (acetónitrilo).

35  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 5.13-5.03 m (1H), 2.11 s ( $\text{CH}_3$ ), 2.04 s ( $\text{CH}_3$ ), 1.95-1.74 m (4H), 1.25 s ( $2\times\text{CH}_3$ ), 1.11 s ( $2\times\text{CH}_3$ ).

A 7: 1-(2,2-dimetilpropioniloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il benzoato (107)

40 Empleando 1-hidroxi-4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (preparada como se describe por: Kurumada T. et al., loc. cit.) y cloruro de pivaloilo en un procedimiento de otro modo similar a la preparación del compuesto 101 da un rendimiento de 70% del compuesto 107 el cual es obtenido en forma de cristales incoloros; punto de fusión: 107-110°C (hexano).

Calculado para  $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{NO}_4$ : 69.78% C, 8.64% H, 3.8% N; hallado: 69.69% C, 8.54% H, 3.86% N.

A 8: 4-(2,2-dimetilpropioniloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il 2,2-dimetilpropionato (108)

Empleando 1,4-dihidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, como se describe por: Paleos C.M. et al., loc. cit., y cloruro de pivaloilo en un procedimiento de otro modo similar a la preparación del compuesto 101 da un rendimiento de 67% del compuesto 108 el cual es obtenido en forma de cristales incoloros; punto de fusión: 43-46°C (pentano).

5  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 5.09 - 5.01 m (1H), 1.92-1.74 m (4H), 1.28 s (t-Bu), 1.26 s (2x $\text{CH}_3$ ), 1.18 s (t-Bu), 1.08 s (2 x  $\text{CH}_3$ ).

A 9: 2,2,6,6-tetrametil-1-octadecanoiloxipiperidin-4-il benzoato (109)

10 Empleando 1-hidroxi-4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, preparada como se describe por Kurumada T. et. al., loc.cit., y cloruro de estearoilo en un procedimiento de otro modo similar a la preparación del compuesto 101 da un rendimiento de 60% del compuesto 109 el cual es obtenido forma de cristales incoloros; punto de fusión: 85-89°C (acetonitrilo).

Calculado para  $\text{C}_{34}\text{H}_{57}\text{NO}_4$ : 75.09% C, 10.56% H, 2.58% N; hallado: 75.00% C, 10.22% H, 2.57% N.

A 10: 2,2,6,6-tetrametil-4-propoxipiperidin-1-il 2,2-dimetilpropionato (110)

15 Se hidrogenan hasta saturación 21.4 g (0.1 mol) de N- óxido de 4-propoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (para la preparación, ver DE-A-4 219 459) a 4 bar en 20 ml de tolueno empleando 0.05 g de platino (10% sobre carbon). Se separa por filtración el catalizador y se añaden lentamente gota a gota al filtrado incoloro 13 g (0.108 mol) de cloruro de pivaloilo, bajo nitrógeno. Después de que ha cesado la reacción ligeramente exotérmica, se agita la mezcla por otra hora a temperatura ambiente y se diluye con 20 ml de agua. Se lava la fase orgánica con solución al 4% de NaOH, se seca sobre  $\text{MgSO}_4$  y se libera de tolueno sobre un evaporador rotativo. Esto da 13.5 g (45%) del compuesto 110 el cual esta en forma de un aceite incoloro.

20  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.63 - 3.54 m (1H), 3.38 t ( $\text{CH}_2$ ), 1.92-1.48 m (6H), 1.27 s (t-Bu), 1.23 s (2 x  $\text{CH}_3$ ), 0.93 s (2 x  $\text{CH}_3$ ), 0.90 t ( $\text{CH}_3$ ).

A 11: 1-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il benzoato (111)

25 Empleando 1-hidroxi-4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, preparada como se describe por: Kurumada T. et. al., loc. cit., y cloruro de benzoilo en un procedimiento de otro modo similar al de la preparación del compuesto 101 da un rendimiento de 83% del compuesto 111 el cual es obtenido en forma de cristales incoloros; punto de fusión. 138-140°C (tolueno/hexano).

Calculado para  $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{NO}_4$ : 72.42% C, 7.13% H, 3.67% N; hallado: 72.28% C, 7.20% H, 3.70% N.

A 12: 2,2,6,6-tetrametil-4-propoxipiperidin-1-il acetato (112)

30 Se hidrogena hasta la saturación una mezcla de 21.4 g (0.1 mol) de N- óxido de 4-propoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (para la preparación, ver DE-A-4 219 459) y 11 g (0.108 mol) de anhídrido acético a 4 bar sobre 0.15 g de platino (10% sobre carbon). Se separa por filtración el catalizador y se diluye el filtrado con 50 ml de t-butilmetiléter, se lava con solución fría de NaOH al 12%, HCl al 5% y finalmente con agua, se seca sobre  $\text{MgSO}_4$  y se libera del solvente en un evaporador rotativo. Esto da 18.1 g (70%) del compuesto 112 que está en forma de un aceite incoloro.

35  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.60-3.50 m (1H), 3.34 t ( $\text{CH}_2$ ), 2.05 s ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 1.90-1.49 m (6H), 1.15 s (2 x  $\text{CH}_3$ ), 1.05 s (2 x  $\text{CH}_3$ ), 0.87 t ( $\text{CH}_3$ ).

A 13: bis(4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il) hexanedicarboxilato (113)

40 Empleando 1-hidroxi-4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, preparada como se describe por: Kurumada T. et. al., loc. cit, y cloruro de adipoilo en un procedimiento de otro modo similar a aquel de la preparación del compuesto 101 da un rendimiento de 81% del compuesto 113 el cual es obtenido en forma de cristales incoloros; punto de fusión: 130-135°C (diclorometano/acetonitrilo).

Calculado para  $\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_8$ : 68.65% C, 7.88% H, 4.21% N; hallado: 68.58% C, 8.07% H, 4.34% N.

A 14: bis(4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il) oxalato (114)

45 Empleando 1-hidroxi-4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, preparada como se describe por: Kurumada T. et. al., loc. cit., y cloruro de oxalilo en un procedimiento de otro modo similar al de la preparación del compuesto 101 da un

rendimiento de 70% del compuesto 114 el cual es obtenido en forma de cristales incoloros; punto de fusión: 211-215°C (diclorometano/hexano).

Calculado para  $C_{33}H_{44}N_2O_8$ : 67.09% C, 7.29% H, 4.60% N; hallado: 66.89% C, 7.22% H, 4.56% N.

A 15: 1-tert butoxicarboniloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il benzoato (115)

- 5 Se agitan por 30 horas a 45 °C 6.95 g (0.025 mol) de 1-hidroxi-4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, preparada como se describe por: T. Kurumada et. al., loc. cit., 0.15 g de 4-dimetilaminopiridina y 9.5 g (0.043 mol) de dicarbonato de di-tert-butilo en 30 ml de THF. Se evapora hasta sequedad la mezcla de reacción en el evaporador rotativo. La cromatografía del residuo sobre sílica gel empleando hexano acetato de etilo 9:1 da 6.2 g (66%) del compuesto 115, el cual después de recristalización desde diclorometano/hexano, funde a 109 -111°C.

