

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 505 492**

51 Int. Cl.:

C07D 211/94 (2006.01)

C08K 5/3435 (2006.01)

C08K 5/353 (2006.01)

C07D 471/08 (2006.01)

C07D 491/04 (2006.01)

C07D 209/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2010 E 10739363 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.07.2014 EP 2464628**

54 Título: **Alcoxiaminas bi- o tricíclicas estéricamente impedidas y procedimientos para su preparación**

30 Prioridad:

11.08.2009 EP 09167625

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

10.10.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HAUCK, STEFAN;
FISCHER, WALTER y
SCHÖNING, KAI-UWE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 505 492 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).

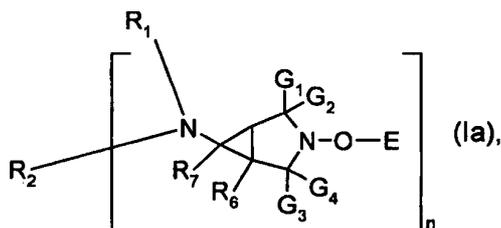
DESCRIPCIÓN

Alcoxiaminas bi- o tricíclicas estéricamente impedidas y procedimientos para su preparación

La presente invención se refiere a nuevas alcoxiaminas bi- o tricíclicas estéricamente impedidas, a un procedimiento para su preparación y a su uso como fotoestabilizantes para polímeros o revestimientos, como piroretardantes, como sustitutos de peróxidos (modificadores de la reología) o captadores de radicales carbono.

La preparación de N-alcoxiaminas con una base de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (NOR) a partir de sus respectivos fotoestabilizantes de amina impedida (HALS) es un procedimiento sencillo y que habitualmente implica una etapa de oxidación para formar el correspondiente radical N-oxilo y una posterior etapa de acoplamiento con radicales alquilo. Las NOR formadas en este procedimiento habitualmente no contienen más grupos funcionales que ésteres o 1,3,5-triazinaminas, puesto que la mayoría de los otros grupos funcionales se deterioran en estos procedimientos. Sin embargo, las NOR que portan grupos funcionales tienen un interés particular, puesto que pueden presentar propiedades interesantes y abrir el camino a nuevas aplicaciones. De particular interés son las transformaciones que conducen a una alta densidad en términos de funcionalización en compuestos de bajo peso molecular. Esta solicitud de patente se refiere a nuevas estructuras de NOR que pueden obtenerse mediante una secuencia de reacción sencilla y barata. De modo sorprendente, se descubrió que las 4-oxo-NOR pueden transformarse en compuestos bicíclicos cuando se aplica una síntesis simple en tres etapas. Así, cuando se preparan enaminas a partir estos sustratos, seguido de una halogenación alílica y una reacción con un nucleófilo, pueden obtenerse NOR totalmente nuevas. Los compuestos preparados pueden utilizarse como fotoestabilizantes (reactivos) para polímeros o revestimientos, como fotoestabilizantes (protectores del contenido) en el hogar y el cuidado personal, como piroretardantes, como sustitutos de peróxidos (modificadores de la reología) o captadores de radicales carbono. Además, son concebibles aplicaciones como fungicidas, insecticidas y pesticidas.

Un aspecto de la invención es un compuesto de fórmula (Ia):



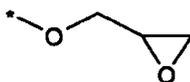
en la que G₁, G₂, G₃ y G₄ son independientemente alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, o G₁ y G₂ y/o G₃ y G₄ son juntos tetrametileno o pentametileno;

E es independientemente alquilo C₁-C₂₄ de cadena lineal o ramificada, alqueno C₂-C₁₈ de cadena lineal o ramificada, alquino C₃-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₁₂, cicloalqueno C₅-C₁₂, fenilo, naftilo o fenil(C₇-C₁₅)alquilo; o

dichos alquilo C₁-C₂₄ de cadena lineal o ramificada, alqueno C₂-C₂₄ de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo C₃-C₁₂, cicloalqueno C₅-C₁₂, y alquino C₃-C₂₀ pueden estar sustituidos con uno o más de -halógeno, -OH, -OR₁₂₂, -NH₂, -NHR₁₂₂, -N(R₁₂₂)₂, -NHCOR₁₂₂, -NR₁₂₂COR₁₂₂, -OCOR₁₂₂, -COR₁₂₂, -SO₂R₁₂₂, -SR₁₂₂, -SOR₁₂₂, -P(OR₁₂₂)₃, -P(O)(OR₁₂₂)₂, P(R₁₂₂)₃; o

dichos alquilo C₁-C₂₄ sustituido o sin sustituir de cadena lineal o ramificada, alqueno C₂-C₂₄ sustituido o sin sustituir de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo C₃-C₁₂, cicloalqueno C₅-C₁₂, o alquino C₂-C₁₈ también pueden estar interrumpidos por uno o más grupos -O-, -NH- o NR₁₂₂-, o sus combinaciones; o

dichos fenilo, naftilo o fenil(C₇-C₁₅)alquilo también pueden estar sustituidos por uno o más de halógeno, -CN, -CF₃-NO₂,



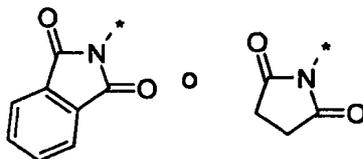
-NHR₁₂₂, -N(R₁₂₂)₂, -OH, -OR₁₂₂, -COR₁₂₂; en la que

R₁₂₂ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈ de cadena lineal o ramificada, alqueno C₂-C₁₈ de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo C₃-C₁₀, fenilo, naftilo, o fenil(C₇-C₁₅)alquilo;

R₆ es hidrógeno o halógeno;

