

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 433 191**

51 Int. Cl.:

**C07D 211/58** (2006.01)

**C08K 5/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2001 E 01927819 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2013 EP 1268426**

54 Título: **Derivados de 4-formilamino-N-metilpiperidina, su empleo como estabilizadores, y material orgánico estabilizado con los mismos**

30 Prioridad:

**04.04.2000 DE 10016379**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**09.12.2013**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**HAREMZA, SYLKE;  
KROCKENBERGER, JÜRGEN;  
APPEL, MANFRED;  
TRAUTH, HUBERT y  
AUMÜLLER, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

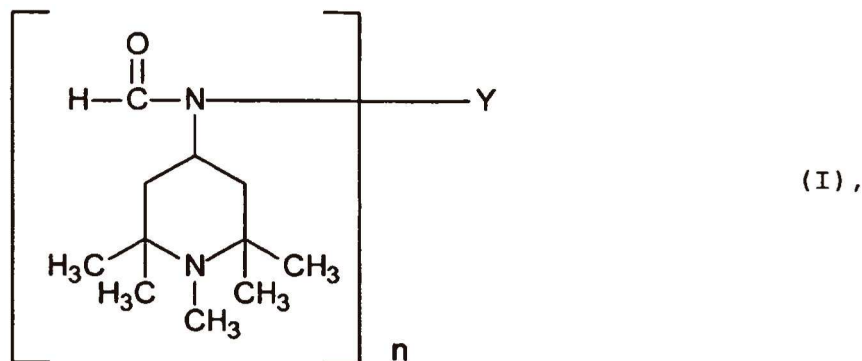
ES 2 433 191 T3

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).

DESCRIPCION

Derivados de 4-formilamino-N-metilpiperidina, su empleo como estabilizadores, y material orgánico estabilizado con los mismos.

La presente invención se refiere a derivados de 4-formilamino-N-metilpiperidina de la fórmula general (I)



5

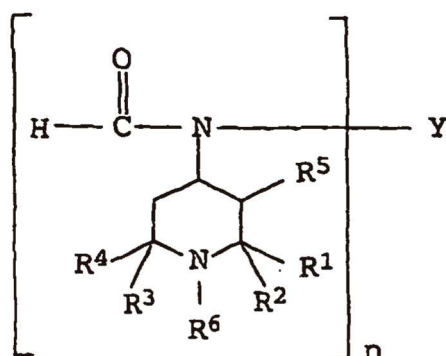
en la que n e Y poseen el significado indicado en la descripción, a un procedimiento para la obtención de estos derivados de piperidina, así como al empleo de los derivados de piperidina según la invención o de los derivados de piperidina obtenidos según la invención para la estabilización de material orgánico, en especial de materiales sintéticos y esmaltes.

10 La invención se refiere además al empleo de los derivados de piperidina según la invención o de los derivados de piperidina obtenidos según la invención como agentes de protección solar y estabilizadores para superficies de madera.

La invención se refiere además a material orgánico estabilizado, que contiene derivados de piperidina según la invención u obtenidos según la invención.

15 Derivados de 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina son conocidos como agentes de protección solar para polímeros orgánicos. Frecuentemente es insatisfactoria la compatibilidad deficiente con poliolefinas y otros materiales sintéticos, así como la incompatibilidad con ácidos o con materiales que forman ácidos en el caso de acción de luz y/o calor, el tiempo de acción protectora, el color propio de las sustancias y la descomposición térmica de los estabilizadores en la incorporación en polímeros a temperatura elevada.

20 En la solicitud de patente sin examinar EP 0 316 582 se describen derivados de piperidina con perfil de propiedades mejorado a este respecto, que corresponden a la fórmula



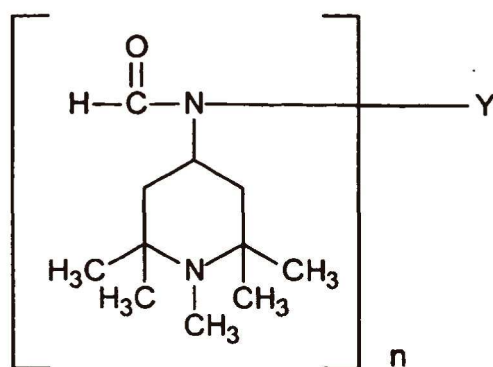
En ésta, a R<sup>1</sup> a R<sup>5</sup>, n e Y se asignan significados similares a los asignados en los compuestos de la fórmula I según la presente invención.

25 R<sup>6</sup> comprende, además de muchos otros restos, entre otros, también hidrógeno y alquilo con 1 a 22 átomos de carbono. En la página 4, línea 14, del documento EP 0 316 582 se indica como significado preferente de R<sup>6</sup>, además de metilo, acetilo, cianometilo y aminoetilo, en especial hidrógeno. Esto se expresa también en los compuestos de

los ejemplos 1 a 48, en los que R<sup>6</sup> es hidrógeno sin excepción. Únicamente en el compuesto del último ejemplo (ejemplo 49), el átomo de nitrógeno del anillo de piperidina está sustituido con un resto acetilo.

Aunque el perfil de propiedades restante de estos estabilizadores también es bastante conveniente, frecuentemente su tiempo de estabilización deja aún que desear.