- 10 Calculado para  $C_{21}H_{31}NO_5$ : 66.82% C, 8.28% H, 3.71% N; hallado: 66.83% C, 7.96% H, 3.65% N.

A 16: 1-difenilfosfinoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il benzoato (116)

- 15 Empleando 1-hidroxi-4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, preparada como se describe por: Kurumada T. et. al., loc. cit., y cloruro de difenilfosfínico en un procedimiento de otro modo similar al de la preparación del compuesto 101 da un rendimiento de 84% del compuesto 116 el cual es obtenido en forma de cristales incoloros; punto de fusión: 169-173°C (diclorometano/hexano).

Calculado para  $C_{28}H_{32}NO_4P$ : 70.43% C, 6.75% H, 2.93% N; hallado: 70.25% C, 6.67% H, 2.79% N.

A 17: 1-etilcarbamoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il etilcarbamato (117)

- 20 Se añaden gota a gota bajo nitrógeno 20 ml (0.26 mol) de isocianato de etilo a 10.0 g (0.058 mol) de 1,4-dihidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, preparada como se describe por Paleos C.M. et al., loc. cit., en 100 ml de 1,2-dicloroetano. Se agita la mezcla a 70°C por 30 horas y después se evapora hasta sequedad en un evaporador rotativo. Recristalización del residuo a partir de xileno da 14.4 g (77%) del compuesto 117 como cristales incoloros; punto de fusión: 149-151°C.

Calculado para  $C_{15}H_{29}N_3O_4$ : 57.12% C, 9.27% H, 13.32% N; hallado: 57.42% C, 9.28% H, 13.02% N.

A 18: 1-fenilcarbamoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il fenilcarbamato (118)

- 25 Se prepara el compuesto 118 empleando isocianato de fenilo en un procedimiento similar al de la preparación del compuesto 117, y se obtiene en un rendimiento de hasta 64% como cristales incoloros; punto de fusión: 188-190°C.

$^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ): 8.7 bs (NH), 7.49-7.08 m (10 ArH), 6.63 bs (NH), 5.20 - 5.10 m (1H), 2.33-1.72 m (4H), 1.42 s (2 x  $CH_3$ ), 1.27 s (2 x  $CH_3$ ).

A 19: 1-acetoxi-2,2-dietil-6,6-dimetilpiperidin-4-il acetato (119)

- 30 Se hidrogena el N- óxido de 2,2-Dietil-6,6-dimetil-4-hidroxipiperidina (para la preparación ver la aplicación de patente alemana 199 49 352.9) empleando un método análogo al del ejemplo A 10 para dar la correspondiente hidroxilamina. La hidroxilamina cruda es acetilada por medio de anhídrido acético empleando un método análogo al del ejemplo A 1. Se obtiene el compuesto 119 en hasta 62% de rendimiento como un aceite amarillento.

- 35  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ): 5.10 - 5.0 m (1H), 2.05 s ( $CH_3CO$ ), 2.03 s ( $CH_3CO$ ), 1.95-1.52 m (8H), 1.28 s ( $CH_3$ ), 1.10 s ( $CH_3$ ), 0.98-0.83 m (2 x  $CH_3$ ).

A 20: 4-acetoxi-2,6-dietil-2,3,6-trimetilpiperidin-1-il acetato (120)

Se prepara el compuesto 120 partir de N- óxido de 2,6-dietil-2,3,6-trimetil-4-hidroxipiperidina empleando un método análogo al del ejemplo A 19 como un aceite ligeramente amarillento.

$^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ): 5.40 - 4.85 m (1H), 2.23 - 0.8 m (28H).

- 40 A 21: 4-acetoxi-2,6-dietil-2,3,6-trimetilpiperidin-1-il 2,2-dimetilpropionato (121)

Se acetila N- óxido de 2,6-dietil-2,3,6-trimetil-4-hidroxipiperidina (para la preparación ver la aplicación de patente alemana 199 49 352.9) empleando un método análogo al del ejemplo A 1 y se convierte por un método análogo al del ejemplo A 10 en el compuesto 121 el cual es obtenido en forma de un aceite incoloro.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 5.36-4.83 m (1H), 2.20 -0.77 m (34H).

5 A 22: 4-tert-butil-2,2-dietil-6,6-dimetil-3-oxopiperazin-1-il acetato (122)

Empleando un método análogo al ejemplo A 10, se reduce el N- óxido de 4-tert-butil-2,2-dietil-6,6-dimetilpiperazin-3-ona (para la preparación, ver la aplicación alemana de patente 199 49 352.9) hasta la correspondiente hidroxilamina y se convierte en el compuesto aceitoso 122 mediante acetilación empleado un método análogo al ejemplo 1.

10  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.24-3.15 m (2H), 2.04 s ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 2.04-1.72 m (2 x  $\text{CH}_2$ ), 1.40 s (t-Bu), 1.19 s ( $\text{CH}_3$ ), 1.12 s ( $\text{CH}_3$ ), 0.99 - 0.91 m (2  $\text{CH}_3$ ).

A 23: 4-tert-butil-2,2,6,6-tetraetil-3-oxopiperazin-1-il acetato (123)

Mediante un método similar al ejemplo A 22, el N- óxido de 4-tert-butil-2,2,6,6-tetraetilpiperazin-3-ona (para la preparación ver aplicación alemana de patente 199 49 352.9) se convierte en el compuesto aceitoso 123.

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, $\text{CDCl}_3$ ): 3.21 -3.16m(2H), 2.05 s( $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 2.05-1.46m(4 x $\text{CH}_2$ ), 1.43 s (t-Bu), 1.00-0.87m(4 x $\text{CH}_3$ ).

15 A 24: 4-tert-butil-2,2,6,6-tetraetil-3-oxopiperazin-1-il benzoato (124)

Se repite el procedimiento del ejemplo A 23 empleando cloruro de benzoilo para dar el compuesto 124 que es obtenido en forma de cristales incoloros; punto de fusión: 91-93°C.

Calculado para  $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_3$ : 71.10% C, 9.34% H, 7.21% N; hallado: 71.12% C, 9.42% H, 7.18% N.

A 25: 4-tert-butil-2,2,6,6-tetraetil-3-oxopiperazin-1-il 2,2-dimetilpropionato (125)

20 Se repite el procedimiento del ejemplo A 23 usando cloruro de pivaloilo para dar el compuesto 125 que es obtenido forma de cristales incoloros; punto de fusión: 58-60°C.

Calculado para  $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_3$ : 68.44% C, 10.94% H, 7.60% N; hallado: 68.29% C, 10.43% H, 7.49% N.

A 26: 2,2,6,6-tetrametil-4-(2,2,2-trifluoroacetoxi)-piperidin-1-il trifluoroacetato (126)

25 Se repite el procedimiento del ejemplo A 6 usando anhídrido trifluoroacético para dar el compuesto 126 que es obtenido en forma de cristales incoloros.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 5.34 - 5.24 m (1H), 2.31-1.87 m (4H), 1.33 s (2 x  $\text{CH}_3$ ), 1.19 s (2 x  $\text{CH}_3$ ).

A 27: 1-trifluoroacetoxi-4-tert-butil-2,2-dietil-6,6-dimetilpiperazin-3-ona (127)

Se repite el procedimiento del ejemplo A 22 usando anhídrido trifluoroacético para dar el compuesto 127 que es obtenido como un aceite incoloro.

