

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 443 691**

51 Int. Cl.:

C07C 317/28 (2006.01)

C07C 317/44 (2006.01)

C07C 323/29 (2006.01)

C08K 5/36 (2006.01)

C07C 323/52 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/372 (2006.01)

C08K 5/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2006 E 06806914 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2013 EP 1934278**

54 Título: **Antidegradantes que no manchan para elastómeros vulcanizados**

30 Prioridad:

11.10.2005 EP 05109439

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

20.02.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GERSTER, MICHÈLE;
MEIER, HANS-RUDOLF;
KNOBLOCH, GERRIT y
ROTA-GRAZIOSI, PIERRE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 443 691 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

Antidegradantes que no manchan para elastómeros vulcanizados

La presente invención se refiere a un procedimiento para evitar la decoloración por contacto de sustratos que entran en contacto con elastómeros y estabilizar elastómeros para evitar la degradación oxidativa, térmica, dinámica o inducida por la luz y/o el ozono, que comprende incorporar en los elastómeros, o aplicarles, al menos un compuesto de tipo difenilamina para- o para- y orto-tiometil-sustituída. La mayoría de estos compuestos son nuevos.

Los productos de caucho (vulcanizados), como todos los polímeros, son susceptibles de sufrir degradación oxidativa, térmica, dinámica o inducida por la luz. Un factor en particular que provoca daños en los vulcanizados de caucho de dieno es el ozono. El ozono ataca los dobles enlaces carbono-carbono, muchos de los cuales permanecen en el caucho (vulcanizado) y, por medio del mecanismo conocido como ozonólisis, provoca daños que se manifiestan como típicas grietas de superficie y defectos en el producto de caucho. El daño es particularmente grave cuando el producto de caucho se encuentra bajo tensión dinámica.

En general, para evitar el daño por ozono, se añaden a los vulcanizados antiozonizantes seleccionados de la clase que consiste en para-fenilendiaminas. Estos compuestos tienen una acción protectora muy buena, especialmente en condiciones dinámicas, pero desarrollan un color intrínseco intenso (decoloración) y, como consecuencia de la velocidad de migración, estos compuestos dan una decoloración por contacto grave (manchas), es decir, el tinte se transfiere a otros sustratos/productos en contacto directo. Esto significa que los estabilizadores empleados en la técnica anterior no se pueden usar como estabilizadores para productos de caucho que no tienen negro de carbón o son "no negros", y tampoco son adecuados para productos de caucho (negro) que comprenden negro de carbón y están diseñados para su uso en contacto directo con productos de color pálido.

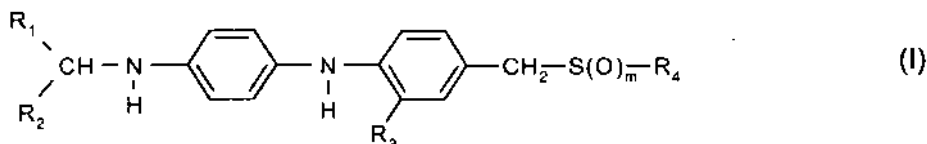
El documento U.S. 4.124.565 divulga p-fenilendiaminas N,N'-disustituídas como antioxidantes y antiozonizantes en compuestos de caucho.

El documento WO-A-01/29126 divulga composiciones que comprenden un elastómero susceptible de sufrir degradación oxidativa, térmica, dinámica o inducida por la luz y/o el ozono y, como estabilizador, al menos un compuesto del tipo 4-(3-mercapto/sulfinil-2-hidroxiopropilamino)difenilamina S-sustituída, y también el uso de los estabilizadores para evitar la decoloración por contacto de sustratos que entran en contacto con elastómeros y como antiozonizantes para elastómeros para evitar la degradación oxidativa, térmica, dinámica o inducida por la luz y/o el ozono.

Sigue existiendo la necesidad de estabilizadores de color estable que eviten el daño por ozono en productos de caucho, en particular en productos de caucho de color pálido. También sigue existiendo la necesidad de estabilizadores que, aunque pueden tener un color intrínseco, no son capaces de transferir el color a otros productos, por ejemplo, como consecuencia de los enlaces químicos con cadenas de caucho.

Los inventores han descubierto ahora que los compuestos de tipo difenilamina para o para y orto tiometil-sustituída son particularmente adecuados para evitar la decoloración por contacto de sustratos que entran en contacto con elastómeros y al mismo tiempo estabilizar elastómeros para evitar la degradación oxidativa, térmica, dinámica o inducida por la luz y/o el ozono.

Por lo tanto, la presente invención proporciona un procedimiento para evitar la decoloración por contacto de sustratos que entran en contacto con elastómeros y estabilizar elastómeros para evitar la degradación oxidativa, térmica, dinámica, inducida por la luz y/o inducida por el ozono, que comprende incorporar en los elastómeros, o aplicarles, al menos un compuesto de fórmula I



en la que

R₁ es alquilo C₁-C₁₂,

R₂ es alquilo C₁-C₁₂ o R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo cicloalquilo C₅-C₁₂ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄;

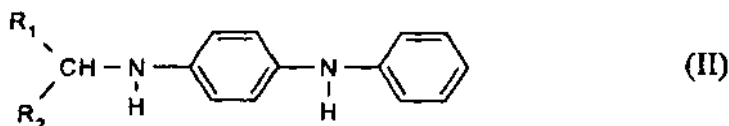
R₃ es hidrógeno o -CH₂-S(O)_m-R₅,

R₄ y R₅ independientemente entre sí son alquilo C₅-C₁₈ no sustituido o sustituido con ciano; fenilalquilo C₇-C₉, fenilo o naftilo no sustituido o sustituido con halógeno, hidroxilo, ciano o alquilo C₁-C₄; benzotiazolilo o -R₆-CO₂-R₇,

R₆ es alquileo C₁-C₁₈,

R₇ es alquilo C₁-C₁₈, y

m es 0, 1 o 2 y en la que para m=0 el compuesto de fórmula I se obtiene haciendo reaccionar un compuesto de fórmula II



en la que

R₁ es alquilo C₁-C₁₂,

R₂ es alquilo C₁-C₁₂ o R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo cicloalquilo C₅-C₁₂ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; con formaldehído y un tiol de fórmula III y/o IV

(III) R₄SH

R₅SH (IV)

en las que

R₄ y R₅ independientemente entre sí son alquilo C₅-C₁₈ no sustituido o sustituido con ciano; fenilalquilo C₇-C₉, fenilo o naftilo no sustituido o sustituido con halógeno, hidroxilo, ciano o alquilo C₁-C₄; benzotiazolilo o -R₆-CO₂-R₇,

R₆ es alquileo C₁-C₁₈, y

R₇ es alquilo C₁-C₁₈; en presencia de un disolvente y un ácido mineral; con la condición de que los compuestos de fórmula III y IV, el formaldehído y el ácido mineral se usan en un exceso molar del 102 - 150 % molar, con respecto al compuesto de amina de partida de fórmula II.

Alquilo con hasta 18 átomos de carbono es un radical ramificado o no ramificado, tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, 2-etilbutilo, n-pentilo, isopentilo, 1-metilpentilo, 1,3-dimetilbutilo, n-hexilo, 1-metilhexilo, n-heptilo, isoheptilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-metilheptilo, 3-metilheptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, 1,1,3-trimetilhexilo, 1,1,3,3-tetrametilpentilo, nonilo, decilo, undecilo, 1-metilundecilo, dodecilo, 1,1,3,3,5-hexametilhexilo, 1,1,3,6,6-pentametil-4-heptilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo u octadecilo.

Un anillo cicloalquilo C₅-C₁₂ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄ es, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo, ciclododecilo, 4-metilciclohexilo, 4-etilciclohexilo, 4-propilciclohexilo, 4-n-butilciclohexilo, 4-terc-butilciclohexilo, 2,4-dimetilcicloheptilo o 3,4-dimetilciclohexilo. Se prefiere el ciclohexilo.

Un alquilo C₅-C₁₈ sustituido con ciano es un radical ramificado o no ramificado que contiene preferentemente desde 1 hasta 3, especialmente 1 o 2, sustituyentes, es, por ejemplo, 5-cianopentilo, 4-cianopentilo, 3-cianopentilo, 2-cianopentilo, 6-cianohexilo, 5-cianohexilo, 4-cianohexilo, 3-cianohexilo, 2-cianohexilo, 7-cianoheptilo, 8-cianooctilo, 9-cianononilo, 10-cianodecilo, 11-cianoundecilo o 12-cianododecilo.

Fenilalquilo C₇-C₉ es, por ejemplo, bencilo, α-metilbencilo, α,α-dimetilbencilo o 2-feniletilo.

Fenilo o naftilo no sustituido o sustituido con halógeno, hidroxilo, ciano o alquilo C₁-C₄, que contiene preferentemente desde 1 hasta 3, especialmente 1 o 2, sustituyentes, es, por ejemplo, o-, m- o p-metilfenilo, 2,3-dimetilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2,5-dimetilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 3,4-dimetilfenilo, 3,5-dimetilfenilo, 2-metil-6-etilfenilo, 4-terc-butilfenilo, 2-etilfenilo, 2,6-dietilfenilo, o-, m- o p-clorofenilo, o-, m- o p-cianofenilo; u o-, m- o p-hidroxifenilo, 2-metilnaftilo, 1-metilnaftilo, 4-metilnaftilo, 6-metilnaftilo, 4-cloronaftilo, 6-cloronaftilo o 6-cianonaftilo.

De forma conveniente, los sustituyentes halógeno serán cloro, bromo o yodo. Se prefiere el cloro. Alquileo C₁-C₁₈ es un radical ramificado o no ramificado, por ejemplo, metileno, etileno, propileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno, heptametileno, octametileno, decametileno, dodecametileno, octadecametileno, 1-metiletileno, 2-metilpropileno o 1-metilmetileno.

Un procedimiento interesante comprende un compuesto de fórmula I, en la que

R₁ es alquilo C₁-C₈,

R₂ es alquilo C₁-C₈ o R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo cicloalquilo C₅-C₇ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄;

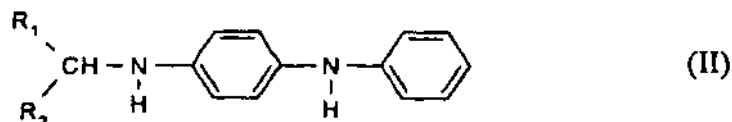
R₃ es hidrógeno o -CH₂-S(O)_m-R₅,

R₄ y R₅ independientemente entre sí son alquilo C₅-C₁₂ no sustituido o sustituido con ciano; fenilalquilo C₇-C₉, fenilo o naftilo no sustituido o sustituido con halógeno, ciano o alquilo C₁-C₄; o -R₆-CO₂-R₇,

R₆ es alquilenos C₁-C₁₂,

5 R₇ es alquilo C₁-C₁₂, y

m es 0, 1 o 2 y en la que para m=0 el compuesto de fórmula I se obtiene haciendo reaccionar un compuesto de fórmula II



en la que

10 R₁ es alquilo C₁-C₁₂,

R₂ es alquilo C₁-C₁₂ o R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo cicloalquilo C₅-C₁₂ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; con formaldehído y un tiol de fórmula III y/o IV



15 en las que

R₄ y R₅ independientemente entre sí son alquilo C₅-C₁₈ no sustituido o sustituido con ciano; fenilalquilo C₇-C₉, fenilo o naftilo no sustituido o sustituido con halógeno, hidroxilo, ciano o alquilo C₁-C₄; benzotiazolilo o -R₆-CO₂-R₇,

R₆ es alquilenos C₁-C₁₈ y

20 R₇ es alquilo C₁-C₁₈; en presencia de un disolvente y un ácido mineral; con la condición de que los compuestos de fórmula III y IV, el formaldehído y el ácido mineral se usan en un exceso molar del 102 - 150 % molar, con respecto al compuesto de amina de partida de fórmula II.

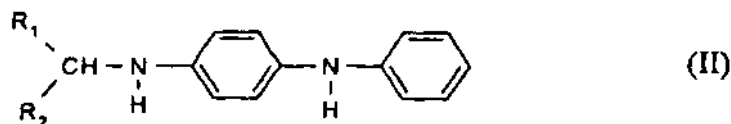
Un procedimiento preferente comprende un compuesto de fórmula I, en la que R₃ es hidrógeno o -CH₂-S(O)_m-R₅,

R₄ y R₅ independientemente entre sí son alquilo C₈-C₁₂; bencilo, fenilo o -R₆-CO₂-R₇,

R₆ es alquilenos C₁-C₃,

25 R₇ es alquilo C₁-C₄, y

m es 0, 1 o 2 y en la que para m=0 el compuesto de fórmula I se obtiene haciendo reaccionar un compuesto de fórmula II



en la que

30 R₁ es alquilo C₁-C₁₂,

R₂ es alquilo C₁-C₁₂ o R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo cicloalquilo C₅-C₁₂ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; con formaldehído y un tiol de fórmula III y/o IV



35 en las que

R₄ y R₅ independientemente entre sí son alquilo C₅-C₁₈ no sustituido o sustituido con ciano; fenilalquilo C₇-C₉, fenilo

o naftilo no sustituido o sustituido con halógeno, hidroxilo, ciano o alquilo C₁-C₄; benzotiazolilo o -R₆-CO₂-R₇,

R₆ es alquileo C₁-C₁₈, y

R₇ es alquilo C₁-C₁₈; en presencia de un disolvente y un ácido mineral; con la condición de que los compuestos de fórmula III y IV, el formaldehído y el ácido mineral se usan en un exceso molar del 102 - 150 % molar, con respecto al compuesto de amina de partida de fórmula II.