R₇ es hidrógeno, OH, CN, halógeno, alquilo C₁-C₁₈, alqueno C₁-C₁₈, fenilo, alcoxi C₁-C₁₈, alquilo C₁-C₁₈, NR₁₀R₁₁, en la que R₁₀ y R₁₁ son independientemente alquilo C₁-C₁₂, o juntos son cicloalquilo C₃-C₁₂, morfolina y morfolina

sustituída o piperazina y piperazina sustituida o forman un grupo

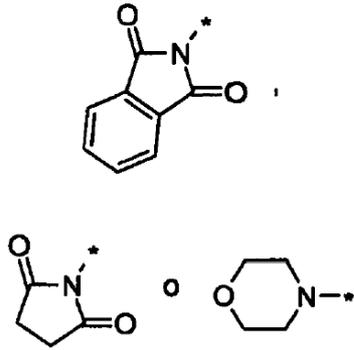


en el que * es el punto de unión;

n es 1 o 2,

si n es 1,

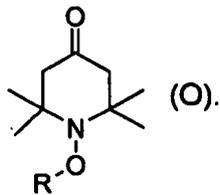
- 5 R₁ y R₂ son independientemente alquilo C₁-C₂₄ de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo C₅-C₁₂, fenilo, naftilo, o fenil(C₇-C₁₅)alquilo; o
- R₁ y R₂ junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un anillo de 5 a 7 miembros que puede contener también otro átomo de nitrógeno, azufre u oxígeno; y que puede estar más sustituido;
- si n es 2,
- 10 R₁ es alquilo C₁-C₂₄ de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo C₅-C₁₂, fenilo, naftilo, o fenil(C₇-C₁₅)alquilo;
- R₂ es alquilenilo C₁-C₁₂, alquenileno C₁-C₁₂, cicloalquileno C₅-C₇, o fenileno; o
- R₁ y R₂ junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un radical piperazindiilo que puede estar sustituido.
- 15 Los anillos de 5 a 7 miembros sustituidos, en particular los anillos piperazina y morfolina, son, por ejemplo, N-(2-hidroxiethyl)piperazina; N-(2-aminoethyl)piperazina; isómeros de metilpiperazina; isómeros de dimetilpiperazina; ácido piperazin-2-carboxílico; 2-fenilpiperazina; 2,3-difenilpiperazina; 2-bifenil-4-ilpiperazina; 2-(naftalen-2-il)piperazina o 2,6-dimetilmorfolina; 2,5-dimetilpirrolidina.
- Halógeno es flúor, cloro, bromo y yodo.
- 20 Los radicales alquilo en los diversos sustituyentes pueden ser lineales o ramificados. Los ejemplos de alquilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono son metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, 2-butilo, isobutilo, t-butilo, pentilo, 2-pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, t-octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, hexadecilo y octadecilo.
- Cicloalquilo C₃-C₁₂ es generalmente ciclopropilo, ciclopentilo, metilciclopentilo, dimetilciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo.
- 25 Alquenilo C₃-C₂₀ es, por ejemplo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, dodecenilo, incluyendo sus isómeros.
- Fenil(C₇-C₁₂)alquilo es, por ejemplo, bencilo, fenilpropilo, α,α-dimetilbencilo o α-metilbencilo.
- Alquinilo C₃-C₂₀ es preferiblemente propargilo.
- Alquilo sustituido con -OH es generalmente 2-hidroxiethyl, 2-hidroxipropilo o 2-hidroxibutilo.
- 30 Por ejemplo, E es alquilo C₁-C₁₂ de cadena lineal o ramificada, y dicho alquilo puede estar no sustituido o sustituido con un grupo OH.
- Por ejemplo, G₁, G₂, G₃ y G₄ son metilo.
- Preferiblemente, R₇ es hidrógeno, OH, CN, Cl, fenilo, alcoxi C₁-C₁₂, o un grupo



en el que * es el punto de unión.

La preparación de los compuestos de fórmulas (1a) y (1b) comienza a partir de la 4-oxotetrametilpiperidina que puede oxidarse al radical nitróxido y después hacerse reaccionar con el correspondiente compuesto N-O-R de fórmula (O):

5

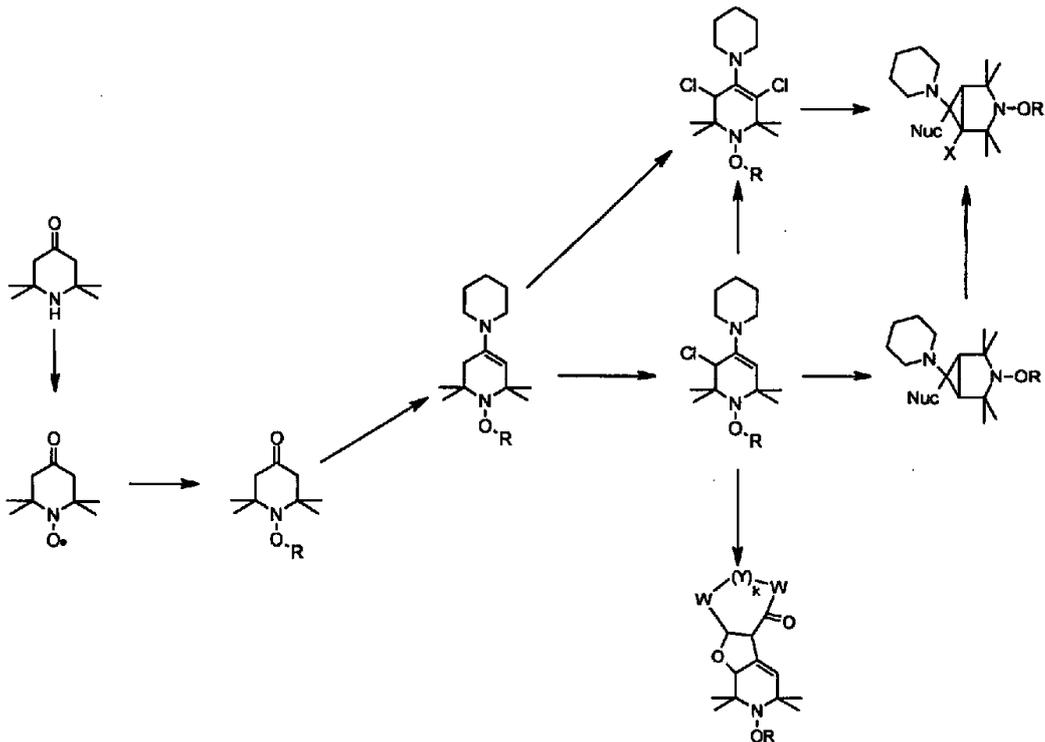


La preparación y el uso de compuestos N-O-R- se describe, por e, en la patente de EEUU n.º 5.004.770 y la patente de EEUU n.º 5.096.950.