30  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.27 - 3.14 m (2H), 2.20 -0.95 m (16H), 1.46 s (t-Bu).

A 28: 4-(N-acetil-N-2,2-dimetilpropionilamino)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il 2,2-dimetilpropionato (128)

35 Se hidrogena una solución de 21 g (0.098 mol) de 1- óxido de 1-acetilaminotetrametilpiperidina (Fluka) en 170 ml de THF sobre 0.5 g de catalizador de platino (5% sobre carbón) a temperatura ambiente y 3 bar hasta que no es absorbido mas hidrógeno. Se separa por filtración el catalizador y se evapora el filtrado en un evaporador rotativo. El residuo cristalino incoloro es disuelto en 100 ml de piridina y mezclado con 13.7 ml (0.11 mol) de cloruro de pivaloilo. Después de agitar a temperatura ambiente por 1 hora, se coloca la mezcla dentro de 250 ml de hielo -agua, se filtra mediante succión el precipitado formado y se recrystaliza a partir de acetonitrilo. Esto da 4.6 g del compuesto (128) del título en forma de cristales incoloros; punto de fusión: 169-173°C.

40  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 4.04-3.96 m (1H), 2.32-2.24 m (2H), 2.16 s ( $\text{COCH}_3$ ), 1.65-1.60 (m, 2H), 1.28 s (t-Bu), 1.27 s (t-Bu), 1.25 s (2x $\text{CH}_3$ ), 1.20 s (2x $\text{CH}_3$ ).

A 29: 4-acetilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il 2,2-dimetilpropionato (129)

5 Se hace extracción del filtrado acuoso después del aislamiento del compuesto 128 del ejemplo 28, tres veces con 100 ml de diclorometano. Los extractos son lavados 8x con 20 ml de agua y evaporados en un evaporador rotativo. El residuo es disuelto en 20 ml de diclorometano, lavado con 10 ml de NaOH a 10% y evaporado nuevamente. La recristalización del residuo a partir de tolueno/hexano da 4.68 g del compuesto 129 del título; punto de fusión: 128-135°C.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.92 bs (NH), 4.29-4.18 m (1H), 1.96 s (COCH<sub>3</sub>), 1.89-1.83 m (2H), 1.67-1.59 (m, 2 H), 1.28 s (t-Bu), 1.27 s (2xCH<sub>3</sub>), 1.06 s (2xCH<sub>3</sub>).

A 30: 4-acetilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il acetato (130)

10 Se hidrogena una solución A de 21.4 g (0.1 mol) de 1- óxido de 4-acetilaminotetrametilpiperidina (Fluka) y 0.1 g de 4-dimetilaminopiridina en 150 ml de anhídrido acético sobre 0.5 g de catalizador de platino (5% sobre carbon) a temperatura ambiente y 3 bar hasta que no se absorbe más hidrógeno. Se separa por filtración el catalizador y se evapora el filtrado en un evaporador rotativo. La recristalización del residuo a partir de acetonitrilo da 8.85 g del compuesto 130 del título como cristales incoloros; punto de fusión: 129-32°C.

15 <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.66 bs (NH), 4.29-4.16 m (1H), 2.10 s (COCH<sub>3</sub>), 1.96 s (COCH<sub>3</sub>), 1.89-1.84 m (2H), 1.62-1.54 (m, 2H), 1.25 s (2xCH<sub>3</sub>), 1.08 s (2xCH<sub>3</sub>).

A 31: bis[1-(2,2-dimetilpropionilo)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il]-decanedioato (131)

20 Mediante un método similar al del ejemplo A 28, se convierten 15.3 g (0.03 mol) de bis(2,2,6,6-tetrametil-1-oxipiperidin-4-il) sebacato (preparado como se describe en Polym. Degrad. Stab. (1982), 4(1), 1-16) en 16,8 g del compuesto 131 del título; punto de fusión: 93-97°C.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.12-5.03 m (2H), 2.29-1.92 m (4H), 1.91-1.57 (14H), 1.32-1.23 (36H), 1.08 s (12H).

A 32: 4-(N-acetil-N-n-butilamino)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il 2,2-dimetilpropionato (132)

25 Mediante un método similar al del ejemplo A 28, se convierten 26.95 g (0.1 mol) de 1- óxido de 4-(N-acetil-N-n-butilamino)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (preparado como esta descrito en WO 00/03965) en 26 g del compuesto 132 del título en el cual es obtenido como cristales incoloros; punto de fusión: 81-94°C.

Calculado para C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 67.75% C, 10.80% H, 7.90% N; hallado 67.74% C, 10.78% H, 7.87% N.

A 33: 2,6-dietil-2,3,6-trimetil-4-oxopiperidin-1-il acetato (133)

30 Mediante un método similar al del ejemplo A 30, se convierten 10.95 g (0.052 mol) de 1- óxido de 2,6-dietil-2,3,6-trimetil-4-oxopiperidina (para la preparación ver DE-A 19909767) en el compuesto (133) del título el cual es obtenido como un aceite incoloro; rendimiento: 11.9 g.

Calculado para C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub>: 65.85% C, 9.87% H, 5.49% N; hallado 65.71 % C, 9.64% H, 5.39% N.

A 34: 2,2,6,6-tetrametil-4-oxopiperidin-1-il acetato (134)

El compuesto del título es preparado mediante el método dado en J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 9, 2243 (1991).

A 35: 4-tert-butil-2,2-dietil-6,6-dimetil-3-oxopiperazin-1-il fenilcarbamato (135)

35 Mediante un método análogo al del ejemplo A 10 se reduce hasta la correspondiente hidroxilamina el N- óxido de 4-tert-butil-2,2-dietil-6,6-dimetilpiperazin-3-ona (para la preparación ver la aplicación alemana de patente 199 49 352.9), y es convertida mediante un método análogo al del ejemplo A 18 empleando isocianato de fenilo, en el compuesto 135 que es obtenido en forma de cristales incoloros; punto de fusión: 160-163°C.

Calculado para C<sub>21</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>: 67.17% C, 8.86% H, 11.19% N; hallado 67.21% C, 8.84% H, 11.06% N.

40 A 36: 4-tert-butil-2,2-dietil-6,6-dimetil-3-oxopiperazin-1-il difenilacetato (136)



Mediante un método análogo al del ejemplo 10, se reduce hasta la correspondiente hidroxilamina el N-óxido de 4-tert-butil-2,2-dietil-6,6-dimetilpiperazin-3-ona (para la preparación ver la aplicación alemana de patente 199 49 352.9) y se convierte por un método análogo al ejemplo 25 empleando cloruro de difenilacetilo, en el compuesto 136 que es obtenido en forma de cristales incoloros; punto de fusión: aproximadamente 109°C.

5  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.38-7.26 m (10H), 5.0 s (1H), 3.22-3.00 m (2H), 1.93-1.61 m (4H), 1.40 s (9H), 1.12 s (3H), 0.98 s (3H), 0.97-0.81 m (6H).