También se da preferencia a un procedimiento que comprende un compuesto de fórmula I, en la que R₁ es alquilo C₃-C₅,

R₂ es alquilo C₁-C₃ o R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo ciclohexilo;

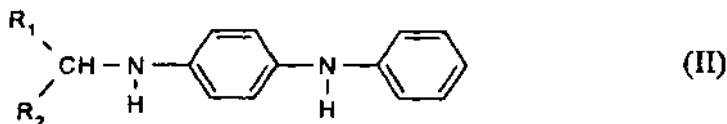
R₃ es hidrógeno o -CH₂-S(O)_m-R₅,

R₄ y R₅ independientemente entre sí son alquilo C₈-C₁₂; bencilo, fenilo o -R₆-CO₂-R₇,

R₆ es alquileo C₁-C₃,

R₇ es alquilo C₁-C₄, y

m es 0, 1 o 2 y en la que para m=0 el compuesto de fórmula I se obtiene haciendo reaccionar un compuesto de fórmula II



en la que

R₁ es alquilo C₁-C₁₂,

R₂ es alquilo C₁-C₁₂ o R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo cicloalquilo C₅-C₁₂ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; con formaldehído y un tiol de fórmula III y/o IV



en las que

R₄ y R₅ independientemente entre sí son alquilo C₅-C₁₈ no sustituido o sustituido con ciano; fenilalquilo C₇-C₉, fenilo o naftilo no sustituido o sustituido con halógeno, hidroxilo, ciano o alquilo C₁-C₄; benzotiazolilo o -R₆-CO₂-R₇,

R₆ es alquileo C₁-C₁₈ y

R₇ es alquilo C₁-C₁₈; en presencia de un disolvente y un ácido mineral; con la condición de que los compuestos de fórmula III y IV, el formaldehído y el ácido mineral se usan en un exceso molar del 102 - 150 % molar, con respecto al compuesto de amina de partida de fórmula II.

Los compuestos de fórmula I son adecuados para estabilizar elastómeros para evitar la degradación oxidativa, térmica, dinámica o inducida por la luz y/o el ozono y para evitar la decoloración por contacto de sustratos que entran en contacto con elastómeros.

Se debe entender que cauchos (elastómeros) quiere decir materiales macromoleculares que, después de una deformación considerable bajo una carga pequeña a temperatura ambiente recuperan rápidamente su forma original. Véanse también Hans-Georg Elias, "An Introduction to Polymer Science", sección 12. "Elastomers", págs. 388-393, 1997, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Alemania o "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, quinta edición, completamente revisada, volumen A 23", págs. 221-440 (1993).

Los siguientes materiales son ejemplos de cauchos que pueden estar presentes en el procedimiento de la invención:

1. Polímeros de dienos conjugados, por ejemplo, polibutadieno o poliisopreno.

2. Copolímeros de mono- y diolefinas entre sí o con otros monómeros de vinilo, p. ej., copolímeros de propileno-isobutileno, copolímeros de propileno-butadieno, copolímeros de isobutileno-isopreno, copolímeros de etileno-acrilato de alquilo, copolímeros de etileno-metacrilato de alquilo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno y también terpolímeros de etileno con propileno y con un dieno, tal como

hexadieno, dicitopentadieno o etilidennorborneno.

3. Copolímeros de estireno o α -metilestireno con dienos o con derivados acrílicos, p. ej., de estireno-butadieno, estireno-butadieno-isopreno, estireno-butadieno-acrilato de alquilo y estireno-butadieno-metacrilato de alquilo; copolímeros de bloque de estireno, p. ej., estireno-butadieno-estireno, estireno-isopreno-estireno y estireno-etilenbutileno-estireno.

4. Polímeros que contienen halógenos, p. ej., policloropreno, caucho clorado, copolímeros clorados o bromados de isobutileno-isopreno (caucho de halobutilo), copolímeros halogenados de isobutileno y p-metilestireno.

5. Caucho natural.

6. Emulsiones acuosas de cauchos naturales o sintéticos, p. ej., látex de caucho natural o látex de copolímeros de estireno-butadieno carboxilados.

Son elastómeros de especial interés los cauchos naturales o sintéticos o mezclas de los mismos o vulcanizados preparados a partir de los mismos.

Preferentemente, el componente de caucho es a base de cauchos altamente insaturados tales como, por ejemplo, caucho natural y/o caucho de estireno-butadieno y/o caucho de butadieno. Los cauchos de dieno son representativos de los polímeros altamente insaturados que se pueden emplear en la puesta en práctica de la presente invención. Estos cauchos tendrán, de forma habitual, un número de yodos de entre aproximadamente 20 y aproximadamente 450, aunque también se pueden emplear cauchos altamente insaturados con un número de yodos mayor o menor (p. ej., de 50 - 100). Son ilustrativos de los cauchos de dieno que se pueden utilizar los polímeros a base de dienos conjugados tales como, por ejemplo, 1,3-butadieno; 2-metil-1,3-butadieno; 1,3-pentadieno; 2,3-dimetil-1,3-butadieno; y similares, así como copolímeros de estos dienos conjugados con monómeros tales como, por ejemplo, estireno, α -metilestireno, acetileno, p. ej., acetileno de vinilo, acrilonitrilo, metacrilato, acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acetato de vinilo y similares. Los cauchos altamente insaturados preferente incluyen caucho natural, cis-poliisopreno, polibutadieno, poli(estireno-butadieno), copolímero de estireno-isopreno, copolímeros de isopreno-butadieno, tripolímeros de estireno-isopreno-butadieno, policloropreno, cloro-isobuteno-isopreno, nitrilo-cloropreno, estireno-cloropreno y poli(acrilonitrilo-butadieno). Además, también se contemplan en la invención mezclas de dos o más cauchos altamente insaturados con elastómeros que tienen menos insaturación, tales como cauchos EPDM, EPR, de butilo o butilo halogenado.

Preferentemente, los elastómeros que se van a proteger son elastómeros vulcanizados. Se da particular preferencia a polímeros de dienos conjugados vulcanizados, vulcanizados de polidienos que contienen halógenos, vulcanizados de copolímeros de polidieno, en particular vulcanizados de copolímeros de estireno-butadieno, o vulcanizados de terpolímero de etileno-propileno.

El compuesto de fórmula I se añade de forma útil al elastómero que se quiere estabilizar en cantidades de desde el 0,01 % hasta el 10 %, por ejemplo, desde el 0,1 % hasta el 5 %, preferentemente desde el 0,5 % hasta el 3,0 %, en base al peso del elastómero que se quiere estabilizar.

Además del compuesto de fórmula I, el procedimiento de la invención puede comprender otros aditivos, tales como los siguientes:

1. Antioxidantes

1.1. Monofenoles alquilados, por 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-(α -metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenoles que son lineales o ramificados en las cadenas laterales, por ejemplo, 2,6-dinonil-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilundec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilheptadec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metiltridec-1'-il)fenol y mezclas de los mismos.

1.2. Alquiltiometilfenoles, por ejemplo, 2,4-dioctiltiometil-6-terc-butilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-metilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-etilfenol, 2,6-di-dodeciltiometil-4-nonilfenol, 2,4-didodeciltiometil-6-metilfenol, 2-(α , α -dimetilbencil)-4,6-dioctiltiometilfenol.

1.3. Hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas, por 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, adipato de bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo).

1.4. Tocoferoles, por ejemplo, α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol y mezclas de los mismos (vitamina E).

1.5. Éteres de tiodifenilo hidroxilados, por 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),

disulfuro de 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenilo).

- 1.6. Alquilidenbis- y polifenoles, por ejemplo, 2,2'-metilenbis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(6-terc-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilenbis[4-metil-6-(α -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-(α -metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilenbis[6-(α,α -dimetilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilenbis(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-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, bis[3,3-bis(3'-terc-butil-4'-hidroxifenil)butirato] de etilenglicol, bis(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metil-fenil)diciclopentadieno, tereftalato de bis[2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-metilbencil)-6-terc-butil-4-metilfenil], 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, 1,1,5,5-tetra(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano, producto de reacción butilado de p-cresol y diciclopentadieno.
- 1.7. Compuestos de O-, N- y S-bencilo, por ejemplo, éter de 3,5,3',5'-tetra-terc-butil-4,4'-dihidroxidibencilo, 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), mercaptoacetato de isooctil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo.
- 1.8. Malonatos hidroxibencilados, por ejemplo, malonato de dioctadecil-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-2-hidroxibencilo), malonato de di-octadecil-2-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilbencilo), malonato de di-dodecilmercaptoetil-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo), malonato de bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo).
- 1.9. Compuestos de hidroxibencilo aromáticos, por ejemplo, 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)-2,4,6-tri-metilbenceno, 1,4-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)fenol.
- 1.10. Compuestos de triazina, por ejemplo, 2,4-bis(octilmercapto)-6-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-anilino)-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).
- 1.11. Bencilfosfonatos, por ejemplo, dimetil-2,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dietil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dioctadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dioctadecil-5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilbencilfosfonato, la sal de calcio del éster de monoetilo del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfónico.
- 1.12. Acilaminofenoles, por ejemplo, 4-hidroxilauranilida, 4-hidroxiestearanilida, N-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)carbamato de octilo.
- 1.13. Ésteres de ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, p. ej., con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, etilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.
- 1.14. Ésteres de ácido β -(5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, p. ej., con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxietilo), N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano; 3,9-bis[2-{3-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionilo}-1,1-dimetiletil]-2,4,8,10-tetraoxaespíro[5.5]undecano.
- 1.15. Ésteres de ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, p. ej., con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxietilo), N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.
- 1.16. Ésteres de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilacético con alcoholes mono- o polihídricos, p. ej., con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxietilo), N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

1.17. Amidas de ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico, p. ej., N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hexametilendiamida, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)trimetilendiamida, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazida, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil]propionilo)etil]oxamida.

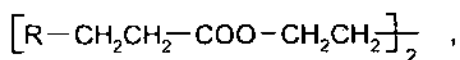
1.18. Ácido ascórbico (vitamina C)

1.19. Antioxidantes amínicos, por ejemplo, N,N'-di-isopropil-p-fenilendiamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, N,N'-diciclohexil-p-fenilendiamina, N,N'-difetil-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 octilada, por ejemplo, p,p'-di-terc-octildifenilamina, 4-n-butilaminofenol, 4-butilaminofenol, 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-octilada, una mezcla de terc-butil/terc-octildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de nonildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de dodecildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de isopropil/isohehexildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de terc-butildifenilaminas mono- y dialquiladas, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, una mezcla de terc-butil/terc-octilfenotiazinas mono- y dialquiladas, una mezcla de terc-octilfenotiazinas mono- y dialquiladas, N-alilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno.

1.20. Derivados de quinolina, por ejemplo, 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada, 6-etoxi-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina.

2. Absorbedores de UV y fotoestabilizadores

2.1 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazoles, por 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-clorobenzotriazol, 2-(3'-sec-butil-5'-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-4'-octiloxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-bis(α,α -dimetilbencil)-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxycarboniletil)fenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3'-terc-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)carboniletil]-2'-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxycarboniletil)fenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxycarboniletil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)carboniletil]-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-dodecil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-isooctiloxycarboniletil)fenil)benzotriazol, 2,2'-metilbis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-ilfenol]; el producto de transesterificación de 2-[3'-terc-butil-5'-(2-metoxycarboniletil)-2'-hidroxifenil]-2H-benzotriazol con polietilenglicol 300;



donde R = 3'-terc-butil-4'-hidroxi-5'-2H-benzotriazol-2-ilfenilo, 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.

2.2 2-hidroxibenzofenonas, por ejemplo, los derivados de 4-hidroxil, 4-metoxil, 4-octiloxil, 4-deciloxil, 4-dodeciloxil, 4-benciloxil, 4,2',4'-trihidroxil y 2'-hidroxil-4,4'-dimetoxil.

2.3 Ésteres de ácidos benzoicos sustituidos y no sustituidos, por ejemplo, salicilato de 4-terc-butilfenilo, salicilato de fenilo, salicilato de octilfenilo, dibenzoil resorcinol, bis(4-terc-butilbenzoil)resorcinol, benzoil resorcinol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 2,4-di-terc-butilfenilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de hexadecilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de octadecilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 2-metil-4,6-di-terc-butilfenilo.

2.4 Acrilatos, por ejemplo, α -ciano- β,β -difenilacrilato de etilo, α -ciano- β,β -difenilacrilato de isooctilo, α -carbometoxicinamato de metilo, α -ciano- β -metil-p-metoxicinamato de metilo, α -ciano- β -metil-p-metoxicinamato de butilo, α -carbometoxi-p-metoxicinamato de metilo y N-(β -carbometoxi- β -cianovinil)-2-metilindolina.

2.5 Compuestos de níquel, por ejemplo, complejos de 2,2'-tiobis[4-(1,1,3,3-tetrametil-butil)fenol] de níquel, tales como el complejo 1:1 o 1:2, con o sin ligandos adicionales tales como n-butilamina, trietanolamina o N-ciclohexildietanolamina, dibutilditiocarbamato de níquel, sales de níquel de los ésteres de monoalquilo, p. ej.,

el éster de metilo o etilo, del ácido 4-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencilfosfónico, complejos de cetoximas de níquel, p. ej., de 2-hidroxi-4-metilfenilundecilcetoxima, complejos de níquel de 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxipirazol, con o sin ligandos adicionales.