- 5 Por lo tanto, la invención tomaba como base la tarea de poner a disposición estabilizadores que traigan consigo una mejora adicional en el tiempo de estabilización de material orgánico, pero que además presenten las propiedades positivas de estabilizadores conocidos ya mencionadas, como por ejemplo buena compatibilidad con los materiales a estabilizar, por ejemplo poliolefinas y otros materiales sintéticos, color propio reducido, y estabilidad en la incorporación en el material a estabilizar.
- 10 Sorprendentemente, este problema se solucionó con ayuda de los derivados de 4-formilamino-N-metilpiperidina de la fórmula general (I)



en la que

n significa un valor de 1 a 2, con la condición de que

- 15 para n igual a 1:

Y signifique hidrógeno o alquilo con 1 a 22 átomos de carbono, y

para n igual a 2:

Y signifique alquileno con 1 a 22 átomos de carbono.

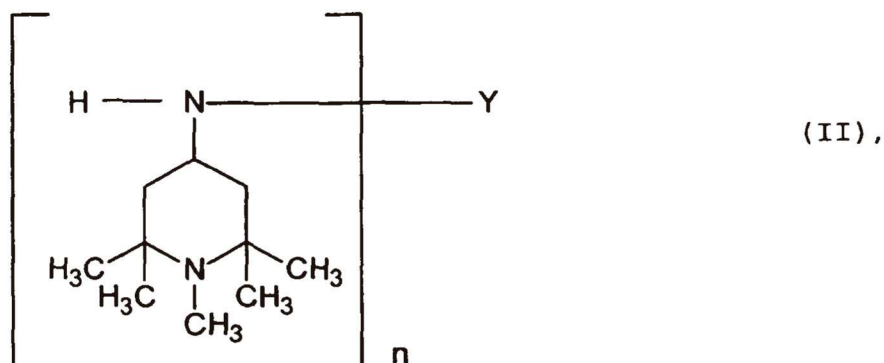
- 20 Los compuestos según la invención no tienen color propio, son convenientemente compatibles con los más diversos materiales orgánicos, en especial polímeros orgánicos, muestran una presión de vapor reducida, y con ello volatilidad reducida, son estables frente a descomposición térmica y acción de ácido, y poseen un tiempo de estabilización mejorado frente a los compuestos del estado de la técnica.

Si n adopta el valor 1, para Y, además de hidrógeno, entran en consideración:

- 25 alquilo con 1 a 22 átomos de carbono, como por ejemplo metilo, etilo, n- e i-propilo, n-, sec- e i-butilo, n- e i-pentilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo, octadecilo, pivalilo, 3,3-dimetil-2-butilo, neopentilo, 4-metil-1-pentilo y 2-etilhexilo;

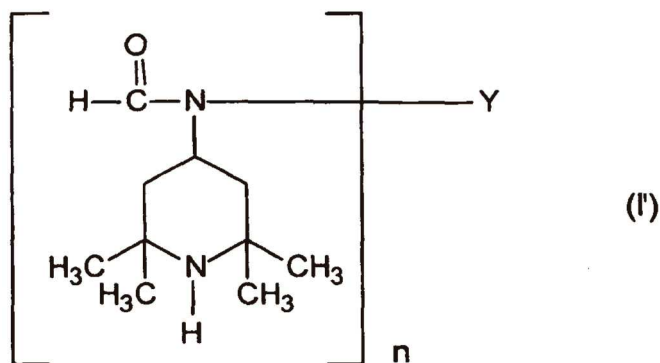
Derivados de piperidina de la fórmula I preferentes son además aquellos en los que n adopta el valor 2, y en los que en el caso de Y se trata de puentes alquileno divalentes con 2 a 22 átomos de carbono. Para Y entran en consideración en especial puentes alquileno con 1 a 22 átomos de carbono.

- 30 Los compuestos de la fórmula general (I) según la invención, como se describe también en el documento EP 0 316 582, se pueden obtener mediante reacción de compuestos de la fórmula general (II)



con ácido fórmico o formiatos, empleándose preferentemente el éster metílico o etílico en el último caso. En este caso se puede trabajar con o sin adición de un catalizador. Como tales entran en consideración sobre todo ácidos de Lewis, de los cuales se deben mencionar en especial ortoésteres de titanio, especialmente ortobutilato de titanio.

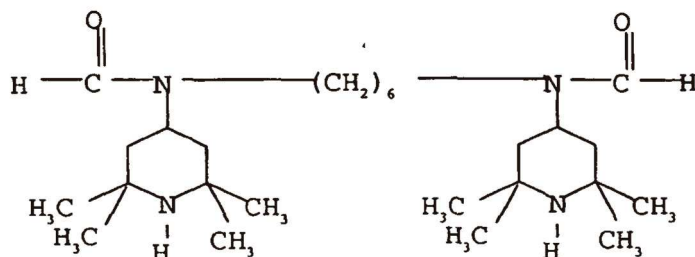
- 5 Otro acceso a los compuestos metilados según la invención se abre mediante reacción de los derivados de piperidina de la fórmula I'



10 en la que n e Y poseen el significado indicado en la fórmula I, con reactivos de metilación, como por ejemplo halogenuros de metilo, por ejemplo cloruro, bromuro o yoduro de metilo, o también sulfato de dimetilo. Estas reacciones de metilado son conocidas por el especialista, y por lo tanto no requieren más explicaciones.

