

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 370**

51 Int. Cl.:
C08K 5/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10152928 .7**
96 Fecha de presentación: **08.02.2010**
97 Número de publicación de la solicitud: **2216364**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.08.2010**

54 Título: **Aminas impedidas estéricamente y utilización de las mismas como estabilizantes de polímeros**

30 Prioridad:
09.02.2009 IT MI20090168

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.07.2012

73 Titular/es:
**3V SIGMA S.P.A
VIA FATEBENEFRAPELLI 20
20121 MILANO, IT**

72 Inventor/es:
**Bemporad, Luca;
Berte', Ferruccio y
Seccomandi, Carlo**

74 Agente/Representante:
Durán Moya, Carlos

ES 2 384 370 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

Aminas impedidas estéricamente y utilización de las mismas como estabilizantes de polímeros

5 La presente invención se refiere a compuestos de polipiperidina que proporcionan a materiales poliméricos, en particular a poliolefinas, una estabilidad elevada frente a la fotodegradación y a la acción oxidante del aire. La presente invención se refiere además a los procesos para la preparación de los compuestos según la presente invención.

10 Se sabe que los materiales poliméricos están sometidos a un deterioro debido a la acción del calor, la luz y el aire, los cuales provocan una pérdida de propiedades mecánicas, decoloración y otros efectos no deseados.

15 Se han propuesto varias clases de compuestos para la estabilización de materiales poliméricos, principalmente contra la radiación ultravioleta de la luz solar, tales como, por ejemplo, benzofenonas y benzotriazoles. Estos compuestos confieren a los polímeros una estabilidad aceptable que, sin embargo, no es aún suficiente para las necesidades prácticas con referencia a las fibras, películas y refaja fabricadas de polímeros olefínicos.

20 Los polímeros de polialquilpiperidina, denominados normalmente como HALS (Amina Impedida Estabilizante de la Luz), son eficaces para estabilizar materiales poliméricos y muchas patentes, tales como las patentes de Estados Unidos 4.477.615 y 4.086.204, describen la preparación y la utilización de los mismos y los resultados obtenidos.

25 Sin embargo, dichos estabilizantes conocidos no son completamente satisfactorios y los materiales poliméricos aún están sometidos al deterioro no deseado debido a la acción del calor, la luz y el aire, con las consecuencias negativas mencionadas anteriormente. Además, una desventaja adicional de los compuestos estabilizantes según el estado de la técnica conocido es que su síntesis requiere el empleo de compuestos de partida caros, que hacen que su preparación sea costosa.

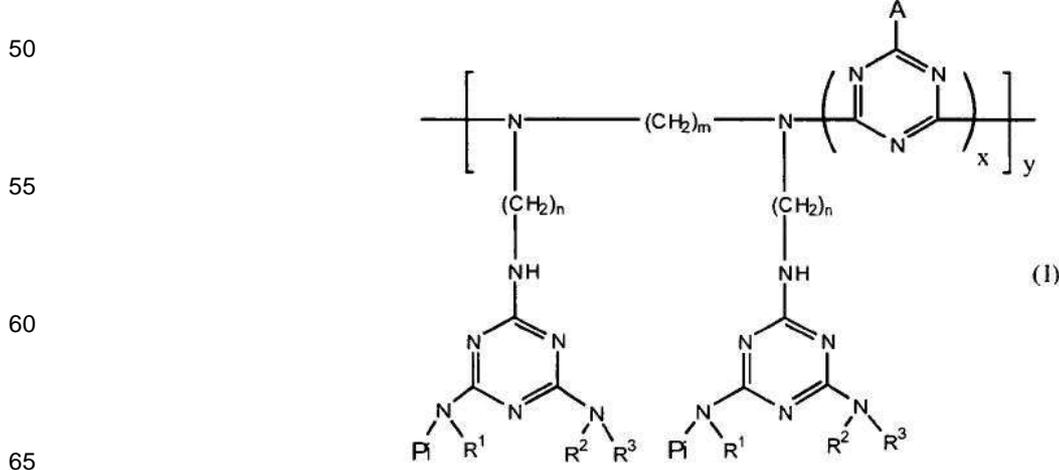
30 Por lo tanto, existe la necesidad de proporcionar a la industria compuestos de polipiperidina que se pueden proporcionar a materiales poliméricos, en particular a poliolefinas, una estabilidad elevada frente a la fotodegradación y a la acción oxidante del aire.

35 Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es dar a conocer nuevos compuestos de polipiperidina capaces de conferir a los materiales poliméricos las características de estabilidad mejorada mencionada anteriormente. Dicho objetivo se consigue con compuestos de polipiperidina, cuyas características principales se especifican en la primera reivindicación, y con los procesos para la preparación de los mismos, cuyas características principales se especifican en las reivindicaciones 9 y 10. Otras características de la presente invención se dan a conocer en las reivindicaciones restantes.

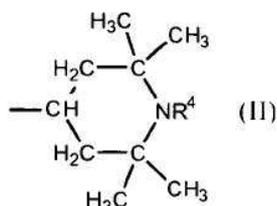
40 Otro objetivo de la presente invención es obtener compuestos de polipiperidina más económicos.

Las ventajas y características adicionales de los compuestos y de los métodos según la presente invención serán claras para los expertos en la materia a partir de la siguiente descripción detallada y a partir de los ejemplos de algunas realizaciones de la misma que se acompañan.

45 Según la presente invención es posible conferir a los materiales poliméricos una estabilidad particularmente elevada frente a la fotodegradación y a la acción oxidante del aire mediante la utilización de HALS que tienen la fórmula general (I):



en las que x puede ser 0 ó 1;
 y está comprendido entre 1 y 10;
 m y n pueden ser iguales o diferentes y están comprendidos entre 2 y 8;
 A representa un grupo NPiR^1 o un grupo NR^2R^3 ;
 Pi representa el siguiente grupo



- 15 en el que R^1 se selecciona del grupo que comprende H, un grupo alquilo de cadena lineal y cadena ramificada C_1 - C_4 ;
 R^2 y R^3 pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que comprende H, grupos alquilo de cadena lineal y cadena ramificada C_1 - C_8 , un grupo alquilo cíclico que tiene de 5 a 12 átomos de carbono, o forman junto con el átomo de nitrógeno, un anillo heterocíclico que tiene de 5 a 7 miembros, que comprende otros heteroátomos, tales como O,
 20 R^4 se selecciona del grupo que comprende H, un grupo alquilo de cadena lineal y cadena ramificada C_1 - C_4 , y el grupo OR^5 , en el que R^5 se selecciona del grupo que comprende H y un grupo alquilo de cadena lineal o cadena ramificada C_1 - C_8 .
 25 De manera particular, el grupo NR^2R^3 puede ser morfolina.