A 37: 2,6-dietil-2,3,6-trimetilpiperidin-1-il acetato (137)

10 Mediante un método análogo al empleado en el ejemplo A 30 se convierte 1- óxido de 2,6-dietil-2,3,6-trimetilpiperidina (para la preparación ver U.S. 4,131,599) en el compuesto 137 que es obtenido en forma de un aceite incoloro.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.05 s (3H), 2.0-0.79 m (24H).

A 38: 2,6-dietil-2,3,6-trimetilpiperidin-1-il estearato (138)

15 Mediante un método análogo al del ejemplo A 30 se convierte 1- óxido de 2,6-dietil-2,3,6-trimetilpiperidina (para la preparación ver U.S. 4,131,599) empleando cloruro de estearoilo, en el compuesto 137 que es obtenido en forma de un aceite incoloro.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.29 t (2H), 1.81-0.78 m (57H).

A 39: 3,3,8,8,10,10-hexametil-1,5-dioxa-9-azaspiro[5.5]undec-9-il acetato (139)

20 Mediante un método análogo al ejemplo A 30 se convierte 9- óxido de 3,3,8,8,10,10-hexametil-1,5-dioxa-9-azaspiro[5.5]undecano (para el método de preparación ver EP-A-574 666) en el compuesto 139 que es obtenido en forma de cristales incoloros; punto de fusión: 109-111°C.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.48 bs (4H), 2.26 d (2H), 2.1 s (3H), 1.8 d (2H), 1.29 s (6H), 1.09 s (6H), 0.97 s (6H).

A 40: 7,9-dietil-6,7,9-trimetil-1,4-dioxa-8-azaspiro[4.5]dec-8-il acetato (140)

25 Mediante un método análogo al del ejemplo A 30 se convierte 8- óxido de 7,9-dietil-6,7,9-trimetil-1,4-dioxa-8-azaspiro[4.5]decano (para la preparación ver US4,105,626) en el compuesto 140 que es obtenido como un aceite incoloro.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 4.09-3.76 m (4H), 2.25-0.79 m (22H), 2.04 s (3H).

A 41: 8-acetoxi-7,9-dietil-6,7,9-trimetil-1,4-dioxa-8-azaspiro[4.5]dec-2-ilmetilo acetato (141)

30 Se agita una solución de 10.25 g (0.035 mol) de 8-óxido de 7,9-dietil-6,7,9-trimetil-1,4-dioxa-8-azaspiro[4.5]dec-2-il)metanol (para el método de preparación ver U.S. 4,105, 626) con una solución de 20 g de ascorbato de sodio en 40 ml de agua bajo nitrógeno por 4 horas. Se separa la fase orgánica incolora y evaporada en un evaporador rotativo. El derivado de hidroxilamina obtenido por esta vía es convertido mediante un método análogo al del ejemplo A 1 empleando anhídrido acético, en el compuesto 141 que es obtenido en forma de aceite incoloro.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 4.39-3.21 m (5H), 2.16-0.83 m (28H).

A 42: 8,10-dietil-3,3,7,8,10-pentametil-1,5-dioxa-9-azaspiro[5.5]undec-9-il acetato (142)

35 Mediante un método análogo al del ejemplo A 30 se convierte 9- óxido de 8,10-dietil-3,3,7,8,10-pentametil-1,5-dioxa-9-azaspiro[5.5]undecano (para el método de preparación, ver U.S. 4,105,626), en el compuesto 142 que es obtenido en forma de un aceite incoloro.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.74-2.58 m (4H), 2.04 s (3H), 1.96-0.68 m (28H).

A 43: 3-acetoximetil-3,8,10-trietil-7,8,10-trimetil-1,5-dioxa-9-azaspiro[5.5]undec-9-il acetato (143)

Mediante un método análogo al del ejemplo A 30 se convierte 3,8,10-trietil-7,8,10-trimetil-1,5-dioxa-9-azaspiro[5.5]undec-3-il metanol (para el método de preparación, ver U.S. 4,105,626), en el compuesto 143 el cual es obtenido como un aceite incoloro.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 4.37-2.58 m (6H), 2.04 s (3H), 2.08-0.81 m (30H).

5 A 44: 9-acetoxi-3,8,10-trietil-7,8,10-trimetil-1,5-dioxa-9-azaspiro[5.5]undec-3-ilmetil estearato (144)

Se disuelven 12 g (0.037 mol) de 3,8,10-trietil-7,8,10-trimetil-1,5-dioxa-9-azaspiro[5.5]undec-3-il metanol (para el método de preparación ver U.S. 4,105,626) en 40 ml de piridina y se mezclan con 11.7 g (0.039 mol) cloruro de estearoilo. Después de agitar por 18 horas a temperatura ambiente se diluye la mezcla de reacción con 200 ml de agua y se extrae con 2 x 50 ml de metil-t-butiéter. Después de separar por destilación al solvente, el nitróxido de estearoilo resultante es convertido mediante el método análogo al ejemplo A 30 en el compuesto 144 que es obtenido en forma de un aceite incoloro.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 4.39-2.58 m (6H), 2.32 t (2H), 2.04 s (3H), 1.91-0.80 m (62 H).

A 45: 1-acetoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il estearato (145)

15 Se convierte 1- óxido de 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il estearato (para la preparación ver 99/67298) mediante un método similar al del ejemplo A 30 en el compuesto 145 que es obtenido en forma de cristales incoloros, punto de fusión: 63-70°C.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 5.12-5.03 m (1H), 2.29-2.22 t (2H), 2.06 s (3H), 1.93-0.84 m (49H).

A 46: 1-acetoxi-2,6-dietil-2,3,6-trimetilpiperidin-4-il estearato (146)

20 Mediante un método similar al del ejemplo A 30 se convierte 1-óxido 2,6-dietil-2,3,6-trimetilpiperidin-4-il estearato (para la preparación ver DE-A-199 49 352.9) en el compuesto 146, el cual es obtenido en forma de un aceite incoloro.

Calculado para  $\text{C}_{32}\text{H}_{61}\text{NO}_4$ : 73.37% C, 11.74% H, 2.67% N; hallado 73.39% C, 11.58% H, 2.58% N.

A 47: bis(1-acetoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il) decanedioato (147)

25 El decanodionato de (1-óxido de 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), para la preparación ver WO 99/05108, es convertido por un método similar al ejemplo A 30 en el compuesto 147 el cual es obtenido en forma de cristales incoloros; punto de fusión: 81-94°C.

Calculado por  $\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_8$ : 64.40% C, 9.46% H, 4.69% N; hallado 64.18% C, 9.44% H, 4.61% N.

A 48: bis(1-acetoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il) tereftalato (148)

30 El ditereftalato de (1- óxido de 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo) (para la preparación ver Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 55(7), 567-575 (2000)) es convertido mediante un método similar al del ejemplo A 30 en el compuesto 148 el cual es obtenido en forma de cristales incoloros; punto de fusión: 206-212°C.

Calculado por  $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_8$ : 64.27% C, 7.91% H, 5.00% N; hallado 63.79% C, 7.93% H, 4.87% N.