15 Un procedimiento especialmente elegante, y reivindicado en el ámbito de la presente invención, para la obtención de derivados de piperidina de la fórmula I, parte igualmente de los compuestos de la fórmula I' mostrados previamente, que se hacen reaccionar en un disolvente, emulsionante o agente de suspensión orgánico (a continuación denominado "agente DES"), cuyo punto de ebullición (a 1,013 bar) asciende al menos a 70°C, con formaldehído, y a continuación con ácido fórmico a una temperatura de 70°C a, como máximo, la temperatura de ebullición (a 1,013 bar) del agente DES empleado.

Estas aminas de partida son accesibles en el comercio en la mayor parte de los casos, por ejemplo Uvinul® 4050 H



20 (BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen). Según la fórmula I, en este caso, n corresponde al valor 2, e Y a un puente hexametileno.

- 5 En este caso se entiende por formaldehído no sólo el compuesto gaseoso o su disolución en agua (formalina), más bien éstos pueden ser también tales compuestos precursores que liberan formaldehído con facilidad. A modo de ejemplo, éstos son los semiacetales o acetales completos de formaldehído con alcanoles, como por ejemplo metanol o etanol, es decir, los compuestos  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})(\text{OCH}_3)$ ,  $\text{H}_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2$ ,  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)$  y  $\text{H}_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , y en caso dado sus mezclas.
- 10 Como agentes LES orgánicos con un punto de ebullición (a 1,013 bar) de al menos 70°C son apropiados, sobre todo, hidrocarburos aromáticos, como tolueno, xilenos y sus mezclas, mesitileno, y los hidrocarburos halogenados o nitrohidrocarburos, como por ejemplo clorobenceno, los diclorobencenos o nitrobenceno. En especial son significativas mezclas técnicas de tales compuestos aromáticos. No obstante, también son empleables mezclas de hidrocarburos aromáticos, si presentan un punto de ebullición, o bien intervalo de punto de ebullición correspondientemente elevado.
- La reacción de compuestos de la fórmula I' con formaldehído en el primer paso se efectúa habitualmente a temperaturas de 0 a 80°C, preferentemente a 20 hasta 70°C, en especial a temperatura ambiente.
- 15 La proporción molar de grupos N-H, que se deben transformar en grupos N-CH<sub>3</sub>, y formaldehído, se sitúa en el intervalo de 1 : 1,25 a 1 : 2,5, es decir, en un exceso molar de formaldehído de un 25 a un 150 %. De modo habitual, la proporción molar asciende aproximadamente a 1 : 2, es decir, se emplea formaldehído en un exceso de un 100 % en moles frente a la cantidad necesaria para la reacción estequiométrica.
- 20 La temperatura de reacción del aducto de formaldehído con ácido fórmico se sitúa habitualmente a temperatura ambiente hasta temperatura de ebullición (a 1,013 bar) del agente LES empleado, preferentemente a una temperatura de 40°C a un máximo de la temperatura de ebullición (a 1,013 bar) del agente LES empleado.
- El agua formada en la reacción se separa convenientemente por destilación azeotrópica, pudiéndose devolver el agente LES de nuevo a la mezcla de reacción tras su separación del agua de reacción.
- 25 La reacción se lleva a cabo habitualmente a presión normal (1,013 bar), pero también se puede efectuar a presión reducida, o bajo paso de un gas inerte, como por ejemplo nitrógeno. De este modo se favorece la eliminación de dióxido de carbono producido en la reacción.
- Menciónese que los compuestos obtenidos según la invención se emplean habitualmente en forma de bases libres. Además, estos compuestos se pueden emplear también en forma de sus aductos de ácido. En este caso, los aniones apropiados se derivan, por ejemplo, de ácidos inorgánicos, y en especial de ácidos carboxílicos orgánicos, así como ácidos sulfónicos orgánicos.
- 30 Como aniones inorgánicos se deben citar, por ejemplo, cloruro, bromuro, sulfato, metosulfato, tetrafluorborato, fosfato y rodanida.
- Como aniones de ácido carboxílico entran en consideración, por ejemplo, formiato, acetato, propionato, hexanoato, ciclohexanoato, lactato, ácidos policarboxílicos con hasta 3000 grupos COOH.
- Son aniones ácido sulfónico, a modo de ejemplo, sulfonato de benceno o tosilato.
- 35 Según la invención se emplean los derivados de piperidina de la fórmula I, así como los derivados de piperidina obtenidos conforme al procedimiento según la invención, para la estabilización de material orgánico, en especial contra la degradación debida a luz y calor. Además, en este caso menciónese también su eficacia como desactivadores de metales.
- 40 Se debe entender por material orgánico en especial materiales sintéticos (como sinónimo, en este caso se necesita también el concepto polímeros), y esmaltes, pero también superficies de madera de cualquier tipo.
- 45 Los derivados de piperidina se añaden al material orgánico a estabilizar, en especial los materiales sintéticos a estabilizar, preferentemente en una concentración de un 0,01 a un 5 % en peso, en especial de un 0,02 a un 1 % en peso, referido al material orgánico. Si el material orgánico se sintetiza a partir de moléculas más reducidas, como por ejemplo en la obtención de materiales sintéticos a partir de los correspondientes monómeros, la adición se puede efectuar antes de, durante o tras la síntesis del material orgánico.
- Si se deben proteger superficies de madera, las concentraciones citadas anteriormente de compuestos según la invención, y compuestos obtenidos según la invención, se deben entender como fracciones ponderales en las correspondientes formulaciones de protección de madera.