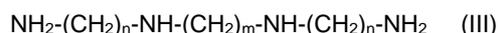
Se ha observado que los compuestos de fórmula (I) en la que $m = 2$ y $n = 3$, son aquellos que confieren a los materiales poliméricos una mejor estabilidad frente a la fotodegradación y a la acción oxidante del aire.

- 30 También se ha encontrado que la estabilidad se mejora adicionalmente cuando R^1 es butilo y se obtiene una mejora adicional si R^4 en el grupo Pi es hidrógeno.

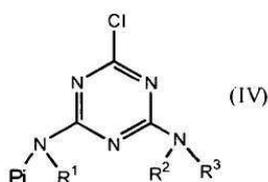
Se pueden obtener mejoras adicionales mediante la utilización de los compuestos de fórmula (I), en la que R^2 y R^3 forman, junto con el átomo de nitrógeno, un anillo de morfolina.

- 35 Se pueden obtener mejoras adicionales de la estabilidad de los materiales poliméricos si x es 0 e y es 1 y los grupos terminales son H e incluso más con los compuestos en los que x es 1 y A es NPiR^1 o alternativamente si x es 1 y A es NR^2R^3 , en el que R^1 , R^2 y R^3 tienen el significado definido anteriormente.

- 40 Los compuestos de fórmula (I) se pueden obtener mediante un proceso que comprende la reacción de una amina que tiene la siguiente fórmula

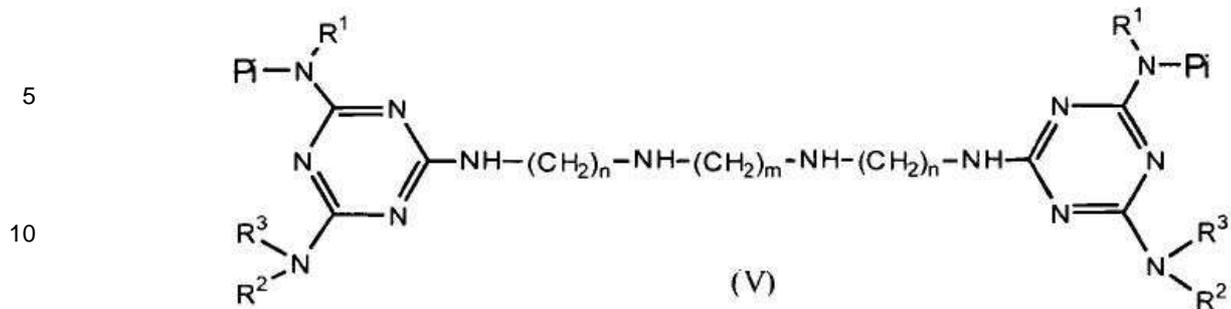


- 45 en la que n y m son tal como se han definido anteriormente, con un compuesto que tiene la siguiente fórmula general



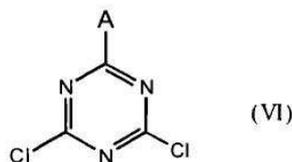
- 55 en el que Pi, R^1 , R^2 y R^3 son tal como se han definido anteriormente.

- De este modo, se obtiene un HALS de fórmula (I) en la que $x = 0$, $y = 1$, los grupos terminales son átomos de hidrógeno y m , n Pi, R^1 , R^2 R^3 son tal como se han definido anteriormente, que se puede representar mediante la siguiente fórmula simplificada:



La HALS de fórmula (V), que es un ejemplo de los compuestos según la fórmula (I), es capaz de conferir a los materiales poliméricos una estabilidad elevada frente a la fotodegradación y a la acción oxidante del aire.

Una alternativa al ejemplo descrito anteriormente es hacer reaccionar el compuesto de fórmula (V) con compuestos que tienen la siguiente fórmula:



en los que A tiene el significado descrito anteriormente.

Las HALS de fórmula (V) se pueden convertir en otros productos comprendidos en la fórmula (I), en la que $x = 1$, $y = 1-10$ y $m, n, \text{Pi}, \text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ tienen los significados definidos anteriormente.

Los grupos terminales de las HALS de fórmula (I) pueden ser H, OH, OR con R = grupo alquilo o amina, en particular un grupo amina derivado de la fórmula (V).

Los índices m y n preferentemente tienen el significado de 2 y 3, respectivamente.

La cantidad de HALS, según la presente invención, que es necesaria para una estabilización eficaz de los materiales poliméricos depende de varios factores, tales como el tipo y las características del material polimérico a estabilizar, la utilización para la que se pretende dicho material, la intensidad de las radiaciones y el periodo de exposición previsto.

En una realización particular de la misma, la presente invención consiste en añadir al material polimérico que se va a estabilizar los compuestos de fórmula (I) en cantidades incluidas entre el 0,01 y el 5% en peso con respecto al material polimérico, preferentemente del 0,1 al 1,0%. Se obtienen resultados particularmente ventajosos si el material polimérico es una poliolefina.

En realizaciones adicionales de la presente invención, la composición mencionada anteriormente comprende, como estabilizantes para el material poliolefínico, además de las HALS de fórmula (I), otras HALS monoméricas, poliméricas o macromoleculares de naturaleza distinta.

Los polímeros que se pueden estabilizar de manera ventajosa según la presente invención son polietileno, polipropileno, poliestireno, polibutadieno, poliisopreno, y copolímeros de los mismos, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno y copolímeros de los mismos, en particular con etileno; poliésteres, tales como polietilentereftalato; poliamidas, tales como Nylon 6 y 6,6; poliuretanos.

Los compuestos de la presente invención se pueden incorporar en los materiales poliméricos con cualquier método conocido para mezclar aditivos y materiales poliméricos, por ejemplo mediante:

- la mezcla con el polímero, el cual puede adoptar forma de polvo o granulado en un mezclador adecuado para este objetivo o un extrusor;
- la adición en forma de una solución o una suspensión en un disolvente adecuado y la posterior extracción del disolvente del polímero, el cual puede estar en forma de polvo, granulado o suspensión después de completar la mezcla;

- la adición al polímero durante la preparación del mismo, por ejemplo, en la última etapa de la preparación.