A 49: 4-[[4,6-bis-(1-acetoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)butilamino[1,3,5]triazin-2-il]butilamino}- 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il acetato (149)

35 Se añaden gota a gota 18.5 ml de ácido peracético (40% en ácido acético) a una solución de 12.85 g (0.018 mol) de N,N', N"-tributil-N,N',N"-tris-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)[1,3,5]triazin-2,4,6-triamina (para la preparación ver EP-A-107,615) en 95 ml de diclorometano. Se agita la solución por 20 horas, se lava con agua y solución al 10% de  $\text{NaHCO}_3$  y se evapora. Se añaden al residuo 25 ml de tetrahidrofurano, 7.2 ml de anhídrido acético y 2.8 g de catalizador de platino (5% sobre carbon) y se hidrogena la mezcla hasta saturación a una presión de hidrógeno de 4 bar. Se separa por filtración el catalizador y se evapora el filtrado en un evaporador rotatorio. Se suspende el residuo hasta formar una pasta, en 30 ml de acetonitrilo, se filtra y se seca. Esto da 10.3 g del compuesto 149 como un polvo incoloro; punto de fusión: 232-244°C.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 5.37-5.29 m (3H), 3.32-3.29 m (6H), 2.08 s (9H), 1.96-1.87 t (6H), 1.61-1.49 m (18H), 1.28 s (18 H), 1.11 s (18H), 0.92-0.87 t (9H).

A 50: Polímero (150) de

a) 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina

b) 4-{6-[1-(2,2-dimetilpropionilo)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilamino]hexilamino}-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il 2,2-dimetilpropionato

5 c) 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il 2,2-dimetilpropionato

d) dibutilamina.

Empleando un método similar al del ejemplo A 49, se convierten 25 g de CHIMASSORB® 2020 (fabricante: Ciba SC) usando cloruro de pivaloilo, en 19 g de polímero 150 el cual es obtenido como un polvo incoloro; punto de fusión: 140-160°C.

10 <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.06-4.25 m, 3.1-2.9 m, 1.95-0.58 m

A 51: polímero (151) de:

a) 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina

b) 4-[6-(1-acetoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilamino)hexilamino]-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-il acetato

c) 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il acetato

15 d) dibutilamina.

Empleando anhídrido acético y mediante un método similar al del ejemplo A 49 se convierten 25 g de CHIMASSORB® 2020 (fabricante: Ciba SC), en 25.3 g de polímero 151 el cual es obtenido como un polvo incoloro; punto de fusión: 154-164°C.

Análisis elemental: 64.48% C, 9.81% H, 15.19% N.

20 A 52: polímero (152) de

a) 2,6-dietil-2,3,6-trimetilpiperidina-1,4-diol

b) ácido tereftálico.

25 Empleando un método similar al del ejemplo A 10, se hidrogena hasta la correspondiente hidroxilamina N-óxido de 2,6-dietil-2,3,6-trimetil-4-hidroxipiperidina (para la preparación, ver aplicación alemana de patente 199 49 352.9). Se disuelven 10.7 g (0.05 mol) de esta hidroxilamina en 100 ml de piridina, y se añaden a esta solución gota a gota lentamente 10.15 g (0.05 mol) de dicloruro tereftálico. Se agita la mezcla bajo nitrógeno a 30 °C por 20 horas. Se añaden 1.9 ml de anhídrido acético y después de 1 hora la es mezcla diluida con 500 ml de agua. Se separa por filtración el precipitado mediante succión, se lava con agua y se seca. Esto da 17.8 g de polímero 152 el cual es obtenido en forma de un polvo incoloro; punto de fusión: 190-210°C.

30 Análisis elemental: 65.17% C, 7.71% H, 3.45% N.

A 53: polímero (153) de:

a) 2,6-dietil-2,3,6-trimetilpiperidina-1,4-diol

b) ácido isoftálico.

35 Empleando un método análogo al del ejemplo A 52, se convierten 11.8 g (0.055 mol) de 2,6-dietil-2,3,6-trimetil-1,4-dihidroxipiperidina y 11.15 g (0.055 mol) de dicloruro isoftálico, en 19.55 g de polímero 153 el cual es obtenido en forma de un polvo incoloro; punto de fusión: 206-215°C.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.73 bs, 8.72 bs, 5.65-5.17 m, 2.59-0.64 m.

A 54: polímero (154) de

- a) 2,6-dietil-2,3,6-trimetilpiperidina-1,4-diol  
 b) ácido isoftálico  
 c) ácido tereftálico.

5 Empleando un método análogo al del ejemplo A 49, se convierten 11.8 g (0.055 mol) de 2,6-dietil-2,3,6-trimetil-1,4-dihidroxipiperidina, 5.57 g (0.0275 mol) de dicloruro tereftálico y 5.57 g (0.0275 mol) de dicloruro isoftálico, en 16.85 g de polímero 154 el cual es obtenido como un polvo incoloro; punto de fusión: 212-218°C.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.74 bs, 8.28 bs, 8.16 bs, 7.62 bs, 5.64-5.05 m, 2.68-0.74 m.

A-55: polímero (155) de

- a) 2,6-dietil-2,3,6-trimetilpiperidina-1,4-diol  
 10 b) ácido adípico.

Empleando un método análogo al del ejemplo A 49, se convierten 11.8 g (0.055 mol) de 2,6-dietil-2,3,6-trimetil-1,4-dihidroxipiperidina y 10.08 g (0.055 mol) de dicloruro de adipoilo, en 16.1g de polímero 155 el cual es obtenido como un aceite viscoso, incoloro.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.29-4.80 m, 4.28-3.91 m, 2.55-0.77 m.

15 A-56: polímero (156) de

- a) 2,6-dietil-2,3,6-trimetilpiperidina-1,4-diol  
 b) ácido adípico  
 c) ácido tereftálico.

20 Empleando un método análogo al ejemplo A-49 se convierten 11.8 g (0.055 mol) de 2,6-dietil-2,3,6-trimetil-1,4-dihidroxipiperidina, 5.57 g (0.0275 mol) de dicloruro tereftálico y 5.03 g (0.0275 mol) de dicloruro de adipoilo, en 15.1 g de polímero 156 el cual es obtenido como un sólido amorfo, incoloro; punto de fusión: 112-120°C.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.13 m, 5.66-4.88 m, 2.37-0.77 m.

A-57: 4-acetoxiimino-2,6-dietil-2,3,6-trimetilpiperidin-1-il acetato (157)

25 Se calientan a 50°C por 4 horas 39.5 g (0.2 mol) de 2,6-dietil-2,3,6-trimetil-4-oxopiperidina (para la preparación, ver US 4,131,599) en 40 ml de metanol con 14.55 g de solución acuosa de hidroxilamina 50%. Se evapora la mezcla en el evaporador rotativo, se disuelve el residuo en 100 ml de tolueno y se lava 3x con 50 ml de agua. Se añaden subsecuentemente 0.2 g de 4-dimetilaminopiridina y 20.8 ml (0.22 mol) de anhídrido acético y la mezcla es agitada a 30 °C por 2 horas. Entonces se lava con solución acuosa de NaHCO<sub>3</sub>, se seca sobre sulfato de magnesio y se evapora. Esto da 34.95 g de 2,6-dietil-2,3,6-trimetil-4-acetoxiiminopiperidina.