2.6 Aminas con impedimento estérico, por ejemplo, sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), succinato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), n-butil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilmalonato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), el condensado de 1-(2-hidroxi-etil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-terc-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, nitrilotriacetato de tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), 1,2,3,4-butanotetracarboxilato de tetraquis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), 1,1'-(1,2-etanodil)-bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2-n-butil-2-(2-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencil)malonato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidilo), 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro[4.5]decano-2,4-diona, sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidilo), succinato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidilo), condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, el condensado de 2-cloro-4,6-bis(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, el condensado de 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro[4.5]decano-2,4-diona, 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-diona, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-diona, una mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, un condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, un condensado de 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, así como 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (N.º de reg. CAS [136504-96-6]); un condensado de 1,6-hexanodiamina y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, así como N,N-dibutilamina y 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (N.º de reg. CAS [192268-64-7]); N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxoespiro[4,5]decano, un producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicoundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxoespiro[4,5]decano y epiclorhidrina, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)oxicarboxilato-2-(4-metoxifenil)eteno, N,N'-bis-formil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina, un diéster de ácido 4-metoximetilmalónico con 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxipiperidina, poli[metilpropil-3-oxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)siloxano, un producto de reacción de copolímero de anhídrido de ácido maleico- α -olefina con 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-aminopiperidina, 2,4-bis[N-(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-N-butilamino]-6-(2-hidroxi-etil)amino-1,3,5-triazina, 1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-octadecanoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 5-(2-etilhexanoil)oximetil-3,3,5-trimetil-2-morfolinona, Sanduvor (Clariant; N.º de reg. CAS 106917-31-1), 5-(2-etilhexanoil)oximetil-3,3,5-trimetil-2-morfolinona, el producto de reacción de 2,4-bis[(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-piperidin-4-il)butilamino]-6-cloro-s-triazina con N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina, 1,3,5-tris(N-ciclohexil-N-(2,2,6,6-tetrametilpiperazin-3-ona-4-il)amino)-s-triazina, 1,3,5-tris(N-ciclohexil-N-(1,2,2,6,6-pentametilpiperazin-3-ona-4-il)amino)-s-triazina.

2.7. Oxamidas, por 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-dimetilaminopropil)-oxamida, 2-etoxi-5-terc-butil-2'-etoxanilida y su mezcla con 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-terc-butoxanilida, mezclas de oxanilidas o- y p-metoxi-disustituidas y mezclas de oxanilidas o- y p-etoxi-disustituidas.

2.8. 2-(2-hidroxi-fenil)-1,3,5-triazinas, 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-(2,4-dihidroxi-fenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(2-hidroxi-4-propil-oxifenil)-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-butiloxipropoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-octiloxipropiloxi)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-dodeciloxipropoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil-fenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-hexiloxi)fenil-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-metoxifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris[2-hidroxi-4-(3-butoxi-2-hidroxipropoxi)fenil]-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-fenil)-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-dimetil-fenil)-1,3,5-triazina.

3. Desactivadores de metales, por ejemplo, N,N'-difeniloxamida, N-salicilal-N'-salicilolhidrazina, N,N'-bis(salicilol)hidrazina, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazina, 3-salicilolamino-1,2,4-triazol, bis(bencilideno)oxalilidihidrazida, oxanilida, isoftaloil dihidrazida, sebacoil bisfenilhidrazida, N,N'-diacetiladipoil dihidrazida, N,N'-bis(salicilol)oxalil dihidrazida, N,N'-bis(salicilol)tiopropionil dihidrazida.

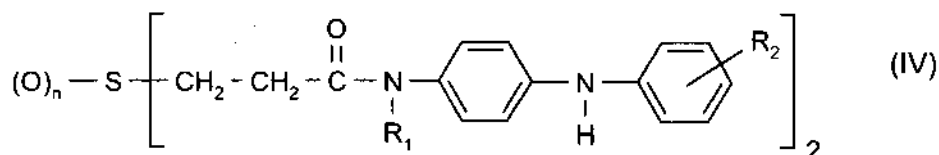
4. Fosfitos y fosfonitos, por ejemplo, fosfito de trifenilo, fosfitos de difenilalquilo, fosfitos de fenildialquilo, fosfito de tris(nonilfenilo), fosfito de trilauroilo, fosfito de trioctadecilo, difosfito de diestearilpentaeritritol, fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenil), difosfito de diisododecilaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)pentaeritritol, difosfito de diisododeciloxipentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)-pentaeritritol, difosfito de bis(2,4,6-tris(terc-

butilfenil)pentaeritritol, trifosfito de triestearil sorbitol, difosfonito de tetraquis(2,4-di-terc-butilfenil)4,4'-bifenileno, 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, fosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)metilo, fosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)etilo, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12-metil-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, 2,2',2''-nitrito-[fosfito de trietiltris(3,3',5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo)], fosfito de 2-etilhexil(3,3',5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo), 5-butil-5-etil-2-(2,4,6-tri-terc-butilfenoxi)-1,3,2-dioxafosfirano.

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

6. Nitronas, por ejemplo, N-bencil-alfa-fenilnitrona, N-etil-alfa-metilnitrona, N-octil-alfa-heptilnitrona, N-lauril-alfa-undecilnitrona, N-tetradecil-alfa-tridecilnitrona, N-hexadecil-alfa-pentadecilnitrona, N-octadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-hexadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-octadecil-alfa-pentadecilnitrona, N-heptadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-octadecil-alfa-hexadecilnitrona, nitrona derivada de N,N-dialquilhidroxilamina derivada de amina de sebo hidrogenado.

7. Compuestos tiosinérgicos, por ejemplo, éster de dilaurilo de ácido tiodipropiónico o éster de diestearilo de ácido tiodipropiónico o compuestos de formula IV



en la que

R₁ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, ciclohexilo, fenilo o bencilo,

R₂ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄alquilo y

n es el número 0, 1 o 2.

8. Neutralizadores de peróxido, por ejemplo, ésteres de ácido β-tiodipropiónico, por ejemplo, los ésteres de laurilo, estearilo, miristilo o tridecilo, mercaptobencimidazol o la sal de cinc de 2-mercaptobencimidazol, dibutilditiocarbamato de cinc, disulfuro de dioctadecilo, tetraquis(β-dodecilmercapto)propionato de pentaeritritol.

9. Coestabilizadores básicos, por ejemplo, melamina, polivinilpirrolidona, diciandiamida, cianurato de trialilo, derivados de urea, derivados de hidrazina, aminas, poliamidas, poliuretanos, sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos de ácidos grasos superiores, por ejemplo, estearato de calcio, estearato de cinc, behenato de magnesio, estearato de magnesio, ricinoleato de sodio y palmitato de potasio, pirocatecolato de antimonio o pirocatecolato de cinc.

10. Cargas y agentes de refuerzo, por ejemplo, carbonato de calcio, silicatos, fibras de vidrio, perlas de vidrio, talco, caolín, mica, sulfato de bario, óxidos e hidróxidos de metales, negro de carbón, grafito, harina de madera y harina o fibras de otros productos naturales, fibras sintéticas

11. Otros aditivos, por ejemplo, plastificantes, lubricantes, emulsionantes, pigmentos, aditivos de reología, catalizadores, agentes de control de flujo, abrillantadores ópticos, agentes ignífugos, agentes antiestáticos y agentes de soplado.

12. Benzofuranonas e indolinonas, por ejemplo, las divulgadas en los documentos U.S. 4.325.863; U.S. 4.338.244; U.S. 5.175.312; U.S. 5.216.052; U.S. 5.252.643; DE-A-4316611; DE-A-4316622; DE-A-4316876; EP-A-0589839; EP-A-0591102 o EP-A-1291384 o 3-[4-(2-acetoxietoxi)fenil]-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 5,7-di-terc-butil-3-[4-(2-estearoiloxietoxi)fenil]benzofuran-2-ona, 3,3'-bis[5,7-di-terc-butil-3-(4-[2-hidroxietoxi]fenil)benzofuran-2-ona], 5,7-di-terc-butil-3-(4-etoxifenil)benzofuran-2-ona, 3-(4-acetoxi-3,5-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 3-(3,5-dimetil-4-pivaloiloxifenil)-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 3-(3,4-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 3-(2,3-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona o 3-(2-actil-5-isooctilfenil)-5-isooctilbenzofuran-2-ona.

Un procedimiento preferente de la invención comprende, como otros aditivos, uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en pigmentos, tintes, cargas, asistentes de nivelado, dispersantes, plastificantes, activadores de la vulcanización, aceleradores de la vulcanización, vulcanizadores, agentes de control de la carga, promotores de la adhesión, fotoestabilizadores o antioxidantes, tales como antioxidantes fenólicos (puntos 1.1 a 1.18 de la lista) o antioxidantes amínicos (punto 1.19 de la lista), fosfitos o fosfonitos orgánicos (punto

4 de la lista), tiosinergizadores (punto 7 de la lista) y/o benzofuranonas (punto 12 de la lista).

Un ejemplo de las concentraciones a las que se añaden estos otros aditivos es desde el 0,01 % hasta el 10 %, en base al peso total del elastómero que se quiere estabilizar.

5 Los compuestos de fórmula I, y también, si se desea, otros aditivos, se incorporan en el caucho en una etapa o en varias etapas, por ejemplo, durante la mezcla en mezcladoras internas con pisones (Banbury), en rodillos de mezclado o en extrusoras de mezclado, antes de la vulcanización. Cuando se añaden al caucho, los compuestos de fórmula I y, si se desea, otros aditivos, también pueden estar en forma de una mezcla básica que los comprende, por ejemplo, a una concentración de desde el 2,5 % hasta el 25 % en peso.

10 Los compuestos de fórmula I y, si se desea, otros aditivos, también se pueden añadir durante el procedimiento de producción de elastómeros sintéticos o durante la combinación antes de la reticulación, que también pueden comprender otros componentes, tales como negro de carbón como carga y/o aceites diluyentes.

15 Los compuestos de fórmula I están parcialmente unidos químicamente a cadenas de polímero en condiciones de procesamiento (mezclado, vulcanización, etc.). Los compuestos de fórmula I son resistentes a la extracción, es decir, siguen ofreciendo una buena protección después de someter al sustrato a una extracción intensa. La pérdida de compuestos de fórmula I del elastómero por migración o extracción es extremadamente baja.

Los elastómeros estabilizados con los compuestos de fórmula I también presentan un brillo deseable y notablemente mejorado. Esto significa que el brillo de superficie del elastómero estabilizado de acuerdo con la invención, tras su exposición al ozono, es significativamente mayor que el de un elastómero sin estabilizar o de un elastómero estabilizado de acuerdo con la técnica anterior.

20 Los compuestos de fórmula I y, si se desea, otros aditivos, pueden estar en forma pura o encapsulados en ceras, en aceites o en polímeros cuando se incorporan en el elastómero que se quiere estabilizar.

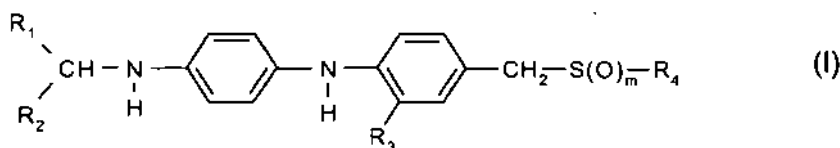
25 Los compuestos de fórmula I y, si se desea, otros aditivos, también se pueden pulverizar sobre el elastómero que se quiere estabilizar. Pueden diluir otros aditivos (p. ej., los aditivos convencionales dados anteriormente) o fusiones de éstos y, por lo tanto, también se pueden pulverizar junto con estos aditivos sobre el elastómero que se quiere estabilizar.

Los elastómeros estabilizados resultantes se pueden usar en una amplia variedad de formas, p. ej., cintas, composiciones de moldeo, perfiles, cintas transportadoras o neumáticos.

30 También son de especial interés las mezclas nuevas de compuestos de fórmula I en las que en un compuesto de fórmula I R_3 es hidrógeno o alquilo C_1-C_{12} y en las que en el otro compuesto de fórmula I R_3 es $-CH_2-S(O)_m-R_5$, en la que m es 0, 1 o 2; R_5 es alquilo C_5-C_{18} no sustituido o sustituido con ciano; fenilalquilo C_7-C_9 , fenilo no sustituido o sustituido con halógeno, hidroxilo, ciano o alquilo C_1-C_4 ; o $-R_6-CO_2-R_7$; R_6 es alquileo C_1-C_{18} ; y R_7 es alquilo C_1-C_{18} .

Por lo tanto, la presente invención se refiere a una mezcla que comprende

a) al menos un compuesto de fórmula I



35 en la que

R_1 es alquilo C_1-C_{12} ,

R_2 es alquilo C_1-C_{12} o R_1 y R_2 junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo cicloalquilo C_5-C_{12} no sustituido o sustituido con alquilo C_1-C_4 ;

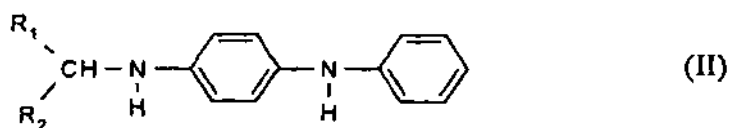
R_3 es hidrógeno,

40 R_4 es un alquilo C_5-C_{18} no sustituido o sustituido con ciano; fenilalquilo C_7-C_9 , fenilo o naftilo no sustituido o sustituido con halógeno, hidroxilo, ciano o alquilo C_1-C_4 ; benzotiazolilo o $-R_6-CO_2-R_7$,

R_6 es alquileo C_1-C_{18} ,

R_7 es alquilo C_1-C_{18} y

45 m es 0, 1 o 2 y en la que para m=0 el compuesto de fórmula I se obtiene haciendo reaccionar un compuesto de fórmula II



en la que

R₁ es alquilo C₁-C₁₂,

R₂ es alquilo C₁-C₁₂ o R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo cicloalquilo C₅-C₁₂ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; con formaldehído y un tiol de fórmula III y/o IV



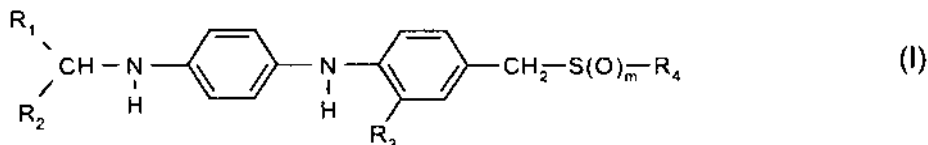
en las que

R₄ y R₅ independientemente entre sí son alquilo C₅-C₁₈ no sustituido o sustituido con ciano; fenilalquilo C₇-C₉, fenilo o naftilo no sustituido o sustituido con halógeno, hidroxilo, ciano o alquilo C₁-C₄; benzotiazolilo o -R₆-CO₂-R₇,