Los compuestos de fórmula (I) se pueden añadir al material polimérico a estabilizar junto con, además de las HALS de otro tipo, tales como las mencionadas anteriormente, antioxidantes basados en fenoles, aminas, fosfitos; absorbentes de la luz ultravioleta basados en benzofenonas, benzotriazoles; estabilizantes de níquel; plastificantes, lubricantes, agentes antiestáticos, retardantes de llama, inhibidores de la corrosión, desactivadores de metales, agentes de carga minerales, tales como dióxido de titanio, óxido de aluminio y similares. Algunos de dichos aditivos son los siguientes:

10 A. ANTIOXIDANTES

1. Fenoles alquilados, tales como: 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol; 2-(tert-butil)-4,6-dimetilfenol; 2,6-di-tert-butil-4-etilfenol; 2,6-di-tert-butil-4-butilfenol; 2,6-di-tert-butil-4-isobutilfenol; 2,6-di-ciclopentil-4-metilfenol; 2-(α -metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol; 2,6-di-octadecil-4-metilfenol; 2,4,6-triciclohexilfenol; 2,6-di-tertbutil-4-(metoximetil)fenol; nonilfenoles lineales o ramificados, tales como 2,6-di-ciclononil-4-metilfenol; 2,4-dimetil-6-(1'-metilundecil)fenol; 2,4-dimetil-6-(1'-heptadecil)fenol y mezclas de los mismos.
2. Alquil-tiometil fenoles, tales como, por ejemplo, 2,4-di-octiltiometil-6-tert-butilfenol, 2,4-di-octiltiometil-6-metilfenol, 2,4-di-octiltiometil-6-etilfenol, 2,6-di-dodeciltiometil-4-nonilfenol.
3. Hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas, tales como, por ejemplo: 2,6-di-tert-butil-4-metoxifenol; 2,5-di-tertbutil-hidroquinona; 2,5-di-tert-butil-hidroquinona; 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol; 2,6-di-tert-butil-hidroquinona; 2,5-di-tert-butil-4-hidroxianisol; 3,5-di-tert-butil-4-hidroxianisol; 3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilestearato; bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)adipato.
4. Tocoferoles, por ejemplo α -tocoferol; γ -tocoferol; β -tocoferol; δ -tocoferol y mezclas de los mismos (vitamina E).
5. Tiodifenil éteres hidroxilados, tales como 2,2'-tiobis(6-tert-butil-4-metilfenol); 2,2'-tiobis(4-octilfenol); 4,4'-tiobis(6-tert-butil-3-metilfenol); 4,4'-tiobis(6-tert-butil-2-metilfenol); 4,4'-bis[2,6-dimetil-4-hidroxifenil]disulfuro.
6. Alquiliden bisfenoles, tales como 2,2'-metilen-bis(6-tert-butil-4-metilfenol); 2,2'-metilen-bis(6-tert-butil-4-etilfenol); 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-(α -metilciclohexil)fenol); 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-ciclohexilfenol); 2,2'-metilen-bis(6-nonil-4-metilfenol); 2,2'-metilen-bis(4,6-di-tert-butilfenol); 2,2'-etiliden-bis(4,6-di-tert-butilfenol); 2,2'-etiliden-bis(6-tert-butil-4-isobutilfenol); 2,2'-metilen-bis(6-(α -metilbencil)-4-nonilfenol); 2,2'-metilenbis(6-(α - α -dimetilbencil)-4-nonilfenol); 4,4'-metilenbis(2,6-di-tert-butilfenol); 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-dodecil mercaptobutano; etilenglicol bis-(3,3-bis-(3'-tert-butil-4'-hidroxifenil)-butirato); bis(2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-metilbencil)-6-tert-butil-4-metilfenil)tereftalato; bis(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)díciclopentadieno; 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-dodecil-mercaptobutano, 1,1,5,5-tetra-(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano.
7. Derivados de O-bencilo, N-bencilo y S-bencilo, tales como: 3,5,3',5'-tetra-tert-butil-4-4'-dihidroxidibencil éter; octadecil-4-hidroxi-3,5-dimetilbencil-mercapto acetato; tridecil-4-hidroxi-3,5-di-tert-butil-bencilmercapto acetato; tri(3,5-di-tertbutil-4-hidroxibencil)amina; bis(4-tert-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)ditiotereftalato; bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)disulfuro; isooctil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilmercaptoacetato.
8. Malonatos que contienen los grupos hidroxibencilo, tales como; dioctadecil-2-,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; bis-(4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil)-2,2-bis-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)malonato.
9. Compuestos aromáticos de hidroxibencilo, tales como 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.
10. Derivados de triazina, tales como 2,4-bis(octilmercapto)-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)-1,3,5-triazina; 1,3,5-tris(3,5-di-tertbutil-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.
11. Bencilfosfonatos, tales como, por ejemplo: dimetil-2,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfonato; dietil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfonato; dioctadecil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfonato; dioctadecil-5-tert-butil-4-hidroxi-3-metilbencilfosfonato; sal de calcio del éster monoetilico del ácido 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfónico.
12. Acilamino fenoles, tales como 4-hidroxianilida del ácido láurico, 4-hidroxianilida del ácido esteárico, octil N-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)carbamato.
13. Ésteres del ácido β -(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes monohídricos o polihídricos, tales como: metanol, etanol, n-octanol, iso-octanol, octadecanol; 1,6-esanodiol, 1,9-nonanodiol, glicol etilénico, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritrol, tri-(hidroxietil)isocianurato; N,N'-bis(hidroxietil)oxamida; 3-tioundecanol; 3-tiopentadecanol; trimetil hexanodiol; trimetilolpropano; 4-hidroximetil-1-fosfo-2,6,7-trioxabicyclo(2,2,2)octano.
14. Ésteres del ácido β -(5-tert-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico con alcoholes monohídricos o polihídricos, tales como: metanol, etanol, n-octanol, iso-octanol, octadecanol; 1,6-esanodiol, 1,9-nonanodiol, glicol etilénico, 1,2-

propanodiol, neopentil glicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritrol, tri-(hidroxietil)isocianurato; N,N'-bis(hidroxietil)oxamida; 3-tioundecanol; 3-tiopentadecanol; trimetil hexanodiol; trimetilolpropano; 4-hidroximetil-1-fosfo-2,6,7-trioxabicyclo(2,2,2)octano.

5 15. Ésteres del ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes monohídricos o polihídricos, tales como: metanol, etanol, n-octanol, iso-octanol, octadecanol; 1,6-esanodiol, 1,9-nonanodiol, glicol etilénico, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritrol, tri-(hidroxietil)isocianurato; N,N'-bis(hidroxietil)oxamida; 3-tioundecanol; 3-tiopentadecanol; trimetil hexanodiol; trimetilolpropano; 4-hidroximetil-1-fosfo-2,6,7-trioxabicyclo(2,2,2)octano.

10 16. Ésteres del ácido 3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil acético con alcoholes monohídricos o polihídricos, tales como: metanol, etanol, n-octanol, iso-octanol, octadecanol; 1,6-esanodiol, 1,9-nonanodiol, glicol etilénico, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritrol, tri-(hidroxietil)isocianurato; N,N'-bis(hidroxietil)oxamida; 3-tioundecanol; 3-tiopentadecanol; trimetil hexanodiol; trimetilolpropano; 4-hidroximetil-1-fosfo-2,6,7-trioxabicyclo(2,2,2)octano.