Para el mezclado de los compuestos según la invención y obtenidos según la invención con el material orgánico, en especial los materiales sintéticos y esmaltes, se pueden aplicar todos los dispositivos y métodos conocidos para el mezclado de agentes de estabilización, u otros aditivos en materiales orgánicos, por ejemplo polímeros.

5 El material orgánico estabilizado mediante los compuestos según la invención y obtenidos según la invención, en especial materiales sintéticos y esmaltes, puede contener, en caso dado, otros aditivos, por ejemplo antioxidantes, coestabilizadores, agentes fotoestabilizadores, desactivadores de metales, agentes antiestáticos, agentes ignífugos, pigmentos y cargas.

Antioxidantes que se pueden añadir a los materiales sintéticos, además de los compuestos según la invención y obtenidos según la invención, son, por ejemplo, compuestos que se pueden asignar a los grupos de

- 10 a) monofenoles alquilados,  
 b) alquiltiometilfenoles,  
 c) hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas,  
 d) tocoferoles,  
 e) difeniltioéteres hidroxilados,
- 15 f) alquilidienbisfenoles,  
 g) compuestos de O-, N- y S-bencilo,  
 h) compuestos de hidroxibencilo aromáticos,  
 i) compuestos de triazina,  
 j) fosfonatos de bencilo,
- 20 k) acilaminofenoles,  
 l) ésteres de ácido  $\beta$ -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propiónico, ácido  $\beta$ -(5-terc-butil-4-hidroxil-3-metilfenil)-propiónico, ácido  $\beta$ -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)-propiónico y ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilacético,  
 m) amidas de ácido  $\beta$ -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propiónico,  
 n) ácido ascórbico y sus derivados,
- 25 o) antioxidantes a base de compuestos de amina,  
 p) fosfitos y fosfonitos,  
 q) 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazoles,  
 r) capturadores de peróxido que contienen azufre, o bien antioxidantes que contienen azufre,  
 s) 2-hidroxibenzofenonas,
- 30 t) ésteres de ácido benzoico no sustituidos y sustituidos,  
 u) acrilatos,  
 v) aminas con impedimento estérico,  
 w) oxamidas, y  
 x) 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas.

- Al grupo a) de monofenoles alquilados pertenecen, a modo de ejemplo, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2-terc-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-n-butilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclopentil-4-metilfenol, 2-( $\alpha$ -metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenoles, que poseen una cadena lateral lineal o ramificada, a modo de ejemplo 2,6-di-nonil-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 estos compuestos. Al grupo b) de alquiltiometilfenoles pertenecen, a modo de ejemplo, 2,4-dioctiltiometil-6-terc-butilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-metilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-etilfenol y 2,6-didodeciltiometil-4-nonilfenol.
- Al grupo c) de hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas pertenecen, a modo de ejemplo, 2,6-di-terc-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-terc-butilhidroquinona, 2,5-di-terc-amilhidroquinona, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol, 2,6-di-terc-butilhidroquinona, 2,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol, estearato de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo y adipato de bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo).
- Al grupo d) de tocoferoles pertenecen, a modo de ejemplo,  $\alpha$ -tocoferol,  $\beta$ -tocoferol,  $\gamma$ -tocoferol,  $\delta$ -tocoferol, y mezclas de estos compuestos, así como derivados de tocoferol, como por ejemplo acetato, succinato, nicotinato y polioxietilensuccinato de tocoferilo ("Tocofersolan").
- Al grupo e) de difeniltioéteres hidroxilados pertenecen, a modo de ejemplo, 2,2'-tiobis-(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-tiobis-(4-octilfenol), 4,4'-tiobis-(6-terc-butil-3-metilfenol), 4,4'-tiobis-(6-terc-butil-2-metilfenol), 4,4'-tiobis-(3,6-di-sec-amilfenol) y disulfuro de 4,4'-bis-(2,6-dimetil-4-hidroxifenilo).
- Al grupo f) de alquilidenbisfenoles pertenecen, a modo de ejemplo, 2,2'-metilenbis-(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis-(6-terc-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-terc-butilfenol), 2,2-etilidenbis-(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidenbis-(6-terc-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilenbis-[6-( $\alpha$ -metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilenbis-[6-( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilebis-(2,6-di-terc-butilfenol), 4,4'-metilenbis-(6-terc-butil-2-metilfenol), 1,1-bis-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-butano, 2,6-bis-(3-terc-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4,4-metilfenol, 1,1,3-tris-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-butano, 1,1-bis-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, etilenglicol-bis-[3,3-bis-(3'-terc-butil-4'-hidroxifenil)-butirato], bis-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)diciclopentadieno, tereftalato de bis-[2-(3'-terc-butil-2'-hidroxifenil)-6-terc-butil-4-metilfenilo], 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)-butano, 2,2-bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-n-dodecilmercaptobutano, y 1,1,5,5-tetraquis-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-pentano.
- Al grupo g) de compuestos de O-, N- y S-bencilo pertenecen, a modo de ejemplo, 3,5,3',5'-tetra-terc-butil-4,4'-dihidroxidibenciléter, mercaptoacetato de octadecil-4-hidroxi-3,5-dimetilbencilo, mercaptoacetato de tridecil-4-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencilo, tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-amina, ditiotereftalato de bis-(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencilo), sulfuro de bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo) y mercaptoacetato de isoocil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo.
- Al grupo h) de compuestos de hidroxibencilo aromáticos pertenecen, a modo de ejemplo, 1,3,5-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,4-bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno y 2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-fenol.
- Al grupo i) de compuestos de triazina pertenecen, a modo de ejemplo, 2,4-bis-(octilmercapto)-6-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenoxi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenoxi)-1,2,3-triazina, isocianurato de 1,3,5-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo), isocianurato de 1,3,5-tris-(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencilo), 2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifeniletil)-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexahidro-1,3,5-triazina, isocianurato de 1,3,5-tris-(3,5-diciclohexil-4-hidroxibencilo) e isocianurato de 1,3,5-tris-(2-hidroxietilo).
- Al grupo j) de fosfonatos de bencilo pertenecen, a modo de ejemplo, fosfonato de dimetil-2,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo, fosfonato de dietil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo, fosfonato de dioctadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo y fosfonato de dioctadecil-5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilbencilo.
- Al grupo k) de acilaminofenoles pertenecen, a modo de ejemplo, 4-hidroxilauroililida, 4-hidroxiestearoililida y carbamato de octil-N-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo).
- A los ésteres de los derivados de ácido propiónico y acético citados en el grupo l) sirven como base alcoholes mono o polivalentes, como por ejemplo metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritrita, isocianurato de tris(hidroxietilo), N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano y 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabibiclo-[2,2,2]-octano.