El siguiente esquema explica las etapas individuales del procedimiento de preparación, comenzando a partir de un compuesto de fórmula (O).

10

Esquema de reacción I



Por claridad, el esquema de reacción ilustra las reacciones individuales, comenzando a partir de la 4-oxotetrametilpiperidin-1-alcoxiamina, que se hace reaccionar con piperidina para formar una enamina específica.

En general, las enaminas se sintetizan comenzando a partir de 4-oxo-NOR y un exceso de la amina secundaria deseada. La reacción generalmente se realiza bajo condiciones de Dean-Stark en un disolvente adecuado, tal como tolueno, n-heptano o n-hexano, con o sin ácido p-toluensulfónico como catalizador. Las temperaturas varían de 60 °C a 140 °C. Como alternativa, pueden utilizarse otros catalizadores, tales como Dowex-50, montmorillonita K 10, y ácido acético o ácidos de Lewis, tales como $TiCl_4$, $(iPrO)_4Ti$. Además, o como alternativa, pueden aplicarse agentes deshidratantes, tales como tamices moleculares, sulfato de sodio, cloruro de calcio, óxido de calcio, o sulfato de magnesio. La formación de enaminas en principio es conocida, y se describe, por ejemplo, en "Preparation of enamines", Chem. Enamines (1994), 467-521, Wiley, Chichester, Reino Unido.

La cloración de las enaminas se realiza añadiendo gota a gota una disolución de N-clorosuccinimida (NCS) o complejo de sulfuro de dimetilo-N-clorosuccinimida en un disolvente adecuado, por ejemplo, diclorometano, dicloruro de etileno, cloroformo o tetracloruro de carbono, a una disolución de la enamina en el mismo disolvente, enfriado hasta una temperatura entre -78 °C y la temperatura ambiente a lo largo de un corto espacio de tiempo. Para la síntesis de cloroenaminas, se emplea NCS en una proporción molar de 1:1-1,1 en relación con la enamina. Para la síntesis de enaminas doblemente halogenadas, se emplea una proporción molar de 1:2,1-2,2. Para la preparación de enaminas halogenadas sustituidas de modo diferente se requiere una síntesis en dos etapas. En cada etapa se emplea una proporción molar de 1:1,1 entre la enamina y el agente halogenante. Como alternativa, pueden utilizarse otros agentes clorantes, tales como cloro, $SbCl_5$, cloruro de sulfurilo, cloruro de tionilo, compuestos de N-cloro, cloramina-T, y cloruros de fósforo.

Para las bromaciones se emplea N-bromosuccinimida o bromo.

Puede utilizarse fluorosulfato de dimetilsuccinimidodisulfonio o cloruro de dimetilsuccinimidodisulfonio para la síntesis de enaminas sustituidas con sal de sulfonio (Angew. Chem., Int. Ed. Engl. (1979), 18, 800). Estos compuestos pueden convertirse en analogía con los compuestos halogenados.

Este tipo de cloración se describe, por ejemplo, en J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2 (1993), 1907.

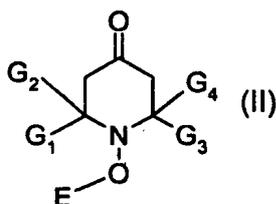
Dependiendo del nucleófilo que se va a unir, las condiciones de reacción para la preparación de alcoxiaminas estéricamente impedidas bicíclicas varían. Generalmente, las temperaturas están entre -30 °C y 140 °C, lo más preferiblemente 70-80 °C. Los disolventes para la reacción son agua, nitrilos, glicoles, DMF, DMA, alcoholes, THF, éteres o combinaciones de disolventes. Lo más preferiblemente se emplea acetonitrilo. Las bases adecuadas para la reacción son carbonatos, lo más preferiblemente Cs_2CO_3 , o bases orgánicas, lo más preferiblemente estéricamente impedidas, tales como 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD) o diazabicyclononano (DBN). Los tiempos de reacción varían entre 1 hora y 3 días.

La síntesis esbozada anteriormente comienza a partir de las respectivas alcoxiaminas estéricamente impedidas. Sin embargo, también es posible comenzar a partir de la respectiva amina estéricamente impedida (compuesto de NH) o nitroxilo (compuesto de NO·). Entonces la etapa de oxidación y la formación de la alcoxiamina son las etapas de reacción finales.

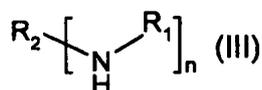
En general, es posible combinar la etapa de cloración y la posterior conversión en las estructuras bicíclicas en una síntesis de una sola etapa.

Un aspecto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de un compuesto de fórmula la que comprende las etapas de:

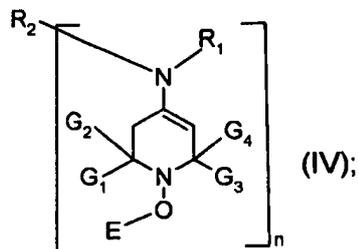
a) hacer reaccionar un compuesto de fórmula (II)



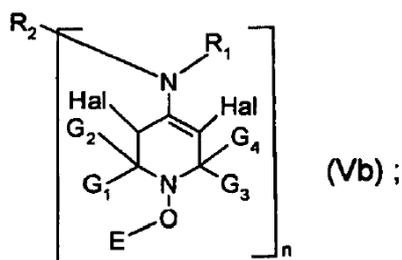
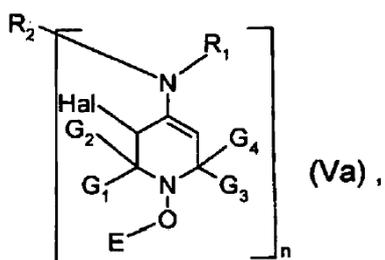
con un compuesto de amino de fórmula (III)



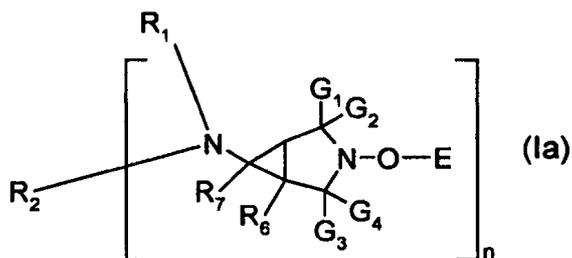
para formar una enamina de fórmula (IV)



b) halogenar un compuesto de fórmula (IV) para producir un compuesto de fórmula (Va) o (Vb)

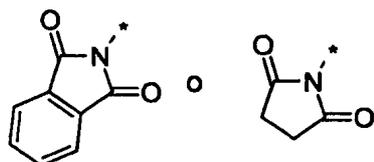


c) hacer reaccionar un compuesto de fórmula (Va) o (Vb) con un nucleófilo para producir un compuesto de fórmula (Ia)



5 en la que los sustituyentes G₁, G₂, G₃, G₄, E, R₁, R₂, R₆ y R₇ y n tienen los significados indicados anteriormente.