15 17. Amidas del ácido β -(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propiónico, tales como: N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexametilen diamida; N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)-trimetilendiamida; N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazida; N,N'-bis(2-(3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionilo)etil)-oxamida.

18. Ácido ascórbico (Vitamina C).

20 19. Antioxidantes de amina, tales como: N,N'-diisopropil-p-fenilendiamina; N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina; N,N'-bis(1,4-dimetil-pentil)-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'-bis(2-naftil)-p-fenilendiamina; N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina; N-(1,3-dimetil-butil)-N'-fenil-p-fenilendiamina; N-1-metilheptil)-N'-fenil-p-fenilendiamina; N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilendiamina; 4-(p-toluensulfamoil)-difenilamina; N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina; difenilamina; N-alil-difenilamina; 4-isopropoxi-difenilamina; N-fenil-1-naftilamina; N-(4-tert-octilfenil)-1-naftilamina; N-fenil-2-naftilamina; p,p'-di-tert-octildifenilamina; 4-n-butil-aminofenol; 4-butilil-aminofenol; 4-nonanoilaminofenol; 4-dodecanoil-aminofenol; 4-octadecanoil-aminofenol; bis(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-bis-((2-metilfenil)amino)etano; 1,2-bis(fenilamino)propano; o-tolil-biguanida; bis-(4-(1',3'-dimetilbutil)fenil)amina); tert-octil-N-fenil-1-naftilamina; mezclas de tert-butil/tert-octil-difenilaminas dialquiladas; mezclas de monoalquil y dialquil nonildifenilaminas; mezclas de monoalquil y dialquil dodecildifenilaminas; mezclas de monoalquil y dialquil isopropil/isohehexildifenilaminas; mezclas de monoalquil y dialquil terbutildifenilaminas; 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina; fenotiazina; mezclas de monoalquil y dialquil tert-butil/tert-octilfenotiazina; mezclas de monoalquil y dialquil tertoctilfenotiazina; N-alil fenotiazina; N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diamino-2-buteno; N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-piperidinil-4-hexametilendiamina); bis(2,2,6,6-tetrametil-piperid-4-il)sebacato; 2,2,6,6-tetrametil-piperid-4-ona; 2,2,6,6-tetrametil-piperid-4-ol.

B. ADSORBENTES DE LUZ ULTRAVIOLETA Y ESTABILIZANTES DE LA LUZ

40 1. 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazoles, tales como: 2-(2'-hidroxi-5-metilfenil)benzotriazol; 2-(3',5'-di-tert-butil-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-cloro-benzotriazol; 2-(3'-sec-butil-5'-tert-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol; 2-(2'-hidroxi-4'-octiloxifenil)benzotriazol; 2-(3',5'-di-tert-amil-2'-hidroxifenil)-benzotriazol; 2-(3',5'-bis-(α,α -dimetilbencil)-2'-hidroxifenil)benzotriazol; 2-(3'-tert-butil-5'-(2-(2-etilhexilo)carboniletil)-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol; 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol; 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol; 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarbonil-etil)fenil)-benzotriazol; 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarbonil-etil)fenil)-benzotriazol; 2-(3'-tert-butil-5'-(2-(2-etilhexilo)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'-metilen-bis-(4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-ilfenol); el producto de transesterificación de 2-(3'-tert-butil-5'-(2-metoxicarboniletil)-2'-hidroxifenil)-2H-benzotriazol con polietilenglicol 300; (R-CH₂-CH₂-COO-CH₂-CH₂)₂- en la que R puede ser: 3'-tert-butil-4'-hidroxi-5'-2H-benzotriazol-2-ilfenil; 2-(2'-hidroxi-3'-(α,α -dimetilbencil)-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil)benzotriazol; 2-(2'-hidroxi-3'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-5'-(α,α -dimetilbencil) fenil)benzotriazol.

55 2. 2-hidroxibenzofenonas, tales como, por ejemplo los derivados 4-hidroxi; 4-metoxi; 4-octiloxi; 4-deciloxi; 4-dodeciloxi; 4-benciloxi; 4,2',4'-tri-hidroxi y 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxi.

3. Ésteres de ácidos benzoicos sustituidos y no sustituidos, tales como, por ejemplo: salicilato de 4-tert-butil-fenilo; salicilato de fenilo; salicilato de octilfenilo; dibenzoil resorcinol; bis-(4-tert-butil-benzoil)-resorcinol; benzoil resorcinol; 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato de 2,4-di-tert-butilfenilo; 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato de hexadecilo; 3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-benzoato de octadecilo; 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato de 2-metil-4,6-di-tert-butilfenilo:

60 4. Acrilatos, tales como, por ejemplo: α -ciano- β,β -difenilacrilato de etilo; α -ciano- β,β -difenilacrilato de isooctilo; β -carbometoxicinamato de metilo; α -ciano- β -metil-p-metoxi-cinamato de metilo; α -ciano- β -metil-p-metoxicinamato de butilo; α -carbometoxi-p-metoxicinamato de metilo y N-(β -carbometoxi- β -cianovinil)-2-metilindolina.

65 5. Derivados de níquel, tales como, por ejemplo: complejos de níquel 1:1 ó 1:2 con 2,2'-tio-bis-(4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol, con o sin ligandos, tales como n-butilamina, trietanolamina o N-ciclohexildietanolamina; dibutilditiocarbamato de níquel; sales de níquel de ésteres monoalquílicos (por ejemplo, ésteres metílicos o etílicos)

de ácido 4-hidroxi-3,5-di-tertbutilbencilfosfónico; complejos de níquel de ceto-oximas, por ejemplo de 2-hidroxi-4-metilfenil undecil-cetooxima; complejos de níquel de 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxi-pirazol, con o sin ligandos adicionales.