R₆ es alquilenos C₁-C₁₈ y

R₇ es alquilo C₁-C₁₈; en presencia de un disolvente y un ácido mineral; con la condición de que los compuestos de fórmula III y IV, el formaldehído y el ácido mineral se usan en un exceso molar del 102 - 150 % molar, con respecto al compuesto de amina de partida de fórmula II; y

b) al menos un compuesto de fórmula I



en la que

R₁ es alquilo C₁-C₁₂,

R₂ es alquilo C₁-C₁₂ o R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo cicloalquilo C₅-C₁₂ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄;

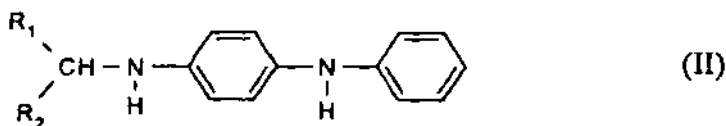
R₃ es CH₂-S(O)_m-R₅,

R₄ y R₅ independientemente entre sí son alquilo C₅-C₁₈ no sustituido o sustituido con ciano; fenilalquilo C₇-C₉, fenilo o naftilo no sustituido o sustituido con halógeno, hidroxilo, ciano o alquilo C₁-C₄; benzotiazolilo o -R₆-CO₂-R₇,

R₆ es alquilenos C₁-C₁₈,

R₇ es alquilo C₁-C₁₈ y

m es 0, 1 o 2 y en la que para m=0 el compuesto de fórmula I se obtiene haciendo reaccionar un compuesto de fórmula II



en la que

R₁ es alquilo C₁-C₁₂,

R₂ es alquilo C₁-C₁₂ o R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo cicloalquilo C₅-C₁₂ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; con formaldehído y un tiol de fórmula III y/o IV



en las que

R₄ y R₅ independientemente entre sí son alquilo C₅-C₁₈ no sustituido o sustituido con ciano; fenilalquilo C₇-C₉, fenilo o naftilo no sustituido o sustituido con halógeno, hidroxilo, ciano o alquilo C₁-C₄; benzotiazolilo o -R₆-CO₂-R₇,

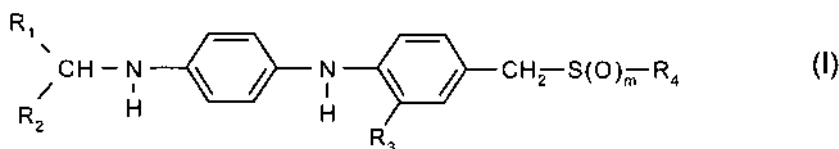
R₆ es alquilenos C₁-C₁₈ y

R₇ es alquilo C₁-C₁₈; en presencia de un disolvente y un ácido mineral; con la condición de que los compuestos de fórmula III y IV, el formaldehído y el ácido mineral se usan en un exceso molar del 102 - 150 % molar, con respecto al compuesto de amina de partida de fórmula II.

Los radicales preferentes para la mezcla son los mismos que para el procedimiento.

Es de especial interés una mezcla que comprende

a) al menos un compuesto de fórmula I



en la que

R₁ es alquilo C₃-C₅,

R₂ es alquilo C₁-C₃ o R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo ciclohexilo;

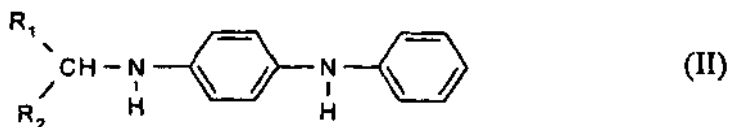
R₃ es hidrógeno,

R₄ es C₈-C₁₂alquilo, bencilo, fenilo o -R₆-CO₂-R₇,

R₆ es alquilenos C₁-C₃,

R₇ es alquilo C₁-C₄ y

m es 0, 1 o 2 y en la que para m=0 el compuesto de fórmula I se obtiene haciendo reaccionar un compuesto de fórmula II



en la que

R₁ es alquilo C₁-C₁₂,

R₂ es alquilo C₁-C₁₂ o R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo cicloalquilo C₅-C₁₂ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; con formaldehído y un tiol de fórmula III y/o IV



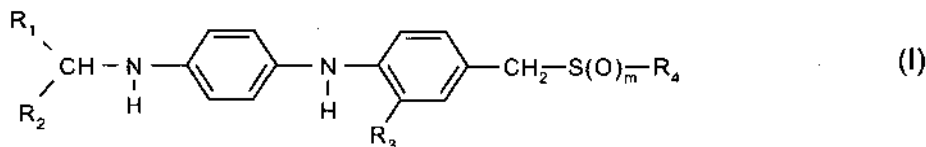
en las que

R₄ y R₅ independientemente entre sí son alquilo C₅-C₁₈ no sustituido o sustituido con ciano; fenilalquilo C₇-C₉, fenilo o naftilo no sustituido o sustituido con halógeno, hidroxilo, ciano o alquilo C₁-C₄; benzotiazolilo o -R₆-CO₂-R₇,

R₆ es alquilenos C₁-C₁₈ y

R₇ es alquilo C₁-C₁₈; en presencia de un disolvente y un ácido mineral; con la condición de que los compuestos de fórmula III y IV, el formaldehído y el ácido mineral se usan en un exceso molar del 102 - 150 % molar, con respecto al compuesto de amina de partida de fórmula II; y

b) al menos un compuesto de fórmula I



en la que

R₁ es alquilo C₃-C₅,

R₂ es alquilo C₁-C₃ o R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo ciclohexilo;

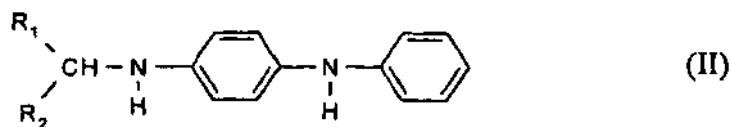
R₃ es CH₂-S(O)_m-R₅,

R₄ y R₅ independientemente entre sí son alquilo C₈-C₁₂, bencilo, fenilo o -R₆-CO₂-R₇,

R₆ es alquilenos C₁-C₃,

R₇ es alquilo C₁-C₄ y

m es 0, 1 o 2 y en la que para m=0 el compuesto de fórmula I se obtiene haciendo reaccionar un compuesto de fórmula II



en la que

R₁ es alquilo C₁-C₁₂,

R₂ es alquilo C₁-C₁₂ o R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo cicloalquilo C₅-C₁₂ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; con formaldehído y un tiol de fórmula III y/o IV



en las que

R₄ y R₅ independientemente entre sí son alquilo C₅-C₁₈ no sustituido o sustituido con ciano; fenilalquilo C₇-C₉, fenilo o naftilo no sustituido o sustituido con halógeno, hidroxilo, ciano o alquilo C₁-C₄; benzotiazolilo o -R₆-CO₂-R₇,

R₆ es alquilenos C₁-C₁₈ y

R₇ es alquilo C₁-C₁₈; en presencia de un disolvente y un ácido mineral; con la condición de que los compuestos de fórmula III y IV, el formaldehído y el ácido mineral se usan en un exceso molar del 102 - 150 % molar, con respecto al compuesto de amina de partida de fórmula II.

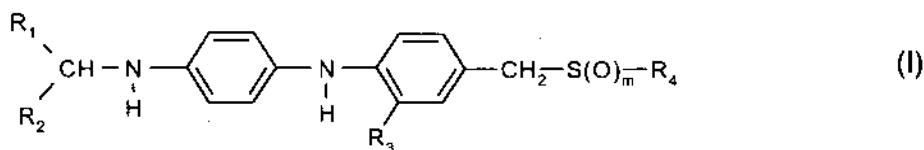
La presente invención proporciona también una composición que comprende

a) un elastómero susceptible de sufrir degradación oxidativa, térmica, dinámica, inducida por la luz y/o inducida por el ozono y

b) como estabilizador, al menos una mezcla nueva de compuestos de fórmula I como se describe de forma esquemática anteriormente.

Los elastómeros preferentes son los mismos que para el procedimiento nuevo. La nueva composición puede comprender, además de los componentes (a) y (b), otros aditivos. Los otros aditivos preferentes son los mismos que para el procedimiento nuevo.

La mayoría de los compuestos de fórmula I son nuevos. Por lo tanto, otro modo de realización de la presente invención es un compuesto de fórmula I



en la que

5 R₁ es alquilo C₁-C₁₂,

R₂ es alquilo C₁-C₁₂ o R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo cicloalquilo C₅-C₁₂ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄;

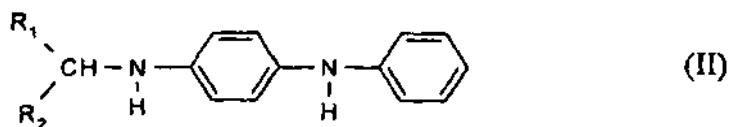
R₃ es hidrógeno o -CH₂-S(O)_m-R₅,

10 R₄ y R₅ independientemente entre sí son alquilo C₅-C₁₈ no sustituido o sustituido con ciano; fenilalquilo C₇-C₉, fenilo o naftilo no sustituido o sustituido con halógeno, hidroxilo, ciano o alquilo C₁-C₄; benzotiazolilo o -R₆-CO₂-R₇,

R₆ es alquilenos C₁-C₁₈,

R₇ es alquilo C₁-C₁₈ y

m es 0, 1 o 2 y en la que para m=0 el compuesto de fórmula I se obtiene haciendo reaccionar un compuesto de fórmula II



15

en la que

R₁ es alquilo C₁-C₁₂,

R₂ es alquilo C₁-C₁₂ o R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo cicloalquilo C₅-C₁₂ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; con formaldehído y un tiol de fórmula III y/o IV

20



en las que

R₄ y R₅ independientemente entre sí son alquilo C₅-C₁₈ no sustituido o sustituido con ciano; fenilalquilo C₇-C₉, fenilo o naftilo no sustituido o sustituido con halógeno, hidroxilo, ciano o alquilo C₁-C₄; benzotiazolilo o -R₆-CO₂-R₇,

25 R₆ es alquilenos C₁-C₁₈ y

R₇ es alquilo C₁-C₁₈; en presencia de un disolvente y un ácido mineral; con la condición de que los compuestos de fórmula III y IV, el formaldehído y el ácido mineral se usan en un exceso molar del 102 - 150 % molar, con respecto al compuesto de amina de partida de fórmula II.

Son de especial interés los compuestos de fórmula I, en la que

30 R₁ es alquilo C₃-C₅,

R₂ es alquilo C₁-C₃ o R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo ciclohexilo;

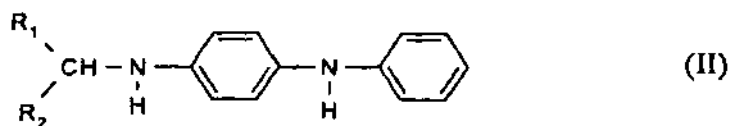
R₃ es hidrógeno o -CH₂-S(O)_m-R₅,

R₄ y R₅ independientemente entre sí son alquilo C₈-C₁₂; bencilo, fenilo o -R₆-CO₂-R₇,

R₆ es alquilenos C₁-C₃,

35 R₇ es alquilo C₁-C₄ y

m es 0, 1 o 2 y en la que para m=0 el compuesto de fórmula I se obtiene haciendo reaccionar un compuesto de fórmula II



en la que

5 R₁ es alquilo C₁-C₁₂,

R₂ es alquilo C₁-C₁₂ o R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo cicloalquilo C₅-C₁₂ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; con formaldehído y un tiol de fórmula III y/o IV



10 en las que

R₄ y R₅ independientemente entre sí son alquilo C₅-C₁₈ no sustituido o sustituido con ciano; fenilalquilo C₇-C₉, fenilo o naftilo no sustituido o sustituido con halógeno, hidroxilo, ciano o alquilo C₁-C₄; benzotiazolilo o -R₆-CO₂-R₇,

R₆ es alquilenos C₁-C₁₈ y

15 R₇ es alquilo C₁-C₁₈; en presencia de un disolvente y un ácido mineral; con la condición de que los compuestos de fórmula III y IV, el formaldehído y el ácido mineral se usan en un exceso molar del 102 - 150 % molar, con respecto al compuesto de amina de partida de fórmula II.

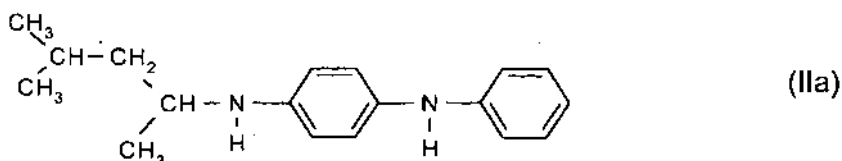
La presente invención proporciona también una composición que comprende

a) un elastómero susceptible de sufrir degradación oxidativa, térmica, dinámica, inducida por la luz y/o inducida por el ozono y

20 b) como estabilizador, al menos un compuesto nuevo de fórmula I como se describe de forma esquemática anteriormente.

Los elastómeros preferentes son los mismos que para el procedimiento nuevo. La nueva composición puede comprender, además de los componentes (a) y (b), otros aditivos. Los otros aditivos preferentes son los mismos que para el procedimiento nuevo.

25 La preparación de los compuestos de fórmula I, m es 0, se puede preparar, por ejemplo, de forma análoga al procedimiento divulgado en el documento U.S. 4.124.565, ejemplo I, que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula IIa

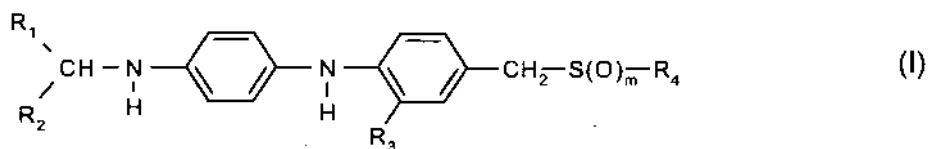


con formalina y un n-dodecanotiol en presencia de etanol y ácido clorhídrico.