30 Se disuelven 25.45 g (0.1 mol) de este compuesto en 100 ml de acetato de etilo y se añaden lentamente gota a gota a 29.9 ml de ácido peracético 40% (40% en ácido acético). Después de agitar por 21 horas a temperatura ambiente se lava la mezcla con agua y solución acuosa de NaHCO<sub>3</sub>, se seca sobre sulfato de magnesio y se evapora. Esto da 25.7 g de 1- óxido de 2,6-dietil-2,3,6-trimetil-4-acetoxiiminopiperidina el cual es convertido mediante un método similar al ejemplo 30 en el compuesto 157 el cual es obtenido en forma de un aceite incoloro.

35 CI-MS por C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (312.41): hallado MH<sup>+</sup>: 313.

A-58: 4-acetoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il estearato (158)

40 Se reduce 1- óxido de 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il acetato (para la preparación ver DE-A-4,219,459) hasta el derivado de hidroxilamina empleando un método análogo al ejemplo A-10. La acilación con cloruro de estearilo mediante un método análogo al ejemplo A-1 da el compuesto del título que es obtenido en forma de cristales incoloros; punto de fusión: 55-58°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 5.11-5.04 m (1H), 2.37-2.32 t (2H), 2.03 s (Me), 1.94-0.86 m (49H).

A-59: 2,2,6,6-Tetrametil-1-estearoiloxipiperidin-4-il estearato (159)

5 Mediante un método similar al ejemplo A 69, se convierte 1- óxido de 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il estearato (para la preparación ver 99/67298), en el compuesto 159 el cual es obtenido en forma de cristales incoloros; punto de fusión: 62-65°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 5.09-5.05 m (1H), 2.36-2.32 t (2H), 2.28-2.24 t (2H), 1.92-0.86 m (82H).

A-60: 4-acetoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il 3-fenilacrilato (160)

10 Usando un método análogo al ejemplo 10 se reduce 1- óxido de 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il acetato (para la preparación, ver DE-A-4,219,459) hasta el derivado de hidroxilamina. La acilación con cloruro de cinamoilo empleando un método similar al ejemplo A-1 da el compuesto del título el cual es obtenido en forma de cristales incoloros; punto de fusión: 130-132°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 7.79-7.74 d (1H), 7.58-7.55 m (2H), 7.44-7.40 m (3H), 6.51-6.46 d (1H), 5.17-5.07 m (1H), 2.03 s (Me), 1.98-1.77 m (4H), 1.31 s (2xMe), 1.5 s (2xMe).

A-61: 4-acetoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il adamantano-1-carboxilato (161)

15 Usando un método similar al ejemplo 10 se reduce 1- óxido de 2,2,6,6-Tetrametilpiperidin-4-il acetato (para la preparación ver DE-A-4,219,459) hasta el derivado de hidroxilamina. La acilación con cloruro de adamantano-1-carboxílico mediante un método similar al ejemplo A-1 da el compuesto (161) del título, el cual es obtenido en forma de cristales incoloros; punto de fusión: 132-134°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 5.13-5.02 m (1H), 2.35-1.70 m (19H), 2.03 s (Me), 1.26 s (2xMe), 1.06 s (2xMe).

20 A-62: 1-acetoxi-2,2-dietil-6,6-dimetilpiperidin-4-il estearato (162)

25 Se esterifica N-óxido de 2,2-dietil-6,6-dimetil-4-hidroxipiperidina (para la preparación ver aplicación alemana de patente 199 49 352.9) con cloruro de estearoilo usando un método similar al ejemplo A-1 y se hidrogena hasta la correspondiente hidroxilamina empleando un método similar al ejemplo A 10. La hidroxilamina cruda es convertida mediante acetilación empleando un método similar al ejemplo A 1, en el compuesto del título el cual es obtenido en forma de cristales incoloros; punto de fusión: 41-44°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 5.10-5.02 m (1H), 2.30-2.25 t (2H), 2.06 s (Me), 1.98-0.86 m (53H).

A-63: 9,10-dinonil-octadecanodiato de bis(1-acetoxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ilo) (163)

30 Se calienta lentamente a 65 °C una mezcla consistente en 114 g (0.2 mol) de ácido 9,10-dinonil-octadecanedioico, 44 ml (0.4 mol) de cloruro de tionilo y 0.1 ml de DMF, y se agita a esta temperatura hasta que baja la evolución de gas (3-4 h). Se añaden 300 ml de tolueno. Se remueven 100 ml de tolueno y el exceso de cloruro de tionilo, a la presión reducida de 100 mbar. Se obtienen 292.1 g de una solución marrón la cual contiene 0.2 mol de dicloruro de 9,10-dinonil-octadecanedioilo.

35 Se convierte 1- óxido de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina al diéster con el cloruro de ácido de arriba en presencia de la base piridina. El diéster es entonces convertido a la hidroxilamina mediante hidrogenación de acuerdo con el método el ejemplo A-10. La hidroxilamina cruda es entonces convertida mediante acetilación en el compuesto del título el cual es aislado como un líquido aceitoso amarillento.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 5.12-5.04 m (2H), 2.28-2.25 t (4H), 2.1 s (6H), 2.04-0.83 m (96H).

A-64: 9,10-dinonil-octadecanodioato de bis(1-acetoxi-2,6-dietil-2,3,6-trimetil-piperidin-4-ilo) (164)

40 El compuesto del título es obtenido de manera análoga al ejemplo A-63 desde N- óxido de 2,6-dietil-4-hidroxi-2,3,6-trimetilpiperidina y es aislado como un líquido aceitoso amarillento.

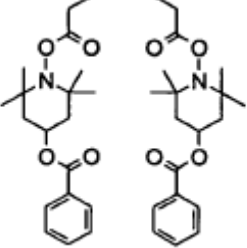
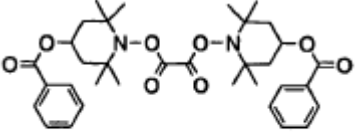
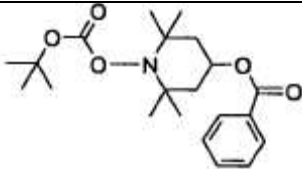
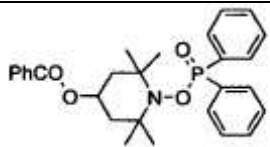
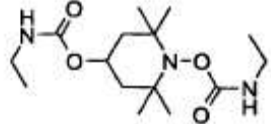
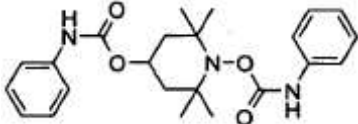
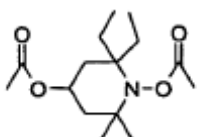
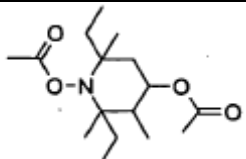
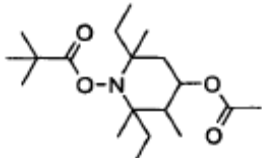
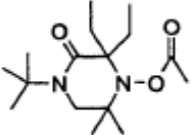
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 5.32-4.91 m (2H), 2.32-0.83 m (118H).