6. Aminas impedidas estéricamente, tales como, por ejemplo: el producto de condensación de 2,4-dicloro-6-(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-1,3,5-triazina con el producto de condensación de 2-cloro-4,6-bis-(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-1,3,5-triazina con 1,2-bis(3-aminopropilamino)-etano CAS RN = 136504-96-6; bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)sebacato CAS RN = 52829-07-9; bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)succinato; bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)sebacato CAS RN = 41556-26-7; (1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)metil sebacato CAS RN = 82919-37-7; bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)sebacato CAS RN = 129757-67-1; bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil) n-butil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilmalonato; el producto de condensación de 1-(2-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina con ácido succínico CAS RN = 65447-77-0; condensados cíclicos o lineales de N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)hexametilendiamina con 4-tert-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina CAS RN = 71878-19-8; tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)nitriltriacetato; tetra(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-1,2,3,4-butan-tetracarboxilato; 1,1'-(1,2-etandil)-bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazona); 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina CAS RN = 167078-06-0; bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)-2-n-butil-2-(hidroxi-3,5-di-tert-butilbencil)malonato CAS RN = 63843-89-0; 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro(4,5)decan-2,4-diona; bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)sebacato; bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidinil)succinato; condensados cíclicos o lineales de N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)hexametilendiamina con 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina CAS RN = 82451-48-7; condensados cíclicos o lineales de N,N'-bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)-hexametilendiamina con 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina CAS RN = 193098-40-7; el producto de condensación de 2-cloro-4,6-bis(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)-1,3,5-triazina con 1,2-bis(3-amino-propilamino)etano; el producto de condensación de 2-cloro-4,6-bis(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidinil)-1,3,5-triazina con 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano CAS RN = 106990-43-6; 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro(4,5)decan-2,4-diona; 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)pirrolidin-2,5-diona; 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)pirrolidin-2,5-diona; mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-octadeciloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; el producto de condensación de N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)hexametilendiamina con 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina; N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)n-dodecil succinimida; 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxo-3,8-diazo-4-oxo-espiro(4,5)decano; el producto de condensación de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicoundecil-1-oxo-3,8-diazo-4-oxo-espiro(4,5)decano con epiclorhidrina; 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)carbonil)-2-(4-metoxifenil)eteno; diéster de N,N'-bis-formil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)hexametilendiamina del ácido 4-metoxi-metilenmalónico con 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxipiperidina; poli(metilpropil-3-oxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil))-siloxano; el producto de reacción del copolímero de ácido maleico/alfa-olefinas con 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-amino-piperidina; producto de condensación de 2-cloro-4,6-bis-(4-n-butilamino-1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)-1,3,5-triazina con 1,2-bis-(3-amino-propilamino)-etano; producto de condensación de 1,6-hexandiamino-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil) con el producto de condensación de 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina con di-n-butilamina y N-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina CAS RN = 192268-64-7; derivados de 7-oxa-3,20-diaza-diespiro(5.1.11.2)-eneicosanona identificada por CAS RN 64338-16-5; 85099-51-0; 85099-50-9; 202483-55-4; producto de reacción de 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidina con el polímero obtenible mediante la copolimerización de anhídrido maleico con alquenos C20-24 CAS RN = 152261-33-1; productos dados a conocer en el documento EP 782994.

7. Oxamidas, tales como, por ejemplo: 4,4'-diociloxi-oxalanilida; 2,2'-dietoxi-oxalanilida; 2,2'-diociloxi-5,5'-di-tertbutil-oxalanilida; 2,2'-didodeciloxi-5,5'-di-tert-butil-oxalanilida; 2-etoxi-2'-etiloxi-oxalanilida; N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)oxalanilida; 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-tert-butil-oxalanilida; mezclas de metoxi oxalanilidas disustituidas en orto y para y mezclas de etoxi oxalanilidas disustituidas en orto y para.

8. 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, tales como, por ejemplo: 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; 2,4-bis(2-hidroxi-4-propiloxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis-(4-metilfenil)-1,3,5-triazina; 2-(2-hidroxi-4-dodeciloxifenil)-4,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2-(2-hidroxi-4-trideciloxifenil)-4,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2-(2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-butiloxi-propoxi)fenil)-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina; 2-(2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-octiloxi-propoxi)-fenil)-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina; 2-(4-(dodeciloxi/trideciloxi-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-hidroxi-propoxi)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.

55 C. DESACTIVADORES DE METALES

Por ejemplo: N,N'-difeniloxamida; N-salicilal-N'-saliciloil-hidrazina; N,N'-bis(saliciloil)hidrazina; N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazina; 3-saliciloilamino-1,2,4-triazol; bis(benciliden)oxalil dihidrazida; oxalanilida; isoftaloil dihidrazida; sebacoil bisfenilhidrazida; N,N'-diacetiladipoil dihidrazida; N,N'-bis(saliciloil)oxalil dihidrazida; N,N'-bis(saliciloil)tiopropionil dihidrazida.

60 D. FOSFITOS Y FOSFONITOS

Por ejemplo: trifenil fosfito; difenil alquil fosfitos; fenil dialquil fosfitos; tris(nonilfenil)fosfito; trilauril fosfito; trioctadecil fosfito; diestearil pentaeritritol difosfito; tris(2,4-di-tert-butil-fenil) fosfito; diisododecil pentaeritritol difosfito; bis(2,4-di-tert-butilfenil) fosfito; diisododecil pentaeritritol difosfito; bis(2,4-di-tert-butilfenil) pentaeritritol difosfito; bis(2,6-di-tert-butil-4-

metilfenil)-pentaeritritol difosfito; diisodeciloxi-pentaeritritol difosfito; bis-(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil)pentaeritritol difosfito; bis(2,4,6-tris(tert-butilfenil)pentaeritritol difosfito; triestearil sorbitol trifosfito; bis(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil) metil fosfito; bis(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil) etil fosfito; 2,2',2"-nitril(trietiltris(3,3',5,5'-tetra-tert-butil-1,1'-bifenil-2,2'-idil)fosfito); 2-etilhexil (3,3',5,5'-tetra-tert-butil-1,1'-bifenil-2,2'-idil) fosfito; tetra(2,4-di-tert-butilfenil) 4-4'-bifenil difosfonito.

E. 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-dialquilhidroxilaminas derivadas de aminas de sebo hidrogenado.

F. NITRONAS

Por ejemplo: N-bencil-alfa-fenil-nitrona; N-etil-alfa-metil-nitrona; N-octil-alfa-heptil-nitrona; N-lauril-alfa-undecil-nitrona; N-tetradecil-alfa-tridecil-nitrona; N-hexadecil-alfa-pentadecil-nitrona; N-octadecil-alfa-pentadecil-nitrona; N-heptadecil-alfa-heptadecil-nitrona; N-octadecil-alfa-hexadecil-nitrona; nitronas derivadas de N,N-dialquilhidroxilaminas obtenidas de aminas de sebo hidrogenado.

G. DERIVADOS TIOSINÉRGICOS

Por ejemplo, tiodipropionato de dilaurilo o tiodipropionato de estearilo.

H. AGENTES ANTIPERÓXIDO

Por ejemplo, ésteres del ácido tiodipropiónico con alcoholes laurilo, estearilo, mirístico o tridecilo; sal de zinc de mercaptobenzimidazol o 2-mercapto-benzimidazol; dibutilditiocarbamato de zinc; disulfuro de dioctadecilo; pentaeritritol tetrakis(β -dodecilmercapto)propionato.

I. ESTABILIZANTES DE POLIAMIDA

Por ejemplo, sales de cobre con yoduro y/o compuestos fosforados y sales de manganeso bivalente.