30 Los inventores han descubierto que este procedimiento tiene la desventaja de que el rendimiento del producto no es muy alto y que el producto contiene un 32 % (GLC) del material de partida [compuesto de fórmula IIa] y más del 6 % de n-dodecanotiol sin reaccionar (GLC) [véase también el ejemplo 6b en la parte experimental de la presente solicitud].

35 Sorprendentemente, los inventores han descubierto que el rendimiento de los compuestos de fórmula I, cuando m es 0, se puede mejorar de forma drástica usando otra proporción molar de los compuestos de partida y/o usando otro disolvente, a saber, un disolvente aprótico polar tal como 1,4-dioxano, y/o usando otro ácido tal como, p. ej., ácido sulfúrico en lugar de ácido clorhídrico.

Por lo tanto, la presente invención se refiere también a un procedimiento mejorado para la preparación de los compuestos de fórmula I



en la que

R₁ es alquilo C₁-C₁₂,

5 R₂ es alquilo C₁-C₁₂ o R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo cicloalquilo C₅-C₁₂ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄;

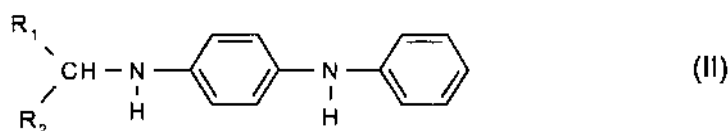
R₃ es hidrógeno o -CH₂-S(O)_m-R₅,

R₄ y R₅ independientemente entre sí son alquilo C₅-C₁₈ no sustituido o sustituido con ciano; fenilalquilo C₇-C₉, fenilo o naftilo no sustituido o sustituido con halógeno, hidroxilo, ciano o alquilo C₁-C₄; benzotiazolilo o -R₆-CO₂-R₇,

R₆ es alquilenos C₁-C₁₈,

10 R₇ es alquilo C₁-C₁₈ y

m es 0; que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula II



en la que

R₁ es alquilo C₁-C₁₂,

15 R₂ es alquilo C₁-C₁₂ o R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo cicloalquilo C₅-C₁₂ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; con formaldehído y un tiol de fórmula III y/o IV



en las que

20 R₄ y R₅ independientemente entre sí son alquilo C₅-C₁₈ no sustituido o sustituido con ciano; fenilalquilo C₇-C₉, fenilo o naftilo no sustituido o sustituido con halógeno, hidroxilo, ciano o alquilo C₁-C₄; benzotiazolilo o -R₆-CO₂-R₇,

R₆ es alquilenos C₁-C₁₈ y

25 R₇ es alquilo C₁-C₁₈; en presencia de un disolvente y un ácido mineral; con la condición de que los compuestos de fórmula III y IV, el formaldehído y el ácido mineral se usan en un exceso molar del 102 - 150 % molar, con respecto al compuesto de amina de partida de fórmula II.

Los compuestos de fórmula I preferentes, cuando m es 0, en el procedimiento mejorado para su preparación son los mismos que se describen de forma esquemática anteriormente para el procedimiento para evitar la decoloración por contacto de sustratos que entran en contacto con elastómeros y estabilizar elastómeros para evitar la degradación oxidativa, térmica, dinámica, inducida por la luz y/o inducida por el ozono.

30 Son disolventes preferentes, por ejemplo, los alcoholes, p. ej., etanol; o los éteres cíclicos, por ejemplo, tetrahydrofurano o dioxano. Es de especial interés el 1,4-dioxano.

En función de las cantidades molares de formaldehído y compuestos de fórmula III y/o IV usados, la reacción de sustitución electrófila puede dar lugar a una mezcla de compuestos de fórmula I posiblemente isómeros, tales como sólo p-sustituidos, o- y p-sustituidos y cantidades menores de otros isómeros.

35 Son ácidos minerales de interés, por ejemplo, el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico o el ácido fosfórico. Es de especial interés el ácido clorhídrico o el ácido sulfúrico, especialmente el ácido sulfúrico.

Preferentemente, el ácido mineral se usa en una concentración del 20 - 50 %, especialmente del 20 - 30%, por ejemplo, del 30 %.

Preferentemente, el tiol de fórmula III y IV, el formaldehído y el ácido mineral se usan en un exceso molar del 102 - 150 % molar, especialmente del 110 - 125 % molar, por ejemplo, del 115 % molar, con respecto al compuesto de amina de partida de fórmula II.

5 Preferentemente, la reacción se lleva a cabo a temperaturas de desde 20 hasta 120 °C, especialmente desde 20 hasta temperatura de reflujo. De forma conveniente, la mezcla de reacción se somete a reflujo durante de 2 a 6 horas o simplemente durante la noche.

Preferentemente, la mezcla isómera de los compuestos de fórmula I en los que m es 0 preparados de acuerdo con el procedimiento mejorado no se separa en los isómeros puros.

10 Por lo tanto, la presente invención se refiere también a productos que se pueden obtener por el nuevo procedimiento mejorado anterior para la preparación de los compuestos de fórmula I en los que m es 0.

Los compuestos de fórmula I en los que m es 1 (sulfóxidos) o m es 2 (sulfonas) se pueden obtener por procedimientos conocidos, por ejemplo, a partir de los compuestos de fórmula I en los que m es 0 (tioéteres), por oxidación. Un ejemplo de un oxidante adecuado y específicamente preferente es el peróxido de hidrógeno.

15 La oxidación de los tioéteres con un oxidante, tal como el peróxido de hidrógeno, también puede dar compuestos de sulfinilo que, en el caso en el que R₃ es -CH₂-S-R₅, y R₅ como el significado divulgado anteriormente, se han oxidado únicamente en un azufre. Son posibles todas las permutaciones concebibles. Del mismo modo, estas mezclas son adecuadas como buenos estabilizadores para elastómeros, para evitar su degradación oxidativa, térmica, dinámica o inducida por la luz y/o el ozono, y/o como estabilizadores para evitar la decoloración por contacto de sustratos que entran en contacto con elastómeros.

20 Los compuestos de las fórmulas II, III y IV se conocen de la literatura y, en algunos casos, están disponibles comercialmente.

Otro modo de realización de la presente invención es el uso de los compuestos de fórmula I como estabilizadores para elastómeros para evitar la decoloración por contacto de sustratos que entran en contacto con elastómeros y como estabilizadores para elastómeros para evitar la degradación oxidativa, térmica, dinámica, inducida por la luz y/o inducida por el ozono.

25 Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar adicionalmente la invención. Los datos en partes o porcentajes son basados en peso. Los compuestos de fórmula I preparados se resumen en la tabla 1 - 6.

Tabla 1: Sulfuros

Compuesto	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	m
101	CH ₃	CH ₃	H	C ₈ H ₁₇	0
102	CH ₃	CH ₃	H	n-C ₁₂ H ₂₅	0
103	CH ₃	CH ₃	H	terc-C ₁₂ H ₂₅	0
104	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	0
105	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	C ₈ H ₁₇	0
106	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	n-C ₁₂ H ₂₅	0
107	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	terc-C ₉ H ₁₉	0
108	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	terc-C ₁₂ H ₁₉	0
109	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	CH ₂ CO ₂ CH ₃	0
110	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	CH ₂ -fenilo	0
111	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	fenilo	0
112	n-C ₆ H ₁₃	CH ₃	H	n-C ₁₂ H ₂₅	0
113	ciclohexilo		H	n-C ₁₂ H ₂₅	0
114	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	0
115	CH ₃	CH ₃	H	terc-C ₉ H ₁₉	0
116	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ -fenilo	0
117	CH ₃	CH ₃	H	terc-C ₈ H ₁₇	0

Tabla 2: Sulfóxidos

Compuesto	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	m
201	CH ₃	CH ₃	H	C ₈ H ₁₇	1
202	CH ₃	CH ₃	H	n-C ₁₂ H ₂₅	1
203	CH ₃	CH ₃	H	terc-C ₁₂ H ₂₅	1
204	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	1
205	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	C ₈ H ₁₇	1
206	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	n-C ₁₂ H ₂₅	1
207	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	terc-C ₉ H ₁₉	1
208	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	terc-C ₁₂ H ₁₉	1
209	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	CH ₂ CO ₂ CH ₃	1
210	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	CH ₂ -fenilo	1
211	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	fenilo	1
212	n-C ₆ H ₁₃	CH ₃	H	n-C ₁₂ H ₂₅	1
213	ciclohexilo		H	n-C ₁₂ H ₂₅	1
214	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	1
215	CH ₃	CH ₃	H	terc-C ₉ H ₁₉	1
216	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ -fenilo	1
217	CH ₃	CH ₃	H	terc-C ₈ H ₁₇	1

Tabla 3: Bis-sulfuros

Compuesto	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄ y R ₅	m
301	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	C ₈ H ₁₇	0
302	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	n-C ₁₂ H ₂₅	0
303	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	terc-C ₁₂ H ₂₅	0
304	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	0
305	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	C ₈ H ₁₇	0
306	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	n-C ₁₂ H ₂₅	0
307	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	terc-C ₉ H ₁₉	0
308	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	terc-C ₁₂ H ₁₉	0
309	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	CH ₂ CO ₂ CH ₃	0
310	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	CH ₂ -fenilo	0
311	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	fenilo	0
312	n-C ₆ H ₁₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	n-C ₁₂ H ₂₅	0
313	ciclohexilo		-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	n-C ₁₂ H ₂₅	0
314	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	0
315	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	terc-C ₉ H ₁₉	0
316	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	CH ₂ -fenilo	0
317	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	terc-C ₈ H ₁₇	0

5

Tabla 4: Bis-sulfóxidos

Compuesto	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄ y R ₅	m
401	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	C ₈ H ₁₇	1
402	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	n-C ₁₂ H ₂₅	1
403	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	terc-C ₁₂ H ₂₅	1
404	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	1
405	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	C ₈ H ₁₇	1
406	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	n-C ₁₂ H ₂₅	1
407	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	terc-C ₉ H ₁₉	1
408	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	terc-C ₁₂ H ₁₉	1

(continuación)

Compuesto	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄ y R ₅	m
409	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	CH ₂ CO ₂ CH ₃	1
410	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	CH ₂ -fenilo	1
411	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	fenilo	1
412	n-C ₆ H ₁₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	n-C ₁₂ H ₂₅	1
413	ciclohexilo		-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	n-C ₁₂ H ₂₅	1
414	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	1
415	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	terc-C ₉ H ₁₉	1
416	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	CH ₂ -fenilo	1
417	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	terc-C ₈ H ₁₇	1

Tabla 5: Sulfonas

Compuesto	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	m
501	CH ₃	CH ₃	H	C ₈ H ₁₇	2
502	CH ₃	CH ₃	H	n-C ₁₂ H ₂₅	2
503	CH ₃	CH ₃	H	terc-C ₁₂ H ₂₅	2
504	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	2
505	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	C ₈ H ₁₇	2
506	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	n-C ₁₂ H ₂₅	2
507	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	terc-C ₉ H ₁₉	2
508	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	terc-C ₁₂ H ₁₉	2
509	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	CH ₂ CO ₂ CH ₃	2
510	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	CH ₂ -fenilo	2
511	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	fenilo	2
512	n-C ₆ H ₁₃	CH ₃	H	n-C ₁₂ H ₂₅	2
513	ciclohexilo		H	n-C ₁₂ H ₂₅	2
514	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	2
515	CH ₃	CH ₃	H	terc-C ₉ H ₁₉	2
516	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ -fenilo	2
517	CH ₃	CH ₃	H	terc-C ₈ H ₁₇	2

Tabla 6: Bis-sulfonas

Compuesto	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄ y R ₅	m
601	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	C ₈ H ₁₇	2
602	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	n-C ₁₂ H ₂₅	2
603	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	terc-C ₁₂ H ₂₅	2
604	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	2
605	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	C ₈ H ₁₇	2
606	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	n-C ₁₂ H ₂₅	2
607	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	terc-C ₉ H ₁₉	2
608	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	terc-C ₁₂ H ₁₉	2
609	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	CH ₂ CO ₂ CH ₃	2
610	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	CH ₂ -fenilo	2
611	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	fenilo	2
612	n-C ₆ H ₁₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	n-C ₁₂ H ₂₅	2
613	ciclohexilo		-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	n-C ₁₂ H ₂₅	2
614	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	2
615	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	terc-C ₉ H ₁₉	2
616	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	CH ₂ -fenilo	2
617	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -S(O) _m -R ₅	terc-C ₈ H ₁₇	2

Ejemplo 1: Preparación del compuesto 101 (tabla 1).

Se mezclan 18,08 g (80 mmol) de N-isopropil-4-fenilaminoanilina, 13,5 g (92 mmol) de octanotiol, 6,9 ml (92 mmol) de formaldehído (al 36,5 %), 40 ml de metanol y 15,2 g (184 mmol) de HCl concentrado y se calientan a reflujo durante 3 horas. Después de enfriarla, se lleva la mezcla de reacción hasta un pH de 9 con solución de hidróxido de sodio al 10 %. Se extrae la mezcla de reacción con acetato de etilo. Se separan las fases orgánicas, se lavan con agua, se combinan, se secan sobre sulfato de sodio y se evaporan para proporcionar 30,3 g (98 %) del compuesto 101 como un aceite oscuro. El producto en bruto se puede purificar adicionalmente por cromatografía ultrarrápida sobre sílice usando una mezcla de acetato de etilo y hexano como eluyente. Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C concuerdan con el compuesto 101. EM(CI): 385(MH⁺).

Ejemplo 2: Preparación del compuesto 102 (tabla 1).

Se disuelven 22,63 g (100 mmol) de N-isopropil-4-fenilaminoanilina en 50 ml de 1,4-dioxano. Después, se añade una mezcla de 11,3 g (115 mmol) de ácido sulfúrico concentrado y 26,3 ml de agua destilada. Por medio de un embudo de decantación, se añaden 23,3 g (115 mmol) de dodecanotiol, 8,6 ml (115 mmol) de formaldehído (al 36,5 %) y se calienta la mezcla a reflujo durante 6 horas a 88 °C. Después de enfriarla, se lleva la mezcla de reacción hasta un pH de 9 con solución de hidróxido de sodio al 10 %. Se extrae la mezcla de reacción con acetato de etilo. Se separan las fases orgánicas, se lavan con agua, se combinan, se secan sobre sulfato de sodio y se evaporan para proporcionar 30,5 g (69 %) del compuesto 102 como un aceite oscuro. EM(CI): 441 (MH⁺).