A las amidas del derivado de ácido propiónico citado en el grupo m) sirven como base derivados de amina, como por ejemplo N,N'-bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexametilendiamina, N,N'-bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)trimetilendiamina y N,N'-bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hidrazina.

5 Al grupo n) pertenecen, además de ácido ascórbico (vitamina C), también derivados de ácido ascórbico, como por ejemplo palmitato, laurato y estearato de ascorbilo, así como sulfato y fosfato de ascorbilo.

Al grupo o) de antioxidantes a base de compuestos de amina pertenecen, a modo de ejemplo, N,N'-di-isopropil-p-fenilendiamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, N,N'-bis-(1,4-dimetilpentil)-fenilendiamina, N,N'-bis-(2-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis-(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, N,N'-d ciclohexil-p-fenilendiamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, N,N'-bis-(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-toluenosulfamoil)-difenilamina, N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, difenilamina, N-alildifenilamina, 4-isopropoxidifenilamina, N-fenil-1-naftilamina, N-(4-terc-octilfenil)-1-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, difenilamina octilsubstituida, como por ejemplo p,p'-di-terc-octildifenilamina, 4-n-butilaminofenol, 4-butirilaminofenol, 4-nonanoilaminofenol, 4-dodecanoilaminofenol, 4-octadecanoilaminofenol, bis-(4-metoxifenil)-amina, 2,6-di-terc-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, N-fenil-1-naftilamina terc-octilsubstituida, una mezcla de terc-butil-/terc-octildifenilamina mono- y dialquilada, una mezcla de nonildifenilamina mono- y dialquilada, una mezcla de dodecildifenilamina mono- y dialquilada, una mezcla de isopropil/isohehexildifenilamina mono- y dialquilada, una mezcla de terc-butildifenilamina mono- y dialquilada, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, una mezcla de terc-butil/terc-octilfenotiazina mono- y dialquilada, una mezcla de terc-octilfenotiazina mono- y dialquilada, N-alilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno, N,N-bis-(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-il)-hexametilendiamina, sebacato de bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona y 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol.

Al grupo p) de fosfitos y fosfonitos pertenecen, a modo de ejemplo, fosfito de trifenilo, fosfito de difenilalquilo, fosfito de fenildialquilo, fosfito de tris(nonilfenilo), fosfito de trilauroilo, fosfito de trioctadecilo, difosfito de diestearilpentaeritritol, fosfito de tris-(2,4-di-terc-butilfenilo), difosfito de diisododecilo pentaeritritol, difosfito de bis-(2,4-di-terc-butilfenil)-pentaeritritol, difosfito de bis-(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)-pentaeritritol, difosfito de diisododecilo xipentaeritritol, difosfito de bis-(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)-pentaeritritol, difosfito de bis-(2,4,6-tris-(terc-butilfenil))-pentaeritritol, trifosfito de triestearilsorbitol, difosfonito de tetraquis-(2,4-di-terc-butilfenil)-4,4'-bifenileno, 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12H-dibenzo-[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, 6-flúor-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12-metil-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, fosfito de bis-(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)-metilo y fosfito de bis-(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)-etilo.

Al grupo q) de 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazoles pertenecen, a modo de ejemplo, 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxifenil)-benzotriazol, 2-(5'-terc-butil-2'-hidroxifenil)-benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil)-benzotriazol, 2-(3'-5'-di-terc-butil-2'-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-sec-butil-5'-terc-butil-2'-hidroxifenil)-benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-4'-octiloxifenil)-benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-amil-2'-hidroxifenil)-benzotriazol, 2-(3',5'-bis-( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)-2'-hidroxifenil)-benzotriazol, una mezcla de 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)-fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)-carboniletil]-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarboniletil)-fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil)-2-hidroxi-5'-(2-metoxicarboniletil)-fenil)-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)-fenil)-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)carboniletil]-2'-hidroxifenil)-benzotriazol, 2-(3'-dodecil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol y 2-(3'-terc-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 esterificación completa de 2-[3'-terc-butil-5'-(2-metoxicarboniletil)-2'-hidroxifenil]-2H-benzotriazol con polietilenglicol 300;  $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$ , con R = 3'-terc-butil-4'-hidroxi-5'-2H-benzotriazol-2-ilfenilo.