L. COESTABILIZANTES BÁSICOS

Por ejemplo: melamina; polivinilpirrolidona; diciandiamida; trialilcianurato; derivados de urea; derivados de hidrazina; aminas; poliamidas; poliuretanos; sales de metales alcalinos y metales alcalinotérreos de ácidos graso de cadena larga, tales como estearato de calcio, estearato de zinc, behenato de magnesio, estearato de magnesio, ricinoleato de sodio, palmitato de potasio, pirocatecol antimonio o sales de zinc.

M. AGENTES NUCLEANTES

Por ejemplo: sustancias inorgánicas, tales como talco; óxidos metálicos, tales como dióxido de titanio u óxido de magnesio; fosfatos, carbonatos o sulfatos de sales de metales alcalinotérreos; compuestos orgánicos, tales como ácidos monocarboxílicos o policarboxílicos y sales de los mismos, tales como ácido 4-tert-butilbenzoico, ácido adipico, ácido difenilacético, succinato de sodio; benzoato de sodio; compuestos poliméricos, tales como copolímeros aniónicos.

N. BENZOFURANONAS E INDOLINONAS

Por ejemplo, las dadas a conocer en los documentos USP 4.325.863; USP 4.338.244; USP 5.175.312; USP 5.216.052; USP 5.252.643; DE-A-4316611; DE-A-4316622; DE-A-4316876; EP-A-0589839; EP-A-0591102; 3-(4-(2-acetoetoxi)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-pivaloiloxifenil)-5,7-ditert-butil-benzofuran-2-ona; 3-(2,3-di-metilfenil)-5,7-di-tert-butil-benzofuran-2-ona.

O. AGENTES DE CARGA Y AGENTES DE REFUERZO

Por ejemplo: carbonato de calcio; silicatos; fibras de vidrio; asbestos; talco; caolín; mica; sulfato de bario; óxidos e hidróxidos metálicos, negro de carbón: grafito; harina de madera o fibra de madera u otros productos naturales; fibras sintéticas.

P. OTROS ADITIVOS

Por ejemplo, plastificantes, lubricantes, emulsionantes, pigmentos, modificadores de la reología; catalizadores; agentes de control del flujo; blanqueantes ópticos; agentes antillama; agentes antiestáticos, agentes de hinchamiento.

La presente invención se describirá a continuación con mayor detalle en referencia a los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

Se preparó una HALS que tenía la estructura (I) con $m = 2$, $n = 3$, $x = 0$, $y = 1$, $R^1 = n$ -butilo, $Pi =$ residuo de 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidina, $NR^2R^3 =$ residuo de morfolina y siendo los grupos terminales H según el siguiente procedimiento: se disolvieron 0,2 moles de cloruro cianúrico en 280 ml de xileno. Después de enfriarse hasta 10°C, se añadieron 0,2 moles de N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-butilamina en 30 minutos bajo agitación, manteniendo la temperatura entre 10°C y 15°C. A continuación, se añadieron 46 g de agua y 0,216 moles de hidróxido de sodio como una solución acuosa al 30%. La solución se calentó bajo agitación hasta 60°C, manteniendo esta temperatura durante 30', a continuación se extrajo la fase acuosa. La solución se enfrió hasta 0°C y se añadieron gota a gota 0,2 moles de morfolina en 30', manteniendo la temperatura entre 0 y 5°C. Al final de la adición, la mezcla se calentó a 70-80°C y después de agitar durante 30', se añadieron 46 g de agua y 0,216 moles de hidróxido de sodio como una solución acuosa al 30%. Después de 30' a 85°C se interrumpió la agitación y se extrajo la fase acuosa.

La solución de xileno obtenida, que contenía 0,2 moles de un compuesto de fórmula general (IV) con $R^1 = n$ -butilo, $Pi =$ residuo de 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidina, $NR^2R^3 =$ residuo de morfolina, se añadió con 0,1 moles de N,N'-bis(aminopropil)-etilendiamina, correspondiente a una amina que tenía la fórmula general (II) con $m = 2$ y $n = 3$; la acidez se neutralizó con la cantidad equivalente de álcali y la solución se llevó a ebullición, mientras que el agua formada se recogía mediante destilación. Después de recoger todo el agua, se continuó de este modo la destilación de manera gradual hasta alcanzar los 140°C en el calefactor y recogiendo aproximadamente 110 ml de xileno en tres horas. Se realizó un enfriamiento hasta 80°C, se añadieron 120 ml de agua y después de 30' de agitación a 80-90°C se descargó la fase acuosa.

De este modo, se obtuvieron 241 g de una fase de xileno que, después de la filtración para eliminar posibles partículas suspendidas, se secó mediante destilación del disolvente bajo vacío, obteniendo de este modo mediante enfriamiento del fundido 92 g de producto sólido (HALS1).

Ejemplo 2

Se preparó una HALS formada de una mezcla de oligómeros que tenían la estructura (I) con $x = 1$, $y = 1$, $m = 2$, $n = 3$, $R^1 = n$ -butilo, $Pi =$ residuo de 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidina, $NR^2R^3 =$ residuo de morfolina y $A = N$ -(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-butilamina según el siguiente procedimiento.

En un reactor, a la temperatura de 15-20°C, se añadieron gota a gota 0,08 moles de N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-butilamina en una solución de 0,08 moles de cloruro cianúrico en 156 ml de xileno. Después de neutralizar con la cantidad equivalente de álcali, se extrajo la fase acuosa, obteniendo de este modo una solución de xileno de 0,08 moles de un compuesto que tenía la fórmula VI con $A =$ residuo de N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)butilamina.

De manera separada, con el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1 anterior, se prepararon 240 ml de una solución de xileno que contenía 0,1 moles del compuesto de fórmula (V) denominado HALS 1.

Se combinaron las dos soluciones y la mezcla resultante se calentó a reflujo durante 5 horas en presencia de 0,17 moles de hidróxido de sodio al 30%, eliminando de este modo el agua de reacción mediante destilación.

A continuación, la solución se enfrió hasta 80°C, se lavó con 140 ml de agua destilada y, después de la filtración para eliminar las posibles partes suspendidas, se secó mediante destilación del disolvente bajo vacío, obteniendo de este modo mediante enfriamiento del fundido 115 g de producto sólido (HALS2).

Ejemplo 3

Se preparó una HALS formada de una mezcla de oligómeros que tenían la estructura (I) con $x = 1$, $y = 1-10$, $m = 2$, $n = 3$, $R^1 = n$ -butilo, $Pi =$ residuo de 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidina, $NR^2R^3 =$ residuo de morfolina y $A =$ residuo de morfolina según el siguiente procedimiento.

En un reactor, a la temperatura de 0-5°C, se añadieron gota a gota 0,08 moles de morfolina en una solución de 0,08 moles de cloruro cianúrico en 156 ml de xileno. Después de neutralizar con la cantidad equivalente de álcali, se extrajo la fase acuosa, obteniendo de este modo una solución de xileno de 0,08 moles de un compuesto que tenía la fórmula VI con $A =$ residuo de morfolina.