Ejemplo 3: Preparación del compuesto 103 (tabla 1).

De forma análoga al ejemplo 1, se mezcla una mezcla de 30,8 g (136 mmol) de N-isopropil-4-fenilaminoanilina, 28,4 g (136 mmol) de terc-dodecanotiol, 11,2 g de formaldehído (al 36,5 %), 100 ml de etanol y 27,2 g (272 mmol) de HCl concentrado y se agita durante 2 horas a 25 °C y después se calienta a reflujo durante 3 horas. El tratamiento estándar descrito de forma esquemática en el ejemplo 1 proporciona 41,1 g (69 %) de compuesto 103 como un líquido marrón. Las propiedades espectroscópicas concuerdan con el compuesto 103.

Ejemplo 4: Preparación del compuesto 104 (tabla 1).

Se mezclan 20,5g (90 mmol) de N-isopropil-4-fenilaminoanilina, 10,8 g (90 mmol) de tioglicolato de etilo, 7,44 g de formaldehído (al 36,5 %), 80 ml de etanol y 18,1 g (180 mmol) de HCl concentrado y se agitan durante 2 horas a 25 °C y después se calientan a reflujo durante 3 horas. El tratamiento estándar descrito de forma esquemática en el ejemplo 1 proporciona, después de la filtración a través de sílice 40 g (100 %) de compuesto 104 como un líquido marrón. EM(CI): 359 (MH⁺).

Ejemplo 5: Preparación del compuesto 105 (tabla 1).

a) Procedimiento de HCl/etanol.

A una mezcla de 27,0 g (184 mmol) de octanotiol, 13,8 ml (184 mmol) de formaldehído (al 36,5 %) y 30 ml de etanol, se le añade una mezcla de 43,0 g (160 mmol) de N-(4-metil-2-pentil)-4-fenil-aminoanilina, 50 ml de etanol y 22,8 g (276 mmol) de HCl concentrado a 25 °C. Se agita la mezcla de reacción durante 2 horas a 25 °C y después se calienta a reflujo durante 22 horas. El tratamiento estándar descrito de forma esquemática en el ejemplo 1 proporciona 67,5 g (99 %) de compuesto 105 como un aceite oscuro. EM(CI): 427(MH⁺).

b) Procedimiento de ácido sulfúrico/dioxano.

A una mezcla de 21,5 g (80 mmol) de N-(4-metil-2-pentil)-4-fenil-aminoanilina, 40 ml de 1,4-dioxano, 9,0 g (92 mmol) de ácido sulfúrico concentrado y 21 ml de agua destilada, se le añade una mezcla de 13,5 g (92 mmol) de octanotiol y 6,9 ml (92 mmol) de formaldehído (al 36,5 %) y después se calienta la mezcla de reacción a reflujo durante 3 horas. El tratamiento estándar descrito de forma esquemática en el ejemplo 1 proporciona 34,0 g (100 %) de compuesto 105 como un aceite oscuro. Sus propiedades espectroscópicas concuerdan con el compuesto 105.

Ejemplo 6: Preparación del compuesto 106 (tabla 1).

a) Procedimiento de HCl/etanol [115 % molar de n-dodecanotiol, 115 % molar de formaldehído, 100 % molar de N-(4-metil-2-pentil)-4-fenilaminoanilina].

A una mezcla de 9,3 g (46 mmol) de dodecanotiol, 3,5 ml (46 mmol) de formaldehído (al 36,5 %) y 12 ml de etanol, se le añade una mezcla de 10,7 g (40 mmol) de N-(4-metil-2-pentil)-4-fenil-aminoanilina, 8 ml de etanol y 6,7 g (80 mmol) de HCl concentrado a 25 °C. Se agita la mezcla de reacción durante 2 horas a 25 °C y después se calienta a reflujo durante 22 horas. El tratamiento estándar descrito de forma esquemática en el ejemplo 1 proporciona 20 g (~100 %) de compuesto 106 como un aceite oscuro. EM(CI): 483(MH⁺). Pureza de acuerdo con la GLC: 48 %.

b) Procedimiento de HCl/etanol de acuerdo con el documento U.S. 4.124.565 (ejemplo I, compuesto 7) [cantidades equimolares de los componentes].

El seguimiento de forma exacta del procedimiento del ejemplo I del documento U.S. 4.124.565 con las cantidades y las condiciones de reacción indicadas da lugar a 97,7 g (~100 %) de compuesto 106 como un aceite oscuro con un ensayo de únicamente el 29 % (GLC). La materia prima contiene el 32 % (GLC) del material de partida [N-(4-metil-2-pentil)-fenilaminoanilina] y más del 6 % de n-dodecanotiol sin reaccionar (GLC).

5 c) Procedimiento de ácido sulfúrico/dioxano.

A una mezcla de 21,5 g (80 mmol) de N-(4-metil-2-pentil)-4-fenil-aminoanilina, 40 ml de 1,4-dioxano, 9,0 g (92 mmol) de ácido sulfúrico concentrado y 21 ml de agua destilada, se le añade una mezcla de 18,6 g (92 mmol) de n-dodecanotiol y 6,9 ml (92 mmol) de formaldehído (al 36,5 %) a 25 °C. Después se calienta la mezcla de reacción a reflujo durante 3 horas. El tratamiento estándar descrito de forma esquemática en el ejemplo 1 proporciona 40 g (~100 %) de compuesto 106 como un aceite oscuro. Las propiedades espectroscópicas concuerdan con el compuesto 106. Pureza de acuerdo con la GLC: 85 %.

d) Procedimiento de ácido sulfúrico/dioxano.

A 1342 g (5 mol) de N-(4-metil-2-pentil)-4-fenilaminoanilina en 2,5 l de 1,4-dioxano se les añaden a 38 °C 1880 g (5,75 mol) de ácido sulfúrico al 30 %. A esta solución se le añade una mezcla de 480 g (5,75 mol) de solución de formaldehído al 36 % y 1164 g (5,75 mol) de n-dodecanotiol a 43 °C. Se calienta la mezcla de reacción hasta 93 °C a reflujo durante 4 horas. Después, se añaden 2267 g de NaOH acuoso al 30 % a 88 °C. Se separan las dos fases y se diluye la fase orgánica con 2 l de tolueno. Después de lavarla con porciones de 2 l de agua, se filtra la fase orgánica y se retira el disolvente por destilación. El secado a 90 °C/9,8 Pa (0,1 mbar) da 2427 g (100 %) de compuesto 106 como un aceite oscuro. Pureza: 91,2 % (GLC, porcentaje de área); menos del 1 % de compuesto de partida [N-(4-metil-2-pentil)-fenilamino-anilina].

e) Procedimiento de ácido sulfúrico/etanol.

A una mezcla de 21,5 g (80 mmol) de N-(4-metil-2-pentil)-4-fenil-aminoanilina, 40 ml de etanol, 11,8 g (120 mmol) de ácido sulfúrico concentrado y 27,5 ml de agua destilada, se le añade una mezcla de 18,6 g (92 mmol) de n-dodecanotiol y 6,9 ml (92 mmol) de formaldehído (al 36,5 %) a 25 °C. Después se calienta la mezcla de reacción a reflujo durante 4 horas. El tratamiento estándar descrito de forma esquemática en el ejemplo 1 proporciona 39,5 g (~100 %) de compuesto 106 como un aceite oscuro. Sus propiedades espectroscópicas concuerdan con el compuesto. Pureza de acuerdo con la GLC: 83 %.

f) Procedimiento de HCl/dioxano.

A una mezcla de 21,5 g (80 mmol) de N-(4-metil-2-pentil)-4-fenil-aminoanilina, 40 ml de 1,4-dioxano, 7,67 ml (92 mmol) de HCl concentrado, se le añade una mezcla de 18,6 g (92 mmol) de n-dodecanotiol y 6,9 ml (92 mmol) de formaldehído (al 36,5 %) a 25 °C. Después se calienta la mezcla de reacción a reflujo durante 5 horas. El tratamiento estándar descrito de forma esquemática en el ejemplo 1 proporciona 39,9 g (~100 %) de compuesto 106 como un aceite oscuro. Sus propiedades espectroscópicas concuerdan con el compuesto 106. Pureza de acuerdo con la GLC: 77 %.

35 **Ejemplo 7: Preparación del compuesto 107 (tabla 1).**

A una mezcla de 43,0 g (160 mmol) de N-(4-metil-2-pentil)-4-fenilaminoanilina, 80 ml de 1,4-dioxano, 18,0 g (184 mmol) de ácido sulfúrico concentrado y 42 ml de agua destilada, se le añade una mezcla de 29,5 g (184 mmol) de terc-nonilmercaptano y 13,8 ml (184 mmol) de formaldehído (al 36,5 %) a 25 °C. Se calienta la mezcla de reacción a reflujo durante 6 horas. El tratamiento estándar descrito de forma esquemática en el ejemplo 1 proporciona 61,9 g (88 %) de compuesto 107 como un aceite oscuro. EM(Cl): 441 (MH⁺).

Ejemplo 8: Preparación del compuesto 108 (tabla 1).

A una mezcla de 43,0 g (160 mmol) de N-(4-metil-2-pentil)-4-fenil-aminoanilina, 80 ml de 1,4-dioxano, 9,0 g (92 mmol) de ácido sulfúrico concentrado y 21 ml de agua destilada, se le añade una mezcla de 18,6 g (92 mmol) de terc-dodecilmercaptano y 6,9 ml (92 mmol) de formaldehído (al 36,5 %) a 25 °C. Se agita la mezcla de reacción durante 2 horas a 25 °C y después se calienta a reflujo durante 22 horas. El tratamiento estándar descrito de forma esquemática en el ejemplo 1 proporciona 40 g (~100 %) de compuesto 108 como un aceite oscuro. EM(Cl): 483 (MH⁺).

Ejemplo 9: Preparación del compuesto 109 (tabla 1).

A una mezcla de 19,5 g (184 mmol) de tioglicolato de metilo y 13,8 ml (184 mmol) de formaldehído (al 36,5%), se le añade una mezcla de 42,9 g (160 mmol) de N-(4-metil-2-pentil)-4-fenil-aminoanilina, 80 ml de metanol y 26,6 g (320 mmol) de HCl concentrado a 25 °C. Se agita la mezcla de reacción durante 2 horas a 25 °C y después se calienta a reflujo durante 22 horas. El tratamiento estándar descrito de forma esquemática en el ejemplo 1 proporciona 79,7 g (>100 %) de compuesto 109 como un aceite oscuro viscoso. EM(Cl): 387 (MH⁺).

Ejemplo 10: Preparación del compuesto 110 (tabla 1).

5 A una mezcla de 26,9 g (100 mmol) de N-(4-metil-2-pentil)-4-fenilaminoanilina, 40 ml de 1,4-dioxano, 9,8 g (100 mmol) de ácido sulfúrico concentrado y 21 ml de agua destilada, se le añade una mezcla de 12,4 g (100 mmol) de bencilmercaptano y 8,0 ml (100 mmol) de formaldehído (al 36,5 %) a 25 °C. Se calienta la mezcla de reacción a reflujo durante 16 horas a 88 °C. El tratamiento estándar descrito de forma esquemática en el ejemplo 1 proporciona 37,4 g (92 %) de compuesto 110 como un aceite oscuro. EM(CI): 405 (MH⁺).

Ejemplo 11: Preparación del compuesto 111 (tabla 1).

10 A una mezcla de 26,9 g (100 mmol) de N-(4-metil-2-pentil)-4-fenilaminoanilina, 40 ml de 1,4-dioxano, 9,8 g (100 mmol) de ácido sulfúrico concentrado y 21 ml de agua destilada, se le añade una mezcla de 11,0 g (100 mmol) de tiofenol y 8,0 ml (100 mmol) de formaldehído (al 36,5 %) a 25 °C. Se calienta la mezcla de reacción a reflujo durante 6 horas a 88 °C. El tratamiento estándar descrito de forma esquemática en el ejemplo 1 proporciona 37,4 g (92 %) de compuesto 111 como un aceite viscoso. El compuesto 111 purificado cristaliza. Punto de fusión 51-53 °C. EM(CI): 391 (MH⁺).

Ejemplo 12: Preparación del compuesto 112 (tabla 1).

15 A una mezcla de 29,7 g (100 mmol) de N-(2-octil)-4-fenilaminoanilina, 50 ml de 1,4-dioxano, 11,3 g (115 mmol) de ácido sulfúrico concentrado y 26,3 g de agua destilada, se le añade una mezcla de 23,3 g (115 mmol) de n-dodecanotiol y 8,6 ml (115 mmol) de formaldehído (al 36,5 %) a 25 °C. Se agita la mezcla de reacción durante 2 horas a 25 °C y después se calienta a reflujo durante 22 horas a 88 °C. El tratamiento estándar descrito de forma esquemática en el ejemplo 1 proporciona 51 g (100 %) de compuesto 112 como un aceite oscuro. EM(CI): 511 (MH⁺).

Ejemplo 13: Preparación del compuesto 113 (tabla 1).

25 A una mezcla de 26,5 g (100 mmol) de N-ciclohexil-4-fenilaminoanilina, 50 ml de 1,4-dioxano, 11,3 g (115 mmol) de ácido sulfúrico concentrado y 26,3 g de agua destilada, se le añade una mezcla de 23,3 g (115 mmol) de n-dodecanotiol y 8,6 ml (115 mmol) de formaldehído (al 36,5 %) a 25 °C. Se agita la mezcla de reacción durante 2 horas a 25 °C y después se calienta a reflujo durante 22 horas a 88 °C. El tratamiento estándar descrito de forma esquemática en el ejemplo 1 proporciona 46,3 g (97 %) de compuesto 113 como un aceite oscuro. EM(CI): 481 (MH⁺).