Los nucleófilos típicos son, por ejemplo, hidruro, hidróxido, cianuro, halogenuros, carbaniones de alquilo C₁-C₁₈, carbaniones de alqueno C₁-C₁₈ o vinilaciones, fenilaciones, alcóxidos C₁-C₁₈, alquiltiolatos C₁-C₁₈, amidas de NR₁₀R₁₁ en las que R₁₀ y R₁₁ son independientemente alquilo C₁-C₁₂, o juntos son cicloalquilo C₃-C₁₂, amidas de morfolina y piperazina o aniones imida de los grupos



10 Las condiciones de reacción y las cantidades se han definido anteriormente cuando se explicó el esquema de reacción I.

Otro aspecto de la invención es una composición que comprende:

- (a) un polímero orgánico sujeto a los efectos adversos del calor, el oxígeno y la luz, y
- (b) uno o más compuestos según la fórmula (Ia) o (Ib), según se definió anteriormente.

Por ejemplo, el componente (a) es un polímero orgánico termoplástico o un aglutinante de revestimiento.

Los polímeros orgánicos y aglutinantes adecuados se mencionan a continuación.

- 5 1. Polímeros de monoolefinas y diolefinas, por ejemplo, polipropileno, poliisobutileno, polibut-1-eno, poli-4-metilpent-1-eno, polivinilciclohexano, poliisopreno o polibutadieno, así como polímeros de cicloolefinas, por ejemplo de ciclopenteno o norborneno, polietileno (que opcionalmente puede estar reticulado), por ejemplo, polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de alta densidad y alto peso molecular (HDPE-HMW), polietileno de alta densidad y peso molecular ultraalto (HDPE-UHMW), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), (VLDPE) y (ULDPE).

Las poliolefinas, es decir, los polímeros de monoolefinas ejemplificados en los anteriores párrafos, preferiblemente polietileno y polipropileno, pueden prepararse mediante procedimientos diferentes, y en especial mediante los siguientes procedimientos:

- a) Polimerización por radicales (normalmente bajo alta presión y a una elevada temperatura).
- 15 b) Polimerización catalítica utilizando un catalizador que normalmente contiene uno o más de un metal de los grupos IVb, Vb, VIb o VIII de la tabla periódica. Estos metales habitualmente tienen un ligando o más de uno, generalmente óxidos, haluros, alcoholatos, ésteres, éteres, aminas, alquilos, alquénilos y/o arilos que pueden estar π - u σ -coordinados. Estos complejos metálicos pueden estar en la forma libre o fijados sobre sustratos, generalmente sobre cloruro de magnesio activado, cloruro de titanio(III), alúmina u óxido de silicio. Estos catalizadores pueden ser solubles o insolubles en el medio de polimerización. Los catalizadores pueden utilizarse por sí mismos en la polimerización o pueden emplearse otros activadores, generalmente alquilos metálicos, hidruros metálicos, haluros de alquilo metálico, óxidos de alquilo metálico o alquinoxanos metálicos, siendo dichos metales elementos de los grupos Ia, IIa y/o IIIa de la tabla periódica. Los activadores pueden modificarse de modo conveniente con otros grupos éster, éter, amina o silil éter. Estos sistemas catalizadores habitualmente se denominan Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), catalizadores de metalloceno o de sitio único (SSC).

2. Mezclas de los polímeros mencionados en 1), por ejemplo, mezclas de polipropileno con poliisobutileno, polipropileno con polietileno (por ejemplo, PP/HDPE, PP/LDPE) y mezclas de diferentes tipos de polietileno (por ejemplo, LDPE/HDPE).

- 30 3. Copolímeros de monoolefinas y diolefinas entre sí o con otros monómeros de vinilo, por ejemplo, copolímeros de etileno/propileno, polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) y sus mezclas con polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de propileno/but-1-eno, copolímeros de propileno/isobutileno, copolímeros de etileno/but-1-eno, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/metilpenteno, copolímeros de etileno/hepteno, copolímeros de etileno/octeno, copolímeros de etileno/vinilciclohexano, copolímeros de etileno/cicloolefina (por ejemplo, COC de tipo etileno/norborneno), copolímeros de etileno/1-olefinas, en los que la 1-olefina se genera *in situ*, copolímeros de propileno/butadieno, copolímeros de isobutileno/isopreno, copolímeros de etileno/vinilciclohexeno, copolímeros de etileno/acrilato de alquilo, copolímeros de etileno/metacrilato de alquilo, copolímeros de etileno/acetato de vinilo, o copolímeros de etileno/ácido acrílico y sus sales (ionómeros), así como terpolímeros del etileno con propileno y un dieno, tal como hexadieno, dicitlopentadieno o etilideno-norborneno; y mezclas de estos copolímeros entre sí y con los polímeros mencionados anteriormente en 1), por ejemplo, copolímeros de polipropileno/etileno-propileno, copolímeros de LDPE/etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de LDPE/ácido etilenacrílico (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA y copolímeros de monóxido de carbono/polialquileno alternantes o aleatorios, y sus mezclas con otros polímeros, por ejemplo, poliamidas.

- 45 4. Resinas de hidrocarburos (por ejemplo, C₅-C₉), incluyendo sus modificaciones hidrogenadas (por ejemplo, agentes de pegajosidad), y mezclas de polialquilenos y almidón. Los homopolímeros y los copolímeros de 1.)-4.) pueden tener cualquier estereoestructura que incluye sindiotáctica, isotáctica, hemiisotáctica o atáctica, siendo preferidos los polímeros atácticos. También se incluyen los polímeros en estereobloque.