De manera separada, con el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1 anterior, se prepararon 240 ml de una solución de xileno que contenía 0,1 moles del compuesto de fórmula (V) denominado HALS 1.

5 Se combinaron las dos soluciones y la mezcla resultante se calentó a reflujo durante 5 horas en presencia de 0,17 moles de hidróxido de sodio al 30%, eliminando de este modo el agua de reacción mediante destilación.

10 A continuación, la solución se enfrió hasta 80°C, se lavó con 140 ml de agua destilada y, después de la filtración para eliminar las posibles partes suspendidas, se secó mediante destilación del disolvente bajo vacío, obteniendo de este modo mediante enfriamiento del fundido 105 g de producto sólido (HALS 3).

Ejemplo 4

15 Se aplicó una prueba práctica a efectos de evaluar la estabilización frente a la luz de una fibra de poliolefina, en particular una fibra de polipropileno. En este ejemplo y en el siguiente, las denominaciones HALS 1, HALS 2 y HALS 3 designan los compuestos preparados según los ejemplos 1, 2 y 3, respectivamente.

20 Se mezclaron 1000 partes en peso de homopolímero de polipropileno (índice de fluidez: aproximadamente 10-12 g/10' a 230°C- 2,16 kP) no estabilizado en polvo en un mezclador de laboratorio con 0,75 partes de estearato de calcio, 0,5 partes en peso de tris-(2,4-di-tert-butilfenil)fosfito, 0,50 partes en peso de 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)isocianurato y 1,5 partes en peso de los estabilizantes HALS 1, 2 ó 3 tal como se indica en la siguiente tabla 1.

25 La mezcla en seco se extruyó en un extrusor de laboratorio a 230°C y se granuló.

El granulado se transformó en un filamento voluminoso que tenía 480/60 título dtex (proporción de estirado 1:3) mediante hilado, utilizando un extrusor de laboratorio a una temperatura máxima de 260°C.

30 El filamento se expuso en un Weather-Ometer (WOM Ci65) según la norma ISO 4892. La resistencia a la luz se estudió tomando muestras tratadas de manera periódica y sometiénolas a pruebas de resistencia a la tracción comprobando la carga a la rotura. El parámetro para comparar la resistencia a la luz de las muestras fue t_{50} definido como "tiempo de exposición en WOM, expresado en horas, para una carga a la rotura igual al 50% del valor inicial".

35 Los resultados experimentales se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Estabilidad frente a la luz del filamento voluminoso PP 480/60 dtex

Estabilización	t_{50} horas WOM
Sin estabilizante de la luz	300
0,15% HALS 1	1270
0,15% HALS 2	1410
0,15% HALS 3	1235

40 Ejemplo 5

Se llevó a cabo una prueba aplicativa a efectos de evaluar la estabilidad frente a la luz de una película de polietileno de baja densidad (LDPE).

45 Se mezclaron 1000 partes en peso de LDPE no estabilizado ((índice de fluidez: aproximadamente 0,6 g/10' a 190°C- 2,16 kP) en un mezclador de laboratorio con 0,30 partes de n-octadecil-3-(3',5'-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-propionato y 1,50 partes en peso de los estabilizantes HALS 1, 2 ó 3 tal como se indica en la siguiente tabla 2.

50 La mezcla en seco se extruyó en un extrusor de laboratorio a 230°C y se granuló.

El granulado se transformó en una película que tenía un grosor final de aproximadamente 150 μm mediante la extrusión por burbuja con un extrusor de laboratorio dispuesto con una cabeza rotatoria, a una temperatura máxima de 230°C.

55 Las piezas de prueba tomadas de la película anterior, después de montarse sobre soportes adecuados, se expusieron en un Weather-Ometer (WOM Ci35a) según la norma ISO 4892 (ciclo 102/18').

La resistencia a la luz se estudió tomando muestras tratadas de manera periódica y sometiénolas a la comprobación del índice de carbonilo mediante mediciones de FT-IR.

60

El parámetro para comparar la resistencia a la luz de las muestras fue $t_{0,10}$ definido como "tiempo de exposición en WOM, expresado en horas, necesario para el crecimiento del índice de carbonilo hasta un valor de 0,10".

Los resultados experimentales se muestran en la tabla 2.

5

Tabla 2. Estabilidad frente a la luz de la película soplada de LDPE con un grosor de 150 μm

Estabilización	t_{50} horas WOM
Sin estabilizante de la luz	20
0,15% HALS 1	3750
0,15% HALS 2	3900
0,15% HALS 3	3650

REIVINDICACIONES

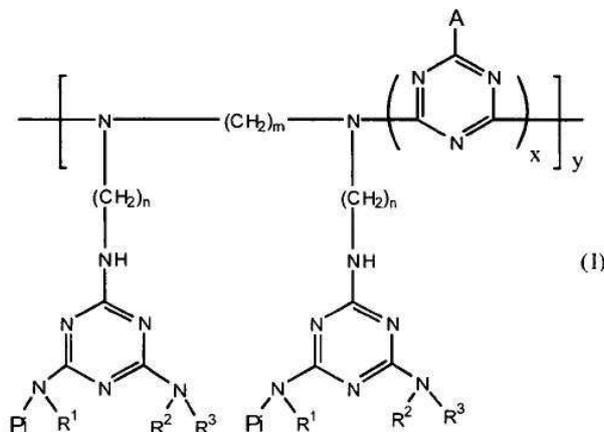
1. Compuestos estabilizantes con fórmula general (I)

5

10

15

20



(I)

en los que x puede ser cero ó 1;

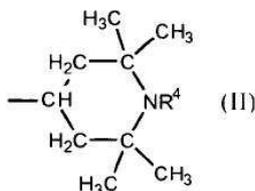
y es entre 1 y 10;

25 m y n , que pueden ser diferentes o iguales entre sí, varían de 2 a 8;

A representa un grupo $\text{N}^{\text{P}i}\text{R}^1$ o un grupo NR^2R^3 ;

y $\text{P}i$ representa el grupo de fórmula (II)

30



(II)

35

en los que R^1 se selecciona del grupo que comprende H, un grupo alquilo de cadena lineal y cadena ramificada $\text{C}_1\text{-C}_4$;

40 R^2 y R^3 pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que comprende H, grupos alquilo de cadena lineal y cadena ramificada $\text{C}_1\text{-C}_8$, un grupo alquilo cíclico que tiene de 5 a 12 átomos de carbono, o forman junto con el átomo de nitrógeno un anillo heterocíclico que tiene de 5 a 7 miembros, que comprende otros heteroátomos, tales como O,

45 R^4 se selecciona del grupo que comprende H, un grupo alquilo de cadena lineal y cadena ramificada $\text{C}_1\text{-C}_4$, y un grupo OR^5 , en el que R^5 se selecciona del grupo que comprende H, un grupo alquilo de cadena lineal o cadena ramificada $\text{C}_1\text{-C}_8$.