30 De forma análoga al ejemplo 13, a partir de los materiales de partida correspondientes, se preparan los compuestos 114 [N-(4-metil-2-pentil)-4-fenilaminoanilina y tioglicolato de etilo en lugar de N-ciclohexil-4-fenilaminoanilina y n-dodecanotiol], 115 [N-isopropil-4-fenilaminoanilina y terc-nonilmercaptano en lugar de N-ciclohexil-4-fenilaminoanilina y n-dodecanotiol], 116 [N-isopropil-4-fenilaminoanilina y bencilmercaptano en lugar de N-ciclohexil-4-fenilaminoanilina y n-dodecanotiol]; y 117 [N-isopropil-4-fenilaminoanilina y terc-octilmercaptano en lugar de N-ciclohexil-4-fenilaminoanilina y n-dodecanotiol].

Ejemplo 14: Preparación del compuesto 201 (tabla 2).

35 A una mezcla de 6,03 g (19 mmol) de aducto de H₂O₂-urea (H₂O₂ al 30 %) y 65 ml de etanol, se le añade una solución de 9,2 g (24 mmol) de sulfuro [compuesto 101 preparado de acuerdo con el ejemplo 1] en 25 ml de etanol a 40 °C. Se agita la mezcla de reacción durante 4 horas a 40 °C. Se evapora el disolvente y se separa la urea formada por adición de cloruro de metileno y filtración. La evaporación del disolvente del filtrado y la cromatografía sobre sílice con acetato de etilo/hexano 1:1 proporcionan 8,8 g (92 %) de compuesto 201 como un sólido amarillo, p.f. 104 °C. EM(CI): 373 (MH⁺).

Ejemplo 15: Preparación del compuesto 203 (tabla 2).

45 A una mezcla de 5,4 g (17 mmol) de aducto de H₂O₂-urea (H₂O₂ al 30 %) y 60 ml de etanol, se le añade una solución de 9,2 g (22 mmol) de sulfuro [compuesto 103 preparado de acuerdo con el ejemplo 3] en 30 ml de etanol. Se agita la mezcla de reacción durante 4 horas a 40 °C. El tratamiento descrito en el ejemplo 14 y la cromatografía sobre sílice con acetato de etilo/hexano 1:1 da 7,4 g (92 %) de compuesto 203 como una resina marrón.

Ejemplo 16: Preparación del compuesto 204 (tabla 2).

50 A una mezcla de 4,1 g (13 mmol) de aducto de H₂O₂-urea (H₂O₂ al 30 %) y 45 ml de etanol, se le añade una solución de 5,8 g (16 mmol) de sulfuro [compuesto 104 preparado de acuerdo con el ejemplo 4] en 25 ml de etanol. Se agita la mezcla de reacción durante 4 horas a 40 °C. Se evapora el disolvente y se separa la urea por adición de cloruro de metileno y filtración. La evaporación del disolvente del filtrado y la cromatografía sobre sílice con acetato de etilo/hexano 3:1 proporcionan 4,2 g (69 %) de compuesto 204 como una resina amarilla-marrón.

Ejemplo 17: Preparación del compuesto 205 (tabla 2).

- 5 A una mezcla de 9,2 g (29 mmol) de aducto de H_2O_2 -urea (H_2O_2 al 30 %) y 70 ml de etanol, se le añade una solución de 12,5 g (29 mmol) de sulfuro [compuesto 105 preparado de acuerdo con el ejemplo 5] en 25 ml de etanol. Se agita la mezcla de reacción durante 4 horas a 40 °C. La adición de 50 ml de agua destilada, la evaporación del etanol, la adición del acetato de etilo y el lavado con solución de piro-sulfito de sodio y agua destilada y el tratamiento estándar de las fases orgánicas como se describe de forma esquemática en el ejemplo 1 proporcionan 11,6 g (89 %) de compuesto 205 como una resina marrón. La purificación por cromatografía ultrarrápida sobre sílice con acetato de etilo/hexano 1:1 da 8,5 g de una resina blanquecina. EM(CI): 443 (MH^+).

Ejemplo 18: Preparación del compuesto 206 (tabla 2).

- 10 a) A una mezcla de 10,1 g (32 mmol) de aducto de H_2O_2 -urea (H_2O_2 al 30 %) y 70 ml de etanol, se le añade una solución de 12,5 g (29 mmol) de sulfuro [compuesto 106 preparado de acuerdo con el ejemplo 6] en 25 ml de etanol. Se agita la mezcla de reacción durante 4 horas a 40 °C. La adición de 50 ml de agua destilada, la evaporación del etanol, la adición del acetato de etilo y el lavado con solución de piro-sulfito de sodio y agua destilada y el tratamiento estándar de las fases orgánicas como se describe de forma esquemática en el ejemplo 1 proporcionan 13,9 g (87 %) de compuesto 206 como una resina marrón. EM(CI): 498 (M^+).
- 15 b) Se mezclan 30,0 g (62 mmol) de sulfuro [compuesto 106 preparado de acuerdo con el ejemplo 6], 31 ml de acetona y 12,1 g (124 mmol) de H_2O_2 acuoso (H_2O_2 al 35 %) a 25 °C. Se calienta la mezcla de reacción durante 6 horas a 45 °C. Después, se añaden 100 ml de agua destilada y 150 ml de acetato de etilo. Se separa la fase orgánica, se lava con agua y solución de piro-sulfito de sodio, se seca sobre sulfato de sodio y se evapora para proporcionar 31,1 g (100 %) de compuesto 206 como una resina marrón. EM(CI): 498 (M^+).
- 20 c) Se mezclan 30,0 g (62 mmol) de sulfuro [compuesto 106 preparado de acuerdo con el ejemplo 6], 31 ml de 2-butanona y 12,1 g (124 mmol) de H_2O_2 acuoso (H_2O_2 al 35 %) a 25 °C. Se calienta la mezcla de reacción durante 4 horas a 45 °C. Después, se añaden 100 ml de agua destilada y 150 ml de acetato de etilo. Se separa la fase orgánica, se lava con agua y solución de piro-sulfito de sodio, se seca sobre sulfato de sodio y se evapora para proporcionar 31,1 g (100 %) de compuesto 206 como un sólido negro. EM(CI): 498 (M^+). Se puede purificar el
- 25 producto adicionalmente por cromatografía en columna sobre SiO_2 (eluyente hexano/acetato de etilo 1:1). El polvo marrón resultante tiene un punto de fusión de 94 °C.

Ejemplo 19: Preparación del compuesto 208 (tabla 2).

- 30 A una mezcla de 7,3 g (23 mmol) de aducto de H_2O_2 -urea (H_2O_2 al 30 %) y 70 ml de etanol, se le añade una solución de 12,5 g (29 mmol) de sulfuro [compuesto 108 preparado de acuerdo con el ejemplo 8] y se agita la mezcla durante 4 horas a 40 °C. La adición de 50 ml de agua destilada, la evaporación del etanol, la adición de acetato de etilo y el lavado con solución de piro-sulfito de sodio y agua destilada y el tratamiento de las fases orgánicas como se describe de forma esquemática en el ejemplo 1, proporcionan 11,6 g (89 %) de compuesto 208 como una resina marrón. La purificación por cromatografía ultrarrápida sobre sílice con acetato de etilo/hexano 1:1 da 8,5 g de una resina blanquecina. EM(CI): 499 (MH^+).
- 35 De forma análoga al ejemplo 19 se preparan los 202, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216 y 217 a partir de los sulfuros correspondientes (compuestos 102, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116 y 117).

Ejemplo 20: Preparación del compuesto 301 (tabla 3).

- 40 Se mezclan 18,08 g (80 mmol) de N-isopropil-4-fenilaminoanilina, 27,0 g (184 mmol) de n-octanol, 13,88 ml (184 mmol) de formaldehído (al 36,5 %), 40 ml de etanol y 15,2 g (184 mmol) de HCl concentrado y después se agitan durante 3 horas a 15 °C. A continuación, se calienta la mezcla de reacción a reflujo durante 4 horas. Después de enfriarla, se lleva la mezcla de reacción hasta pH de 9 con solución de hidróxido de sodio al 10 %. La extracción con acetato de etilo y el tratamiento estándar descrito de forma esquemática en el ejemplo 1 proporcionan 43,9 g (98 %) de compuesto 301 como un aceite oscuro. El producto en bruto se purifica adicionalmente por cromatografía ultrarrápida sobre sílice usando una mezcla de acetato de etilo y hexano como eluyente para dar 7 g (16 %) de
- 45 compuesto 301 como un aceite marrón. Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C y el análisis elemental concuerdan bien con el compuesto 301. EM(CI): 543 (MH^+).

De forma análoga al ejemplo 20, se pueden preparar los compuestos 302 - 317 a partir de las aminas y tioles correspondientes como se divulga en la preparación de los compuestos 102 - 117.

Ejemplo 21: Preparación de una mezcla de los compuestos 106 (tabla 1) y 306 (tabla 3).

- 50 A una mezcla de 21,5 g (80 mmol) de N-(4-metil-2-pentil)-4-fenilaminoanilina, 40 ml de 1,4-dioxano, 9,0 g (92 mmol) de ácido sulfúrico concentrado y 21 ml de agua destilada, se le añade una mezcla de 18,6 g (92 mmol) de n-dodecanol y 6,9 ml (92 mmol) de formaldehído (al 36,5 %) a 25 °C. Después se calienta la mezcla de reacción a reflujo durante 2 horas. Después de enfriarla, se le añade una mezcla de 8,1 g (40 mmol) de n-dodecanol y 3,0 ml (40 mmol) de formaldehído (al 36 %) a 25 °C. Se calienta de nuevo la mezcla de reacción a reflujo durante 3 horas.
- 55 Después de enfriarla, se lleva la mezcla de reacción hasta pH de 9 con solución de hidróxido de sodio al 10 %. La extracción hexano y el tratamiento estándar de las fases orgánicas descrito de forma esquemática en el ejemplo 1

proporcionan, después del aislamiento, 45,3 g de un aceite oscuro. El análisis por HPLC y GLC muestra la composición siguiente: 75,7 % de compuesto 106 y 15,0 % de compuesto 306 (HPLC); la cantidad de amina de partida [N-(4-metil-2-pentil)-4-fenilaminoanilina] es de menos del 0,1 % (GLC).

Ejemplo 22: Estabilización del vulcanizado negro.

- 5 Se procesan 40,0 partes en peso de Buna CB 10 (RTM) [polibutadieno, BAYER] en rodillos de mezclado a 60 °C con 60,0 partes en peso de caucho natural y 55,0 partes en peso de negro de carbón (N 330), 6,0 partes en peso de Ingralen 450 (RTM) [aceite diluyente], 5,0 partes en peso de óxido de cinc [activador de la vulcanización], 2,0 partes en peso de ácido esteárico [activador de la vulcanización], 0,2 partes en peso de IRGANOX 1520 (RTM) [estabilizador de procesamiento, Ciba Specialty Chemicals], 2,0 partes en peso de azufre [vulcanizador], 0,6 partes
- 10 en peso de Vulkacit MOZ (RTM) [acelerador de la vulcanización, BAYER] y las partes en peso del estabilizador que se quiere probar de acuerdo con la tabla 7. Para dar una mezcla homogénea, el sistema de vulcanización [azufre y Vulkacit MOZ (RTM)] no se añade hasta el final del procedimiento de mezclado. Se vulcaniza la mezcla en prensas calefactoras eléctricas a 150 °C hasta T95 en las curvas del reómetro, para dar hojas de elastómero de 2 mm de grosor, 21 cm de longitud y 8,0 cm de anchura. Se disponen secciones de las láminas de caucho de 2 mm sobre un
- 15 soporte de cartulina blanca y se almacenan en un armario con circulación de aire a 50 °C durante 5 días. Después, se evalúa visualmente la superficie de contacto o su margen para determinar la decoloración por contacto (tinción): 0 = sin decoloración (o la decoloración de la referencia en la que no hay AO presentes) y 5 = mayor grado de decoloración. Cuanto más ligera es la decoloración por contacto, mejor es la estabilización. Los resultados se dan en la tabla 7.

20 Tabla 7:

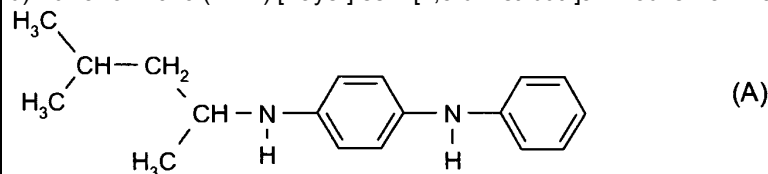
Ejemplo	Estabilizador (cantidad en ppc ^{c)})	Decoloración por contacto - visual
22a ^{a)}	-	0
22b ^{a)}	2,0 ppc de Vulkanox 4020 (RTM) ^{d)}	7
22c ^{a)}	4,0 ppc de Vulkanox 4020 (RTM) ^{d)}	> 7
22d ^{a)}	3,6 ppc de compuesto 106 ^{e)}	6
22e ^{b)}	3,2 ppc de compuesto 105 ^{f)}	1
22f ^{b)}	3,2 ppc de compuesto 105 ^{g)}	0,5
22g ^{b)}	3,6 ppc de compuesto 106 ^{h)}	0
22h ^{b)}	3,6 ppc de compuesto 106 ⁱ⁾	0,5
22i ^{b)}	2,8 ppc de compuesto 109	0
22k ^{b)}	3,0 ppc de compuesto 110	0
22l ^{b)}	3,6 ppc de compuesto 208	0
22m ^{b)}	4,0 ppc de compuesto 301	0
22n ^{b)}	3,6 ppc de compuesto 106/306 ^{j)}	0

a) Ejemplos comparativos.

b) Ejemplos de la invención.

c) ppc es partes por cien partes de sustrato.

d) Vulkanox 4020 (RTM) [Bayer] es 4-[1,3-dimetilbutil]aminodifenilamina de fórmula A



e) Compuesto 106 preparado de acuerdo con el documento U.S. 4.124.565 (ejemplo I, compuesto 7) [véase el 6b de la presente invención].

f) Compuesto 105 preparado de acuerdo con el ejemplo 5a.

g) Compuesto 105 preparado de acuerdo con el ejemplo 5b.

h) Compuesto 106 preparado de acuerdo con el ejemplo 6a.

i) Compuesto 106 preparado de acuerdo con el ejemplo 6c.

j) Mezcla de los compuestos 106 y 306 preparada de acuerdo con el ejemplo 21 [75,7 % de compuesto 106 y 15,0 % de compuesto 306].