Las fórmulas estructurales de estos compuestos son mostradas en la tabla 1 abajo:

Tabla 1

Ejemplo No. Compuesto No.	Fórmula estructural	Ejemplo No. Compuesto No.	Fórmula estructural
A 1 101		A 2 102	
A 3 103		A 4 104	
A 5 105		A 6 106	
A 7 107		A 8 108	
A 9 109		A 10 110	
A 11 111		A 12 112	

(continuación)

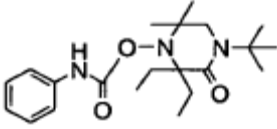
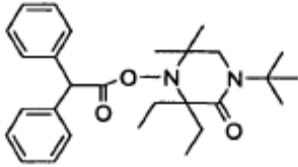
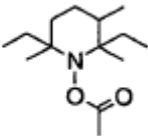
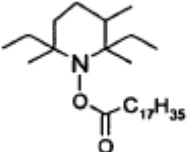
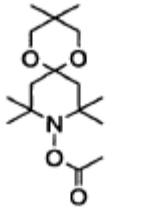
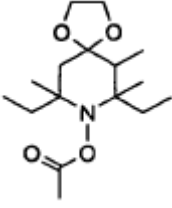
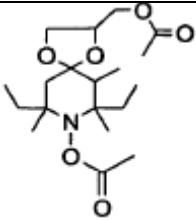
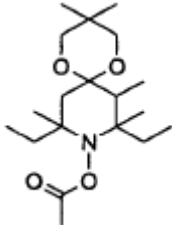
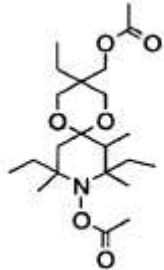
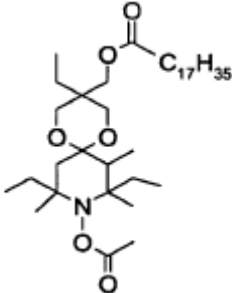
Ejemplo No. Compuesto No.	Fórmula estructural	Ejemplo No. Compuesto No.	Fórmula estructural
A 13 113		A 14 114	
A 15 115		A 16 116	
A 17 117		A 18 118	
A 19 119		A 20 120	
A 21 121		A 22 122	

(continuación)

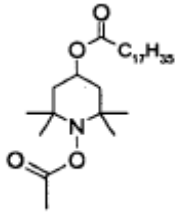
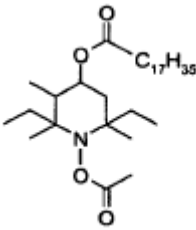
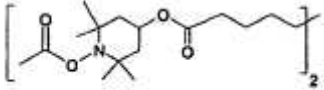
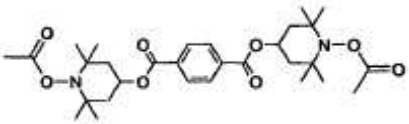
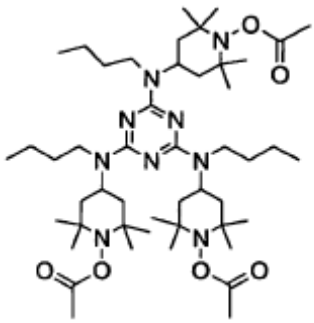
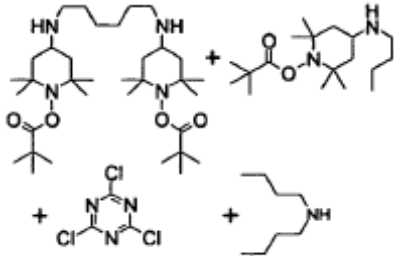
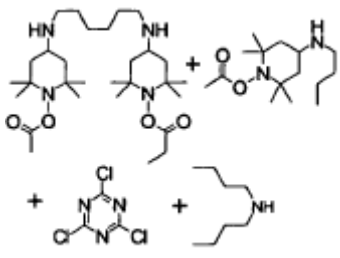
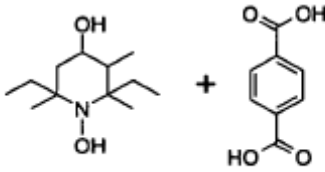
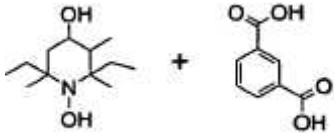
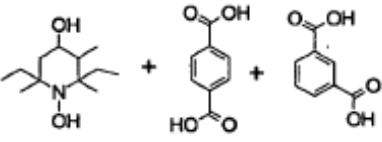
Ejemplo No. Compuesto No.	Fórmula estructural	Ejemplo No. Compuesto No.	Fórmula estructural
A 23 123		A 24 124	
A 25 125		A 26 126	
A 27 127		A 28 128	
A 29 129		A 30 130	
A 31 131		A 32 132	
A 33 133		A 34 134	



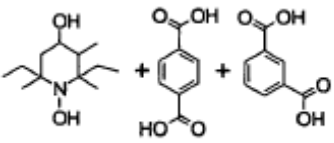
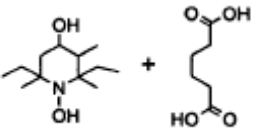
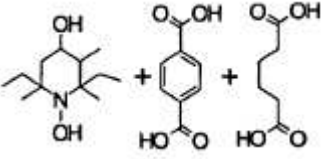
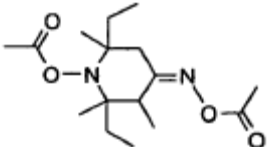
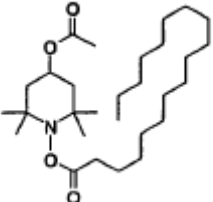
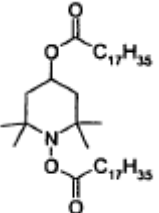
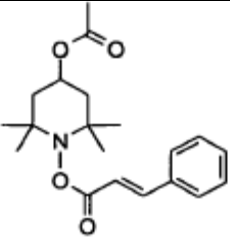
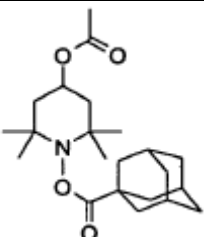
(continuación)

Ejemplo No. Compuesto No.	Fórmula estructural	Ejemplo No. Compuesto No.	Fórmula estructural
A 35 135		A 36 136	
A 37 137		A 38 138	
A 39 139		A 40 140	
A 41 141		A 42 142	
A 43 143		A 44 144	

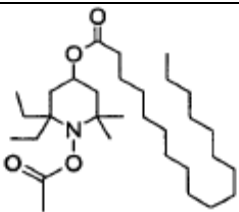
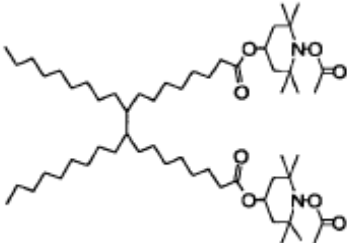
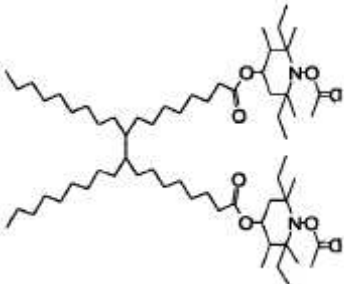
(continuación)

Ejemplo No. Compuesto No.	Fórmula estructural	Ejemplo No. Compuesto No.	Fórmula estructural
A 45 145		A 46 146	
A 47 147		A 48 148	
A 49 149		A 50 150	<p>Polímero de</p> 
A 50 150	<p>Polímero de</p> 	A 51 151	<p>Polímero de</p> 
A 52 152	<p>Polímero de</p> 	A 53 153	<p>Polímero de</p> 