2. Compuestos, según la reivindicación 1, en los que $m = 2$ y $n = 3$.

50 3. Compuestos, según la reivindicación 1 ó 2, en los que R^1 es butilo.

4. Compuestos, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en los que en el grupo $\text{P}i$, representado por la fórmula (II), $\text{R}^4 = \text{H}$.

55 5. Compuestos, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en los que R^2 y R^3 forman junto con el átomo de nitrógeno un anillo de morfina.

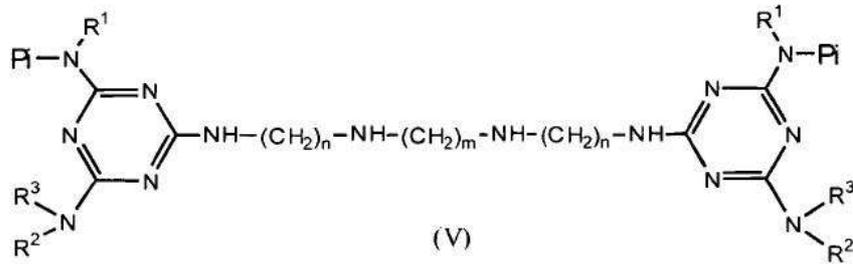
6. Compuestos, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en los que $x = 0$ e $y = 1$ y los grupos terminales son H.

60

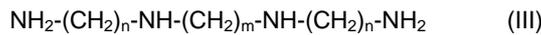
7. Compuestos, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en los que $x = 1$ y $\text{A} = \text{N}^{\text{P}i}\text{R}^1$.

8. Compuestos, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en los que $x = 1$ y $\text{A} = \text{NR}^2\text{R}^3$.

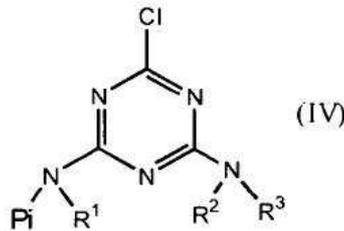
65 9. Proceso para la preparación de compuestos según la reivindicación 1 y que tienen la siguiente fórmula general



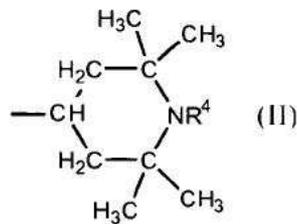
que comprende hacer reaccionar una amina, que tiene la siguiente fórmula



en la que *m* y *n* pueden ser diferentes o iguales entre sí y varían de 2 a 8; con un compuesto que tiene la siguiente fórmula



en la que Pi representa un grupo que tiene la siguiente fórmula

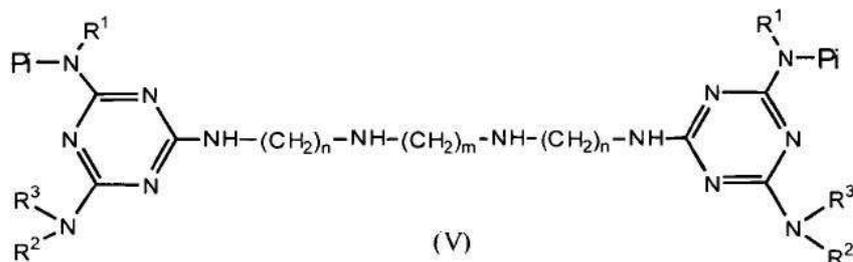


40 en la que R¹ se selecciona del grupo que comprende H, un grupo alquilo de cadena lineal y cadena ramificada C₁-C₄;

45 R² y R³ pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que comprende H, grupos alquilo de cadena lineal y cadena ramificada C₁-C₈, un grupo alquilo cíclico que tiene de 5 a 12 átomos de carbono, o forman junto con el átomo de nitrógeno un anillo heterocíclico que tiene de 5 a 7 miembros, que comprende otros heteroátomos, tales como O,

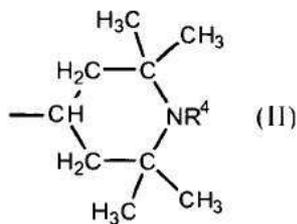
R⁴ se selecciona del grupo que comprende H, un grupo alquilo de cadena lineal y cadena ramificada C₁-C₄, y un grupo OR⁵, en el que R⁵ se selecciona del grupo que comprende H, un grupo alquilo de cadena lineal o cadena ramificada C₁-C₈.

50 **10.** Proceso para la preparación de compuestos que tienen la fórmula (I) con *x* = 1 e *y* = 1-10, que comprende hacer reaccionar compuestos de la siguiente fórmula general



en la que m y n también pueden ser iguales entre sí, varían de 2 a 8 y en los que P_i representa un grupo que tiene la fórmula

5



10

en la que R^1 se selecciona del grupo que comprende H, un grupo alquilo de cadena lineal y cadena ramificada C_1-C_4 ;

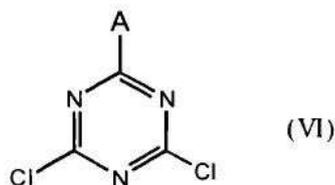
15

R^2 y R^3 pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que comprende H, grupos alquilo de cadena lineal y cadena ramificada C_1-C_8 , un grupo alquilo cíclico que tiene de 5 a 12 átomos de carbono, o forman junto con el átomo de nitrógeno un anillo heterocíclico que tiene de 5 a 7 miembros, que comprende otros heteroátomos, tales como O,

20

R^4 se selecciona del grupo que comprende H, un grupo alquilo de cadena lineal y cadena ramificada C_1-C_4 , y un grupo OR^5 , en el que R^5 se selecciona del grupo que comprende H, un grupo alquilo de cadena lineal o cadena ramificada C_1-C_8 , con compuestos que tiene la fórmula (VI)

25



30

en la que A representa un grupo NPr^1 o un grupo NR^2R^3 .

35

11. Composición que comprende un material polimérico y los compuestos, según la reivindicación 1, caracterizada porque comprende de 0,01% a 5% de uno o más de los compuestos, según la reivindicación 1.

40

12. Composición, según la reivindicación 11, en la que el material polimérico se elige del grupo que comprende polietileno, polipropileno, poliestireno, polibutadieno, poliisopreno y sus copolímeros, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno y sus copolímeros, acetato de polivinilo y sus copolímeros, en particular con etileno, poliéster tal como polietileno tereftalato, poliamida tal como Nylon 6 y 6,6; poliuretanos.

13. Composición, según la reivindicación 11, en la que el material polimérico es un material de poliolefina.

45

14. Composición, según la reivindicación 11, que comprende además otras HALS monoméricas, poliméricas o macromoleculares.