Ejemplo 23: Prueba anti-fatiga.

Se usa el analizador de fatiga Wallace-MRPRA. El analizador de fatiga mide la resistencia a la fatiga del caucho en

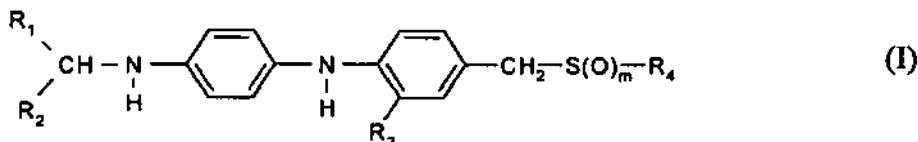
- condiciones de prueba controladas. Se montan especímenes anulares de caucho verticalmente sobre poleas que giran libremente. Se estira cada espécimen repetidamente a 300 ciclos por minuto hasta que se rompe. El mecanismo de accionamiento da un movimiento sinusoidal a las poleas en movimiento. El tiro del mecanismo de accionamiento se puede cambiar en etapas, cada una de las cuales representa una deformación por tensión del 12,5 % entre cero y un máximo del 300 %. La posición de las poleas estacionarias del espécimen se puede cambiar en etapas, cada una de las cuales representa una deformación por tensión del 12,5 %. Para cada espécimen de prueba se proporciona un contador independiente de funcionamiento eléctrico. Los contadores pueden leer hasta 999999 representando ciclos x 100. Cada contador se detiene inmediatamente cuando representa una rotura. Configuración pre-tensión y de tensión completa: La pre-tensión se fija al 50 %, la tensión completa al 150 %.
- 5
- 10 Sistema de conteo: Cada estación de prueba tiene su propio contador y el contador se detendrá cuando su espécimen se rompa. Se deduce que el contador no funcionará si no hay ningún espécimen en su lugar. El contador se activa por la fuerza que el espécimen de prueba aplica a las poleas. El contador no funcionará, o lo hará de forma intermitente, si esta fuerza es de menos de 400 g. Cuando todos los contadores dejen de contar, la propia máquina se detendrá automáticamente. Se deduce que la máquina no funcionará si no hay ningún espécimen en su lugar. La prueba se lleva a cabo con especímenes anulares de caucho NR/BR; un gran número de ciclos hasta la rotura significa una buena resistencia a la fatiga del caucho estabilizado, un número pequeño, una mala resistencia a la fatiga.
- 15

Los compuestos de fórmula I muestran resultados excelentes en esta prueba anti-fatiga comparables a los resultados obtenidos con Vulkanox 4020 (RTM) [véase la nota al pie d) al final de la tabla 7].

20

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para evitar la decoloración por contacto de sustratos que entran en contacto con elastómeros y estabilizar elastómeros para evitar la degradación oxidativa, térmica, dinámica, inducida por la luz y/o inducida por el ozono, que comprende incorporar en los elastómeros, o aplicarles, al menos un compuesto de fórmula I



en la que

R₁ es alquilo C₁-C₁₂,

- 10 R₂ es alquilo C₁-C₁₂ o R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo cicloalquilo C₅-C₁₂ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄;

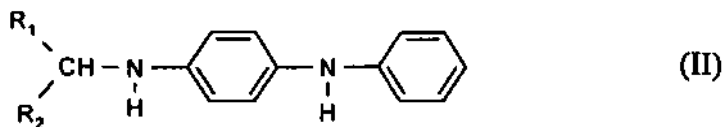
R₃ es hidrógeno o -CH₂-S(O)_m-R₅,

R₄ y R₅ independientemente entre sí son alquilo C₅-C₁₈ no sustituido o sustituido con ciano; fenilalquilo C₇-C₉, fenilo o naftilo no sustituido o sustituido con halógeno, hidroxilo, ciano o alquilo C₁-C₄; benzotiazolilo o -R₆-CO₂-R₇,

R₆ es alquilenos C₁-C₁₈,

- 15 R₇ es alquilo C₁-C₁₈ y m es 0, 1 o 2.

y en la que para m=0 el compuesto de fórmula I se obtiene haciendo reaccionar un compuesto de fórmula II



en la que

R₁ es alquilo C₁-C₁₂,

- 20 R₂ es alquilo C₁-C₁₂ o R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo cicloalquilo C₅-C₁₂ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; con formaldehído y un tiol de fórmula III y/o IV



en las que

- 25 R₄ y R₅ independientemente entre sí son alquilo C₅-C₁₈ no sustituido o sustituido con ciano; fenilalquilo C₇-C₉, fenilo o naftilo no sustituido o sustituido con halógeno, hidroxilo, ciano o alquilo C₁-C₄; benzotiazolilo o -R₆-CO₂-R₇,

R₆ es alquilenos C₁-C₁₈ y

- 30 R₇ es alquilo C₁-C₁₈; en presencia de un disolvente y un ácido mineral; con la condición de que los compuestos de fórmula III y IV, el formaldehído y el ácido mineral se usan en un exceso molar del 102 - 150 % molar, con respecto al compuesto de amina de partida de fórmula II.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que

R₁ es alquilo C₁-C₈,

R₂ es alquilo C₁-C₈ o R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo cicloalquilo C₅-C₇ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄;

- 35 R₃ es hidrógeno o -CH₂-S(O)_m-R₅,

R₄ y R₅ independientemente entre sí son alquilo C₅-C₁₂ no sustituido o sustituido con ciano; fenilalquilo C₇-C₉, fenilo

o naftilo no sustituido o sustituido con halógeno, ciano o alquilo C₁-C₄; o -R₆-CO₂-R₇,

R₆ es alquileo C₁-C₁₂,

R₇ es alquilo C₁-C₁₂ y

m es 0, 1 o 2.

5 3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que

R₃ es hidrógeno o -CH₂-S(O)_m-R₅,

R₄ y R₅ independientemente entre sí son alquilo C₈-C₁₂; bencilo, fenilo o -R₆-CO₂-R₇,

R₆ es alquileo C₁-C₃,

R₇ es alquilo C₁-C₄ y

10 m es 0, 1 o 2.

4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que

R₁ es alquilo C₃-C₅,

R₂ es alquilo C₁-C₃ o R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo ciclohexilo;

R₃ es hidrógeno o -CH₂-S(O)_m-R₅.

15 R₄ y R₅ independientemente entre sí son alquilo C₈-C₁₂; bencilo, fenilo o -R₆-CO₂-R₇,

R₆ es alquileo C₁-C₃,

R₇ es alquilo C₁-C₄ y

m es 0, 1 o 2.

20 5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el elastómero es un caucho natural o sintético o una mezcla de los mismos o un vulcanizado preparado a partir de los mismos.

6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el elastómero es un polímero vulcanizado de dienos conjugados, un vulcanizado de polidieno que contienen halógenos, un vulcanizado de copolímero de polidieno o un vulcanizado de terpolímero de etileno-propileno.

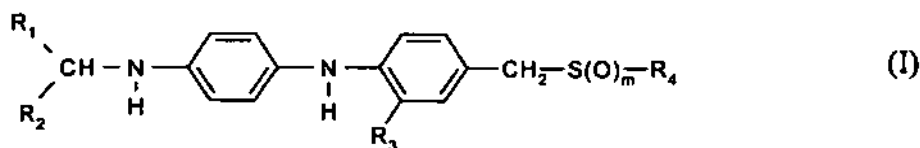
25 7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto de fórmula I está presente en una cantidad del 0,01 % al 10 % en base al peso del elastómero.

8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende, además del compuesto de fórmula I, otros aditivos.

30 9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende, como otros aditivos, uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en pigmentos, tintes, cargas, asistentes de nivelado, dispersantes, plastificantes, activadores de la vulcanización, aceleradores de la vulcanización, vulcanizadores, agentes de control de la carga, promotores de adhesión y fotoestabilizadores.

10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende como otros aditivos, antioxidantes fenólicos, antioxidantes amínicos, fosfitos o fosfonitos orgánicos, tiosinergizadores y/o benzofuranonas.

11. Un compuesto de fórmula I



35 en la que

R₁ es alquilo C₁-C₁₂,

R₂ es alquilo C₁-C₁₂ o R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo cicloalquilo C₅-C₁₂

no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄;

R₃ es hidrógeno o -CH₂-S(O)_m-R₅,

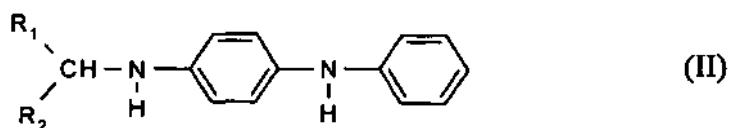
R₄ y R₅ independientemente entre sí son alquilo C₅-C₁₈ no sustituido o sustituido con ciano; fenilalquilo C₇-C₉, fenilo o naftilo no sustituido o sustituido con halógeno, hidroxilo, ciano o alquilo C₁-C₄; benzotiazolilo o -R₆-CO₂-R₇,

5 R₆ es alquilenos C₁-C₁₈,

R₇ es alquilo C₁-C₁₈ y

m es 0, 1 o 2;

y en la que para m=0, el compuesto de fórmula I se obtiene haciendo reaccionar un compuesto de fórmula II

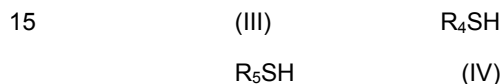


10 en la que

R₁ es alquilo C₁-C₁₂,

R₂ es alquilo C₁-C₁₂ o R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo cicloalquilo C₅-C₁₂ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄;

con formaldehído y un tiol de fórmula III y/o IV



en las que

R₄ y R₅ independientemente entre sí son alquilo C₅-C₁₈ no sustituido o sustituido con ciano; fenilalquilo C₇-C₉, fenilo o naftilo no sustituido o sustituido con halógeno, hidroxilo, ciano o alquilo C₁-C₄; benzotiazolilo o -R₆-CO₂-R₇,

20 R₆ es alquilenos C₁-C₁₈ y

R₇ es alquilo C₁-C₁₈; en presencia de un disolvente y un ácido mineral; con la condición de que los compuestos de fórmula III y IV, el formaldehído y el ácido mineral se usan en un exceso molar del 102 - 150 % molar, con respecto al compuesto de amina de partida de fórmula II.

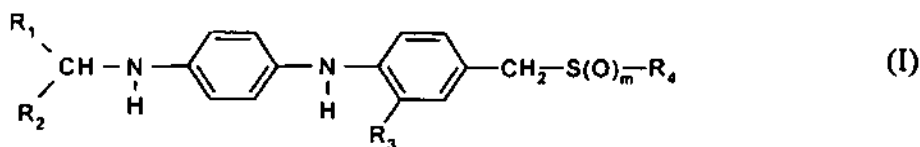
12. Una composición que comprende

25 a) un elastómero susceptible de sufrir degradación oxidativa, térmica, dinámica, inducida por la luz y/o inducida por el ozono y

b) como estabilizador, al menos un compuesto de fórmula I de acuerdo con la reivindicación 11.

13. La composición de acuerdo con la reivindicación 12, que comprende, además de los componentes (a) y (b), otros aditivos.

30 14. Un procedimiento mejorado de preparación de los compuestos de fórmula I



en la que

R₁ es alquilo C₁-C₁₂,

R₂ es alquilo C₁-C₁₂ o R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo cicloalquilo C₅-C₁₂ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄;

35

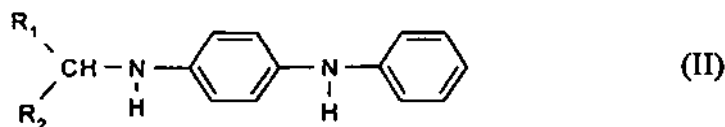
R₃ es hidrógeno o -CH₂-S(O)_m-R₅,

R₄ y R₅ independientemente entre sí son alquilo C₅-C₁₈ no sustituido o sustituido con ciano; fenilalquilo C₇-C₉, fenilo o naftilo no sustituido o sustituido con halógeno, hidroxilo, ciano o alquilo C₁-C₄; benzotiazolilo o -R₆-CO₂-R₇,

R₆ es alquilenos C₁-C₁₈,

5 R₇ es alquilo C₁-C₁₈ y

m es 0; que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula II



en la que

R₁ es alquilo C₁-C₁₂,

10 R₂ es alquilo C₁-C₁₂ o R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al que están unidos forman un anillo cicloalquilo C₅-C₁₂ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; con formaldehído y un tiol de fórmula III y/o IV



en las que

15 R₄ y R₅ independientemente entre sí son alquilo C₅-C₁₈ no sustituido o sustituido con ciano; fenilalquilo C₇-C₉, fenilo o naftilo no sustituido o sustituido con halógeno, hidroxilo, ciano o alquilo C₁-C₄; benzotiazolilo o -R₆-CO₂-R₇,

R₆ es alquilenos C₁-C₁₈ y

R₇ es alquilo C₁-C₁₈; en presencia de un disolvente y un ácido mineral; con la condición de que los compuestos de fórmula III y IV, el formaldehído y el ácido mineral se usan en un exceso molar del 102 - 150 % molar, con respecto al compuesto de amina de partida de fórmula II.

20 15. El uso de compuestos de fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1 como estabilizadores para elastómeros para evitar la decoloración por contacto de sustratos que entran en contacto con elastómeros y como estabilizadores para elastómeros para evitar la degradación oxidativa, térmica, dinámica, inducida por la luz y/o inducida por el ozono.