5. Poliestireno, poli(p-metilestireno), poli(α -metilestireno).

- 50 6. Homopolímeros aromáticos y copolímeros derivados de monómeros aromáticos de vinilo, que incluyen estireno, α -metilestireno, todos los isómeros del viniltolueno, en especial p-viniltolueno, todos los isómeros del etilestireno, propilestireno, vinilbifenilo, vinilnaftaleno, y vinilantraceno, y sus mezclas. Los homopolímeros y los copolímeros pueden tener cualquier estereoestructura que incluye sindiotáctica, isotáctica, hemiisotáctica o atáctica, siendo preferidos los polímeros atácticos. También se incluyen los polímeros en estereobloque.

- 5 6a. Copolímeros que incluyen los mencionados anteriormente monómeros aromáticos de vinilo y comonómeros seleccionados de etileno, propileno, dienos, nitrilos, ácidos, anhídridos maleicos, maleimidias, acetato de vinilo y cloruro de vinilo o sus derivados acrílicos y sus mezclas, por ejemplo, estireno/butadieno, estireno/acrilonitrilo, estireno/etileno (interpolímeros), estireno/metacrilato de alquilo, estireno/butadieno/acrilato de alquilo, estireno/butadieno/metacrilato de alquilo, estireno/anhídrido maleico, estireno/acrilonitrilo/acrilato de metilo; mezclas de alta resistencia al impacto de copolímeros del estireno y otro polímero, por ejemplo, un poliacrilato, un polímero de dieno o un terpolímero de etileno/propileno/dieno; y copolímeros en bloque del estireno, tales como estireno/butadieno/estireno, estireno/isopreno/estireno, estireno/etileno/butileno/estireno o estireno/etileno/propileno/estireno.
- 10 6b. Polímeros aromáticos hidrogenados derivados de la hidrogenación de los polímeros mencionados en 6.), que incluyen en especial policiclohexileno (PCHE) preparado hidrogenando el poliestireno atáctico, a menudo denominado polivinilciclohexano (PVCH).
- 6c. Polímeros aromáticos hidrogenados derivados de la hidrogenación de los polímeros mencionados en 6a.).
- 15 Los homopolímeros y los copolímeros pueden tener cualquier estereoestructura que incluye sindiotáctica, isotáctica, hemiisotáctica o atáctica, siendo preferidos los polímeros atácticos. También se incluyen los polímeros en estereobloque.
- 20 7. Copolímeros injertados de monómeros aromáticos de vinilo, tales como estireno o α -metilestireno, por ejemplo estireno sobre polibutadieno, estireno sobre polibutadieno-estireno o copolímeros de polibutadieno-acrilonitrilo; estireno y acrilonitrilo (o metacrilonitrilo) sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo sobre polibutadieno; estireno y anhídrido maleico sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y anhídrido maleico o maleimida sobre polibutadieno; estireno y maleimida sobre polibutadieno; estireno y acrilatos o metacrilatos de alquilo sobre polibutadieno; estireno y acrilonitrilo sobre terpolímeros de etileno/propileno/dieno; estireno y acrilonitrilo sobre poli(acrilatos de alquilo) o poli(metacrilatos de alquilo); estireno y acrilonitrilo sobre copolímeros de acrilato/butadieno, así como sus mezclas con los copolímeros listados en 6), por ejemplo, las mezclas de copolímeros conocidas como polímeros ABS, MBS, ASA o AES.
- 25 8. Polímeros que contienen halógenos, tales como policloropreno, gomas cloradas, copolímeros clorados y bromados de isobutileno-isopreno (goma de halobutilo), polietileno clorado o sulfoclorado, copolímeros de etileno y etileno clorado, homo- y copolímeros de epíclorohidrina, en especial polímeros de compuestos de vinilo que contienen halógenos, por ejemplo, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poli(fluoruro de vinilo), poli(fluoruro de vinilideno), así como sus copolímeros, tales como copolímeros de cloruro de vinilo/cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo/acetato de vinilo o cloruro de vinilideno/acetato de vinilo.
- 30 9. Polímeros derivados de ácidos α,β -insaturados y sus derivados, tales como poli(acrilatos) y poli(metacrilatos); poli(metacrilatos de metilo), poli(acrilamidas) y poli(acrilonitrilos), modificados en el impacto con acrilato de butilo.
- 35 10. Copolímeros de los monómeros mencionados en 9) entre sí o con otros monómeros insaturados, por ejemplo, copolímeros de acrilonitrilo/butadieno, copolímeros de acrilonitrilo/acrilato de alquilo, copolímeros acrilonitrilo/acrilato de alcoxilalquilo o acrilonitrilo/haluro de vinilo o terpolímeros de acrilonitrilo/metacrilato de alquilo/butadieno.
- 40 11. Polímeros derivados de alcoholes insaturados y aminas o sus derivados de acilo o acetales, por ejemplo, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), poli(estearato de vinilo), poli(benzoato de vinilo), poli(maleato de vinilo), polivinilbutiral, poli(ftalato de alilo) o polialilmelamina, así como sus copolímeros con las olefinas mencionadas anteriormente en 1).
12. Homopolímeros y copolímeros de éteres cíclicos, tales como polialquilenglicoles, poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno) o sus copolímeros con bisglicidil éteres.
- 45 13. Poliacetales, tales como polioximetileno y los polioximetilenos que contienen óxido de etileno como comonómero; poliacetales modificados con poliuretanos termoplásticos, acrilatos o MBS.
14. Poli(óxidos y sulfuros de fenileno), y mezclas de poli(óxidos de fenileno) con polímeros de estireno o poliamidas.
15. Poliuretanos derivados de poliéteres, poliésteres o polibutadienos terminados en hidroxilo en un extremo, y poliisocianatos aifáticos o aromáticos en el otro, así como sus precursores.
- 50 16. Poliamidas y copoliamidas derivadas de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o sus correspondientes lactamas, por ejemplo, poliamida 4, poliamida 6, poliamida 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, poliamida 11, poliamida 12, poliamidas aromáticas que se originan de m-xilendiamina y ácido adípico; poliamidas preparadas a partir de hexametildiamina y ácido isoftálico y/o tereftálico y con o sin un elastómero como