(continuación)

Ejemplo No. Compuesto No.	Fórmula estructural	Ejemplo No. Compuesto No.	Fórmula estructural
A 54 154	Polímero de 	A 55 155	Polímero de 
A 56 156	Polímero de 	A 57 157	
A 58 158		A 59 159	
A 60 160		A 61 161	

(continuación)

Ejemplo No. Compuesto No.	Fórmula estructural	Ejemplo No. Compuesto No.	Fórmula estructural
A 62 162		A 63 163	
A 64 164			

**B) Ejemplos de uso**

**5 Incremento controlado el peso molecular de polietileno**

**Procedimiento general**

Se amasan por 10 minutos 36 g de polietileno (Lupolen® 1812 E, ElenacGmbH) bajo una atmósfera de nitrógeno en un mezclador Brabender W 50 mantenido a 220°C (40 rpm). Los aditivos son introducidos dentro de la cámara de mezclado al comienzo junto con el polietileno. Después de un tiempo de reacción de 10 minutos se detiene el mezclado, se toma la mezcla del polímero de la cámara de mezcla y se pre prensa a aproximadamente 50 KN por 1 minuto a 220°C. Después de la pulverización de la muestra, se determina la viscosidad en fundido (MFR) de acuerdo con ISO 1133.

El polímero empleado sufre un descenso del peso molecular (mayor MFR que en el caso del material de partida RY 653) bajo las condiciones de proceso en ese caso (no aditivos, ejemplo D1). En contraste con el ejemplo comparativo, en el ejemplo acorde con la invención (D2) ocurre un incremento en el peso molecular, expresado mediante un descenso en el valor MFR.

Tabla: incremento en el peso molecular de polietileno

Ejemplo	Aditivos	MFR (190°C/21.6)
D1 (ejemplo comparativo)	_____	39.8
D2	1.0 % compuesto 120	19.9
*Polímero: densidad = 0.77 g/cm <sup>3</sup> ; MFR <sub>190/21.6</sub> = 34 g/10 min		

**Extrusión**

5 Se extruye polietileno comercial (Hostalen® GB7250, Hoechst) en un extrusor de doble tornillo ZSK 25 de Werner & Pfleiderer a una temperatura de  $T_{max}$ : 270°C (zonas de calentamiento 1 - 6), una descarga de 4 kg/h y 100 rpm con adición de los aditivos indicados, se granula en un baño de agua y se determina la viscosidad en fundido (MFR) de acuerdo con ISO 1133. Un descenso en la velocidad de flujo del fundido indica un incremento en la longitud de la cadena (incremento en el peso molecular).

Bajo las condiciones de proceso empleadas, el HDPE usado experimenta un incremento en el peso molecular como un resultado de la adición del éster de hidroxilamina, lo cual se refleja en menores valores de MFR respecto al ejemplo comparativo.

10

Tabla

Ejemplo	Aditivos	MFR (190°C/21.6)
D3 (ejemplo comparativo)	_____	7.2
D4	0.05% <b>120</b>	6.3
*Polímero: densidad = 0.77 g/cm <sup>3</sup> ; MFR190/21.6 = 34 g/10 min		

15

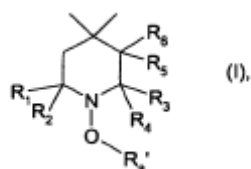
20

25

30

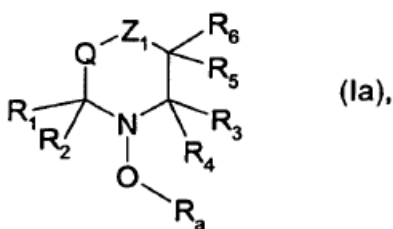
REIVINDICACIONES

1. Un proceso para el incremento controlado del peso molecular de polietilenos o mezclas de polietileno, caracterizado en que al polietileno o mezcla de polietileno se añade por lo menos un éster de hidroxilamina de la fórmula:



- 5
- donde
- R<sub>a</sub>' es un radical monoacilo o diacilo;
- R<sub>1</sub> - R<sub>4</sub> son cada uno alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; y
- R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son cada uno independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>; o R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son juntos oxígeno o un polímero de ellos.
- 10

2. Un proceso para el incremento controlado en el peso molecular de polietileno o mezclas de polietilenos caracterizado porque al polietileno o mezcla de polietileno se añade un compuesto



- 15
- donde
- R<sub>a</sub> es un radical acilo seleccionado de entre el grupo consistente en -C(=O)-H, -C(=O)- alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>, -C(=O)- alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>19</sub>, -C(=O)- alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>- arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, -C(=O)- arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, -C(=O)-O- alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, -C(=O)-O- arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, -C(=O)-NH alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, -C(=O)-NH- arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, -C(=O)-N(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, -P(=O)- alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>, -P(=O)<sub>2</sub>- alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>, -P(=O)- arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, -P(=O)- alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>)<sub>2</sub>, -P(=O)- arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)<sub>2</sub>, -P(=O)-O- alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, -P(=O)-O- arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, -P(=O)-O- alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, -P(=O)-O- arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)<sub>2</sub>, -P(-O- alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)<sub>2</sub> y -P(-O- arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)<sub>2</sub>;
- 20
- R<sub>1</sub> - R<sub>4</sub> son cada uno alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;
- R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son cada uno, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>; o R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son juntos oxígeno;
- 25
- Q es un enlace directo o un radical bivalente -(CR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>)- o -(CR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>-CR<sub>9</sub>R<sub>10</sub>)-, donde R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> son cada uno, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; y
- Z<sub>1</sub> es oxígeno o un radical bivalente -NR<sub>11</sub>- o -(CR<sub>12</sub>R<sub>13</sub>)-, donde R<sub>11</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> o el radical acilo R<sub>a</sub> que tiene los significados arriba mencionados; o, independientemente uno de otro,
- 30
- R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub> son cada uno hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, o

5 uno de los radicales R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y el otro es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, ariloxi, aciloxi seleccionados de entre el grupo consistente en -O-C(=O)-H, -O-C(=O)- alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>, -O-C(=O)- arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, -O-C(=O)-O alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, -O-C(=O)-O- arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, -O-C(=O)-NH- alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, -O-C(=O)-NH- arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> y -O-C(=O)-N(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, di- alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aril amino C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, acilamino seleccionados de entre el grupo consistente en -NH-C(=O)-H, -NH-C(=O)- alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>, -NH-C(=O)- arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, -NH-C(=O)-O- alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, -NH-C(=O)-O arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, -NH-C(=O)-NH- alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, -NH-C(=O)-NH- arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> y -NH-C(=O)-N(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, diacilamino seleccionado de entre el grupo consistente en -N(-C(=O)- alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>)<sub>2</sub>, -N[-C(=O)- arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>]<sub>2</sub>, -N[-C(=O)- alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-C(=O)-], -N[-C(=O)- alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-C(=O)-] y ftalimido o N-acil-N- alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

o los dos radicales R<sub>12</sub> y R<sub>13</sub> son juntos oxo.

10