Al grupo r) de capturadores de peróxido que contienen azufre, o bien antioxidantes que contienen azufre, pertenecen, por ejemplo, ésteres de ácido 3,3'-tiodipropiónico, a modo de ejemplo los ésteres de laurilo, estearilo, miristilo o tridecilo, mercaptobencimidazol o la sal de cinc de 2-mercaptobencimidazol, dibutilditiocarbamato de cinc, disulfuro de dioctadecilo y tetraquis( $\beta$ -dodecilmercapto)propionato de pentaeritritol.

50 Al grupo s) de 2-hidroxibenzofenonas pertenecen, a modo de ejemplo, derivados de 4-hidroxi, 4-metoxi, 4-octiloxi, 4-deciloxi, 4-dodeciloxi, 4-benciloxi, 4, 2', 4-trihidroxi y 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxi.

Al grupo t) de ésteres de ácido benzoico no sustituido y sustituido pertenecen, a modo de ejemplo, salicilato de 4-terc-butilfenilo, salicilato de fenilo, salicilato de octilfenilo, dibenzoilresorcinol, bis-(4-terc-butilbenzoi)-resorcinol, benzoi-resorcinol, 4-hidroxibenzoato de 2,4-di-terc-butilfenil-3,5-di-terc-butilo, 4-hidroxibenzoato de hexadecil-3,5-di-terc-butilo, 4-hidroxibenzoato de octadecil-3,5-di-terc-butilo y 4-hidroxibenzoato de 2-metil-4,6-di-terc-butilfenil-3,5-di-terc-butilo.



Al grupo u) de acrilatos pertenecen, a modo de ejemplo, acrilato de etil- $\alpha$ -ciano- $\beta$ , $\beta$ -difenilo, acrilato de isooctil- $\alpha$ -ciano- $\beta$ , $\beta$ -difenilo,  $\alpha$ -metoxicarbonilcinamato de metilo,  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -metil-p-metoxicinamato de metilo,  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -metil-p-metoxicinamato de butilo y  $\alpha$ -metoxicarbonil-p-metoxicinamato de metilo.

Al grupo v) de aminas con impedimento estérico pertenecen, a modo de ejemplo, sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), succinato de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ilo), sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), malonato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-ilo)-n-butyl-3,5-di-terc-butyl-4-hidroxibencilo, el producto de condensación de 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, el producto de condensación de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)hexametildiamina y 4-terc-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, tris(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il)nitrotriacetato, tetracarboxilato de tetraquis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-1,2,3,4-butano, 1,1'-(1,2-etilen)-bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, malonato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-il)-2-n-butyl-2-(2-hidroxi-3,5-di-terc-butylbencilo), 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4,5]decan-2,4-diona, sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), succinato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), el producto de reacción de 2-cloro-4,6-bis-(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-1,3,5-triazina y 1,2-bis-(3-aminopropilamino)etano, el producto de condensación de 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-il)-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]-decan-2,4-diona, 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-pirrolidin-2,5-diona, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-il)pirrolidin-2,5-diona, una mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, el producto de condensación de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-hexametildiamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, el producto de condensación de 1,2-bis-(3-aminopropilamino)etano y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, N-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-n-dodecilsuccinimida, N-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-il)-n-dodecilsuccinimida, 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-espiro[4,5]-decano, el producto de condensación de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicoundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-espiro[4,5]-decano y epiclohidrina, poli(metoxipropil-3-oxi)-[4-(2,2,6,6-tetrametil)piperidinil]siloxano, productos de reacción análogos a polímeros constituidos por 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina y copolímeros de ácido maleico/ $\alpha$ -olefina con 20 a 24 átomos de carbono, por ejemplo Uvinul®5050 H (BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen), y correspondientes productos de reacción análogos a polímeros con 4-amino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina (por ejemplo "Uvinul®5050 H metilado"), productos de condensación de tetrametilacetilendiurea y 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, por ejemplo Uvinul®4949 H (BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen), y correspondientes productos de reacción análogos a polímeros con 4-amino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina (por ejemplo "Uvinul®4949 H metilado"), así como N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-N,N'-bis-formil-1,6-diaminohexano, por ejemplo Uvinul®4050 H (BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen).

Al grupo w) de oxamidas pertenecen, a modo de ejemplo, 4,4'-dioctiloxioxanilida, 2,2'-dietoxioxanilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-terc-butoxanilida, 2,2'-didodeciloxi-5,5'-di-terc-butoxanilida, 2-etoxi-2'-etiloxanilida, N,N'-bis(3-dimetilamino-propil)-oxamida, 2-etoxi-5-terc-butyl-2'-etoxanilida, y mezcla con 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-terc-butoxanilida, así como mezclas de oxanilidas orto-, para-metoxi-disubstituidas, y mezclas de oxanilidas orto- y para-etoxi-disubstituidas.