- modificador, por ejemplo, poli-2,4,4-trimetilhexametilentereftalamida o poli-m-fenilenisoftalamida; y también copolímeros en bloque de las poliamidas mencionadas anteriormente con poliolefinas, olefinas, copolímeros, ionómeros o elastómeros injertados o unidos químicamente; o con poliésteres, por ejemplo, con polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol; así como poliamidas o copoliamidas modificadas con EPDM o ABS; y poliamidas condensadas durante el procesamiento (sistemas de poliamida RIM).
- 5
17. Poliureas, poliimidias, poliamidaimidas, poliéter imidas, poliéster imidas, polihidantoínas y polibenzimidazoles.
18. Poliésteres derivados de ácidos dicarboxílicos y dioles y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o las correspondientes lactonas o lactidas, por ejemplo, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poli(tereftalato de 1,4-dimetilolciclohexano), poli(naftalato de alquileo) y polihidroxibenzoatos, así como copoliéster ésteres derivados de poliésteres terminados con hidroxilo, y también poliésteres modificados con policarbonatos o MBS. Los copoliésteres pueden comprender, por ejemplo (pero sin limitarse a estos) poli(succinato/tereftalato de butileno), poli(adipato/tereftalato de butileno), poli(adipato/tereftalato de tetrametileno), poli(succinato/adipato de butileno), poli(succinato/carbonato de butileno), copolímeros de poli-3-hidroxibutirato/octanoato, terpolímeros de poli-3-hidroxibutirato/hexanoato/decanoato. Además, los poliésteres alifáticos pueden comprender, por ejemplo (pero sin limitarse a estos), la clase de polihidroxialcanoatos, en particular polipropiolactona, polibutirolactona, polipivalolactona, polivalerolactona y policaprolactona, poli(succinato de etileno), poli(succinato de propileno), poli(succinato de butileno), poli(succinato de hexametileno), poli(adipato de etileno), poli(adipato de propileno), poli(adipato de butileno), poli(adipato de hexametileno), poli(oxalato de etileno), poli(oxalato de propileno), poli(oxalato de butileno), poli(oxalato de hexametileno), poli(sebacato de etileno), poli(sebacato de propileno), poli(sebacato de butileno), y poli(ácido láctico) (PLA), así como los correspondientes poliésteres modificados con policarbonatos o MBS. La expresión "poli(ácido láctico) (PLA)" indica un homopolímero preferiblemente de poli-L-lactida y cualquiera de sus mezclas o aleaciones con otros polímeros; un copolímero del ácido láctico o lactida con otros monómeros, tales como ácidos hidroxicarboxílicos, como por ejemplo, ácido glicólico, ácido 3-hidroxibutírico, ácido 4-hidroxibutírico, ácido 4-hidroxivalérico, ácido 5-hidroxivalérico, ácido 6-hidroxicaproico y sus formas cíclicas; la expresión "ácido láctico" o el término "lactida" incluyen ácido L-láctico, ácido D-láctico, sus mezclas y dímeros, es decir, L-lactida, D-lactida, meso-lactida y cualquiera de sus mezclas.
- 15
- 20
- 25
19. Policarbonatos y poliéster carbonatos.
20. Policetonas.
21. Polisulfonas, poliéter sulfonas y poliéter cetonas.
22. Polímeros reticulados derivados de aldehídos por una parte, y fenoles, ureas y melaminas por la otra, tales como resinas de fenol/formaldehído, resinas de urea/formaldehído y resinas de melamina/formaldehído.
- 30
23. Resinas alquídicas secantes y no secantes.
24. Resinas de poliéster insaturado derivadas de copoliésteres de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados con alcoholes polihidroxílicos y compuestos de vinilo como agentes reticulantes, y también sus modificaciones que contienen halógenos de baja combustibilidad.
- 35
25. Resinas acrílicas reticulables derivadas de acrilatos sustituidos, por ejemplo, acrilatos epoxídicos, acrilatos de uretano o poliéster acrilatos.
26. Resinas alquídicas, resinas de poliéster y resinas de acrilato reticuladas con resinas de melamina, resinas de urea, isocianatos, isocianuratos, poliisocianatos o resinas epoxídicas.
- 40
27. Resinas epoxídicas reticuladas derivadas de compuestos de glicidilo alifático, cicloalifático, heterocíclico o aromático, por ejemplo, productos de diglicidil éteres del bisfenol A y bisfenol F, que están reticulados con endurecedores convencionales, tales como anhídridos o aminas, con o sin acelerantes.
28. Polímeros naturales, tales como celulosa, goma, gelatina y sus derivados homólogos químicamente modificados, por ejemplo, acetatos de celulosa, propionatos de celulosa y butiratos de celulosa, o los éteres de celulosa, tales como metilcelulosa; así como rosinas y sus derivados.
- 45
29. Mezclas de los polímeros mencionados anteriormente (polimezclas), por ejemplo, PP/EPDM, poliamida/EPDM o ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrilatos, POM/PUR termoplástico, PC/PUR termoplástico, POM/acrilato, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 y copolímeros, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS o PBT/PET/PC.
- 50
- Se prefieren en particular las poliolefinas y el poliestireno.

En una realización, la composición comprende otro componente seleccionado de disolventes, pigmentos, tintes,

plastificantes, antioxidantes, agentes tixotrópicos, adyuvantes de la nivelación, otros fotoestabilizantes, pasivadores metálicos, óxidos metálicos, compuestos organofosforados, hidroxilaminas, absorbentes de UV, amina estéricamente impedidas, y sus mezclas.