Al grupo x) de 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas pertenecen, a modo de 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-(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(4-metilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-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-hidroxi-fenil]-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-hexiloxifenil)-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 y 2-(2-hidroxifenil)-4-(4-metoxifenil)-6-fenil-1,3,5-triazina.

Como coestabilizadores entran en consideración, por ejemplo, compuestos de hierro como se describen en el documento WO 98/25872, en especial en las páginas 25 a 36. En tanto estos compuestos estén teñidos, lo que se da frecuentemente, naturalmente su empleo entran en consideración sólo si se puede tolerar el color propio.

Además, naturalmente es significativo que estos compuestos de hierro traigan consigo el perfil de propiedades deseado para el campo de aplicación. Por regla general, de este modo se deben cumplir determinados requisitos en su estabilidad térmica en el proceso de elaboración y el empleo posterior, su toxicidad, o bien no toxicidad, su volatilidad, etc. No obstante, la selección de posibles compuestos que corresponden a un perfil de propiedades deseado es algo sencillo en el caso normal, ya que sus datos físico-químicos son conocidos por regla general, o se pueden determinar fácilmente.

Como polímeros, que se pueden estabilizar mediante los compuestos según la invención y obtenidos según la invención, citense, a modo de ejemplo:

polímeros de mono- y diolefinas, como por ejemplo polietileno de densidad reducida o elevada, 1-polibuteno lineal, poliisopreno, polibutanos, así como copolímeros de mono- o diolefinas, o mezclas de los citados polímeros;

5 copolímeros de mono- o diolefinas con otros monómeros de vinilo, como por ejemplo copolímeros de etileno-acrilato de alquilo, copolímeros de etileno-metacrilato de alquilo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, o copolímeros de etileno-ácido acrílico;

poliestireno;

10 copolímeros de estireno o  $\alpha$ -metilestireno con dienos o derivados acrílicos, como por ejemplo estireno-butadieno, estireno-acrilonitrilo, estireno-metacrilato de metilo, estireno-butadieno-acrilato de etilo, estireno-acrilonitrilo-metacrilato;

polímeros ABS, MBS o similares;

polímeros halogenados, como por ejemplo cloruro de polivinilo, fluoruro de polivinilo, fluoruro de polivinilideno, así como su copolímero;

15 polímeros que se derivan de ácidos  $\alpha,\beta$ -insaturados y sus derivados, como poliacrilatos, polimetacrilatos, poliacrilamidas y poliacrilonitrilos;

polímeros que se derivan de alcoholes insaturados y aminas insaturadas, o bien de sus derivados acrílicos o acetales, por ejemplo alcohol polivinílico y acetato de polivinilo;

poliuretanos, poliamidas, poliurea, poliésteres, policarbonatos, polisulfonas, polietersulfonas y polietercetonas.

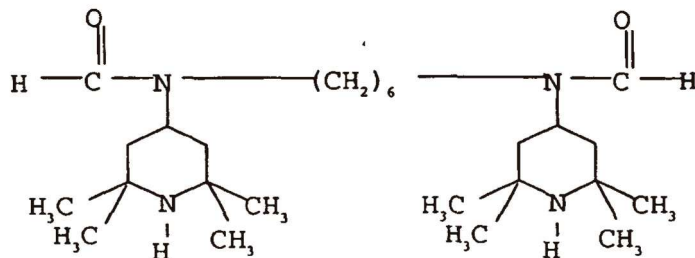
20 Además, con los compuestos según la invención, en caso dado bajo adición de uno o varios de los antioxidantes citados anteriormente, según la invención se pueden estabilizar esmaltes, sobre todo aquellos esmaltes, o bien esmaltados, que están expuestos en medida elevada a la acción de influencias medioambientales, como luz solar y calor. Estos son, por ejemplo, esmaltes para pinturas para exterior, esmaltados industriales o para automóviles. Estos son además esmaltes para esmaltados de cochura, sobre todo en el sector del automóvil.

25 Los compuestos según la invención y obtenidos según la invención se pueden añadir al esmalte en forma sólida o disuelta. En este caso, su solubilidad en sistema de esmaltes es especialmente ventajosa por regla general.

Los derivados de piperidina de la fórmula I según la invención y obtenidos según la invención se emplean preferentemente para la estabilización de poliolefinas, en especial de polímeros de etileno o propileno, de poliuretanos, así como de poliamidas.

30 En el ámbito de la presente invención se reivindica además material orgánico estabilizado, que contiene derivados de piperidina de la fórmula I según la invención u obtenidos según la invención.

**Ejemplo: síntesis de estabilizador**



35 En un matraz esmerilado de 2 l con agitador de ancla y circuito separador de agua se disuelven 337 g de estabilizador Uvinul® 4050 H (firma BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen; la fórmula se mostró ya previamente) en 1200 ml de xileno. Se añaden 227 g de disolución de formalina al 37 %, se calienta la mezcla a 80°C, y en el intervalo de 55 minutos se añade gota a gota 86 g de ácido fórmico a 80-85°C bajo barrido de nitrógeno. Se produce un fuerte desprendimiento de dióxido de carbono. Se calienta lentamente a 95°C, y se agita de nuevo la mezcla 2 h, se añaden 600 ml de agua. A continuación se separan por destilación azeotrópica 1,2 l de xileno a 140-160°C de

temperatura de baño. El producto cristaliza en el enfriamiento a temperatura ambiente. Se libera de las aguas madre y se seca en vacío. Rendimiento: 228 g.

Investigación técnica de aplicación:

- 5 El producto Uvinul® 4050 H metilado, obtenido según el anterior ejemplo, y su material de partida Uvinul® 4050 H (estabilizador comparativo) se mezclaron en un mezclador intensivo, respectivamente en una concentración de un 0,5 % en peso, con ABS de tipo Terluran 877 T (firma BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen) y con un 2 % en peso de TiO<sub>2</sub> (los datos de concentración se refieren a la mezcla total), y después se homogeneizaron y granularon a través de una extrusora de laboratorio a una temperatura de 240°C. El granulado producido se moldeó por inyección para dar probetas de 2 mm de grosor, y éstas se almacenaron en un horno de aire circulante a 90°C. Se midió el amarilleo (Yellowness Index, YI) después de 0, 250, 500 y 750 h de almacenaje en horno.

El valor YI representa una medida de la efectividad del estabilizador. Cuanto más reducido es este valor, tanto mayor es la acción del estabilizador.

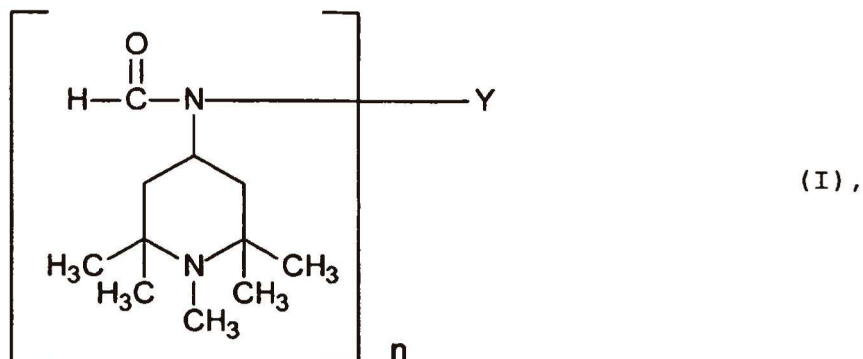
YI tras horas de almacenaje en horno a 90°C:

	0h	250h	500h	750h
Uvinul® 4050 H	10,7	11,6	13,4	20,6
Uvinul® 4050 H metilado,	10,4	10,6	11,2	13,7

- 15 El producto Uvinul® 4050 H metilado, según la invención, muestra un tiempo de estabilización claramente mejor que Uvinul® 4050 H.

REIVINDICACIONES

1.- Derivados de 4-formilamino-N-metilpiperidina de la fórmula general (I)



5 en la que

n significa un valor de 1 o 2, con la condición de que

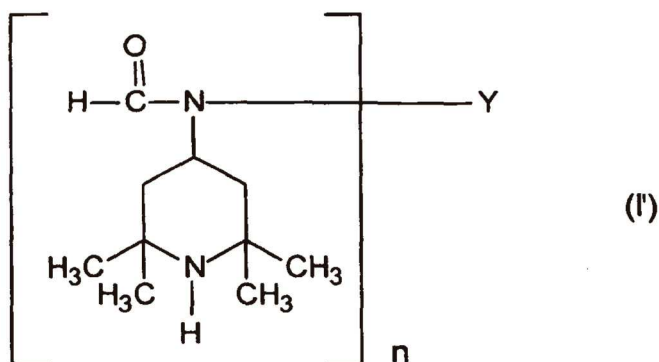
para n igual a 1:

Y signifique hidrógeno o alquilo con 1 a 22 átomos de carbono, y

para n igual a 2:

10 Y signifique alquilenos con 1 a 22 átomos de carbono.

2.- Procedimiento para la obtención de derivados de piperidina de la fórmula I según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar compuestos de la fórmula I'



15 en la que n e Y poseen el significado indicado en la reivindicación 1, en un disolvente, emulsionante o agente de suspensión orgánico, cuyo punto de fusión (a 1,013 bar) asciende al menos a 70°C, con formaldehído y a continuación con ácido fórmico a una temperatura de 70°C, hasta un máximo de la temperatura de ebullición (a 1,013 bar) del disolvente, emulsionante o agente de suspensión empleado.

3.- Empleo de derivados de piperidina de la fórmula I según la reivindicación 1, o de derivados de piperidina, obtenido conforme al procedimiento según la reivindicación 2 para la estabilización de material orgánico.

20 4.- Empleo de derivados de piperidina de la fórmula I según la reivindicación 1, o de derivados de piperidina, obtenido conforme al procedimiento según la reivindicación 2 para la estabilización de materiales sintéticos.

5.- Empleo de derivados de piperidina de la fórmula I según la reivindicación 1, o de derivados de piperidina, obtenidos conforme al procedimiento según la reivindicación 2 para la estabilización de esmaltes.

6.- Empleo de derivados de piperidina de la fórmula I según la reivindicación 1, o de derivados de piperidina, obtenidos conforme al procedimiento según la reivindicación 2 como agentes antisolares y estabilizadores para superficies de madera.

5 7.- Material orgánico estabilizado, que contiene derivados de piperidina de la fórmula I según la reivindicación 1 o derivados de piperidina, obtenido conforme al procedimiento según la reivindicación 2.