A continuación se ofrecen ejemplos de estos otros componentes:

- 5 1. Antioxidantes
 - 1.1 Monofenoles alquilados
 - 1.2. Alquilmetilfenoles
 - 1.3. Hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas.
 - 1.4. Tocoferoles
- 10 1.5. Tiodifenil éteres hidroxilados
- 1.6. Alquilidenbisfenoles
- 1.7. Compuestos de O-, N- y S-bencilo
- 1.8. Malonatos hidroxibencilados
- 1.9. Compuestos de hidroxibencilo aromáticos
- 15 1.10 Compuestos de triazina
- 1.11. Bencilfosfonatos
- 1.12. Acilaminofenoles
- 1.13. Ésteres del ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihidroxílicos
- 1.14. Ésteres del ácido β -(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)propiónico con alcoholes mono- o polihidroxílicos
- 20 1.15. Ésteres del ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihidroxílicos
- 1.16. Ésteres del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilacético con alcoholes mono- o polihidroxílicos
- 1.17. Amidas del ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico
- 1.18. Ácido ascórbico (vitamina C)
- 1.19. Antioxidantes amínicos
- 25 2. Absorbentes de UV y fotoestabilizantes
 - 2.1. 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazoles
 - 2.2. 2-hidroxibenzofenonas
 - 2.3. Ésteres de ácidos benzoicos sustituidos y no sustituidos
 - 2.4. Acrilatos
- 30 2.5. Compuestos de níquel
- 2.6. Otras aminas estéricamente impedidas
- 2.7. Oxamidas
- 2.8. 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas
- 3. Desactivantes metálicos
- 35 4. Fosfitas y fosfonitas
- 5. Hidroxilaminas

- 6. Nitronas
- 7. Tiosinérgicos
- 8. Captadores de peróxido
- 9. Estabilizantes de poliamida
- 5 10. Coestabilizantes básicos
- 11. Agentes nucleantes
- 12. Cargas y agentes de refuerzo
- 13. Otros aditivos, por ejemplo, plastificantes, lubricantes, emulgentes, pigmentos, aditivos de reología, catalizadores, agentes de control del flujo, abrillantadores ópticos, agentes ignífugos, agentes antiestáticos y agentes de soplado.
- 10 14. Benzofuranonas e indolinonas.

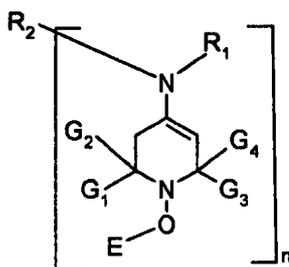
Los ejemplos de cada uno de los anteriores grupos se describen con más detalle en el documento US 6.878.761.

Los estabilizantes de la presente invención pueden incorporarse con facilidad en los polímeros orgánicos mediante técnicas convencionales, en cualquier etapa conveniente antes de la fabricación de los artículos conformados a partir de estos. Por ejemplo, el estabilizante puede mezclarse con el polímero en una forma de polvo seco, o una suspensión o emulsión del estabilizante puede mezclarse con una disolución, suspensión o emulsión de polímero. Las composiciones estabilizadas de la invención resultantes pueden contener también opcionalmente de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 5%, preferiblemente de aproximadamente 0,025% a aproximadamente 2%, y en especial de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 1% en peso, basado en el peso del polímero, de diversos aditivos convencionales, tales como los materiales listados anteriormente o sus mezclas.

Otros aspectos de la invención son un procedimiento para estabilizar un material polimérico orgánico frente a daños por luz, oxígeno y/o calor, que comprende añadir o aplicar a dicho material al menos un compuesto según la fórmula (Ia) o (Ib), según se describió anteriormente, y el uso de un compuesto según la fórmula (Ia) o (Ib), según se describió anteriormente, para estabilizar un polímero orgánico frente a daños por luz, oxígeno y/o calor o como pirorretardante.

Los compuestos de fórmula (IV), (Va) y (Vb) son intermedios para los compuestos de fórmula (Ia), aunque en sí mismos también son útiles como estabilizantes para polímeros y, por tanto, también son un aspecto de la invención.

Otro objeto de la invención es un compuesto de fórmula (IV)



30 en la que

en la que G₁, G₂, G₃ y G₄ son independientemente alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, o G₁ y G₂ y/o G₃ y G₄ son juntos tetrametileno o pentametileno;

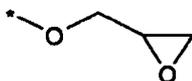
E es independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₂₄ de cadena lineal o ramificada, alqueno C₂-C₁₈ de cadena lineal o ramificada, alquino C₂-C₁₈, cicloalquilo C₅-C₁₂, cicloalqueno C₅-C₁₂, fenilo, naftilo o fenil(C₇-C₁₅)alquilo; o

35 dichos alquilo C₁-C₂₄ de cadena lineal o ramificada, alqueno C₂-C₂₄ de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo C₅-C₁₂, cicloalqueno C₅-C₁₂, y alquino C₂-C₂₁₈ pueden estar sustituidos con uno o más de -halógeno, -OH, -OR₁₂₂, -NH₂, -NHR₁₂₂, -N(R₁₂₂)₂, -NHCOR₁₂₂, -NR₁₂₂COR₁₂₂, -OCOR₁₂₂, -COR₁₂₂, -SO₂R₁₂₂, -SR₁₂₂, -SOR₁₂₂, -P(OR₁₂₂)₃, -P(O)(OR₁₂₂)₂, P(R₁₂₂)₃; o

dichos alquilo C₁-C₂₄ sustituido o sin sustituir, de cadena lineal o ramificada, alqueno C₂-C₂₄ sustituido o sin

sustituir, de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo C₅-C₁₂, cicloalquenilo C₅-C₁₂, o alquinilo C₂-C₁₈ también pueden estar interrumpidos por uno o más grupos -O-, -NH- o NR₁₂₂-, o sus combinaciones; o

dichos fenilo, naftilo o fenil(C₇-C₁₅)alquilo también pueden estar sustituidos por uno o más de halógeno, -CN, -CF₃-NO₂,



5 -NHR₁₂₂, -N(R₁₂₂)₂, -OH, -OR₁₂₂, -COR₁₂₂; en la que

R₁₂₂ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈ de cadena lineal o ramificada, alquenilo C₂-C₁₈ de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo C₅-C₁₀, fenilo, naftilo, o fenil(C₇-C₁₅)alquilo;

n es 1 o 2,

si n es 1,

10 R₁ y R₂ son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₂₄ de cadena lineal o ramificada, alquenilo C₂-C₁₈ de cadena lineal o ramificada, alquinilo C₂-C₁₈, cicloalquilo C₅-C₁₂, cicloalquenilo C₅-C₁₂, fenilo, naftilo, o fenil(C₇-C₁₅)alquilo; o

R₁ y R₂ junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un anillo de 5 a 7 miembros que puede contener también otro átomo de nitrógeno u oxígeno;

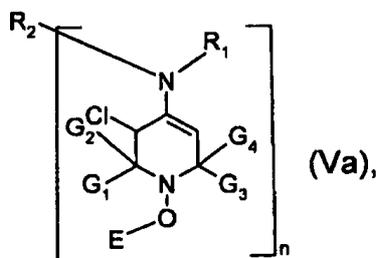
15 si n es 2,

R₁ es hidrógeno, alquilo C₁-C₂₄ de cadena lineal o ramificada, alquenilo C₂-C₁₈ de cadena lineal o ramificada, alquinilo C₂-C₁₈, cicloalquilo C₅-C₁₂, cicloalquenilo C₅-C₁₂, fenilo, naftilo, o fenil(C₇-C₁₅)alquilo;

R₂ es alquilenilo C₁-C₁₂, alquenileno C₁-C₁₂, cicloalquileno C₅-C₇, o fenileno; o

R₁ y R₂ junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un radical piperazindiilo;

20 y un compuesto de fórmula (Va) o (Vb)



en la que los sustituyentes son como se definió anteriormente.

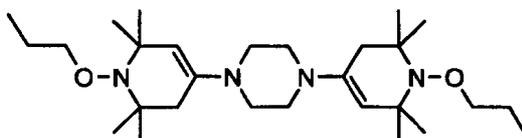
Las definiciones y las preferencias indicadas anteriormente se aplican igualmente a todos los aspectos de la invención.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

25 Ejemplos de preparación

A) Enaminas:

Ejemplo 1: Procedimiento para la síntesis del compuesto 2



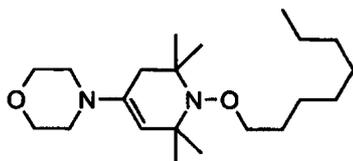
30 Se disuelven 50 g (0,234 mol) de 4-oxo-NOR y 10,1 g (0,117 mol) de piperazina en 300 ml de tolueno y se calienta hasta el reflujo durante 6 h. El agua se elimina mediante un aparato Dean-Stark. Después de la eliminación del disolvente se obtiene un aceite marrón. El tratamiento del aceite con metanol precipita cristales blancos que se

lavan con metanol y se secan a presión reducida. Se obtienen 36,11 g (0,076 mol; 65%) de la piperazin-bis-enamina como cristales blancos puros.

$[M+H^+] = 477$.

5 RMN de 1H (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 4,35$ (s, 2H); 3,76 (t, $J = 7,0$ Hz, 4H); 2,77 (m, 8H); 2,32 (sistema AB, 2H); 1,85 (sistema AB, 2H); 1,57 (m, 4H); 1,24 (s, 18H); 1,14 (s, 6H); 0,95 (t, $J = 7,0$ Hz, 6H).

Ejemplo 2: Procedimiento para la síntesis de 5



10 Se disuelven 6,6 g (21,65 mmol) de 4-oxo-NOR y 1,9 g (21,65 mmol) de morfolina en 40 ml de tolueno. Se añaden 0,08 g (0,43 mmol) de ácido *p*-toluensulfónico monohidrato, y la mezcla se calienta hasta el reflujo durante 48 h. El agua se elimina mediante un aparato Dean-Stark. Después de completar la reacción, la mezcla se enfría hasta la temperatura ambiente y se lava con 50 ml de agua. La fase orgánica se separa, se seca con Na_2SO_4 , se filtra y el disolvente se elimina al vacío. Se obtienen 6,79 g (19,27 mmol; 89%) de la NOR-enamina como un aceite amarillo viscoso.

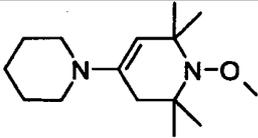
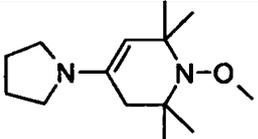
$[M+H^+] = 353$.

15 RMN de 1H (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 4,36$ (s, 1H); 3,76 (m, 6H); 2,75 (m, 4H); 2,31 (sistema AB, 1H); 1,86 (sistema AB, 1H); 1,55 (m, 2H); 1,42-1,20 (múltiples m + s, 1 H); 1,15 (s a, 3H); 0,90 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H).

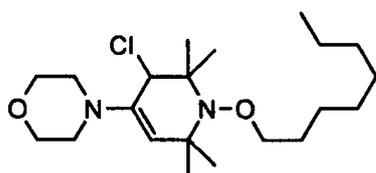
RMN de ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 140,0$; 109,6; 77,1; 66,8; 59,9; 58,5; 53,3; 48,5; 41,6; 33,5; 31,8; 30,6; 29,6; 29,2; 28,8; 24,1; 26,5; 22,6; 21,1; 14,1.

Tabla 1: Otros ejemplos

Enamina	M [g/mol]	Rendimiento [%]	MS-pico $[M+H^+]$	Compuesto n.º
	420,64	58	421	1
	476,75	65	477	2
	254,38	86	255	3
	282,43	88	283	4
	252,57	89	353	5

	252,40	90	253	6
	238,38	85	239	7

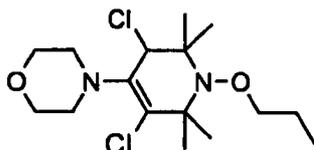
B) Enaminas halogenadas:

Ejemplo 3: Procedimiento para la síntesis del compuesto 13

5 Se disuelven 4 g (10,21 mmol) de 4-morfolino-NOR en 20 ml de diclorometano y se enfría bajo una atmósfera de gas protectora hasta -70 °C. Después se añaden gota a gota, a lo largo de 1 h, 1,4 g (10,21 mmol) de N-clorosuccinimida, disueltos en 80 ml de diclorometano. La mezcla se calienta hasta -30 °C y se agita durante 4 h más. Después, la mezcla de reacción se lava con 30 ml de una disolución de Na₂CO₃ saturada y 100 ml de agua. Las capas orgánicas se separan, se secan con Na₂SO₄, se filtran y el disolvente se elimina al vacío. Se obtienen 3,5 g (9,04 mmol; 89%) de la morfolino-cloroenammina-NOR como un aceite amarillo.

10 [M+H⁺] = 387

RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ = 4,37 (s, 1H); 4,00 (s, 1H); 3,74 (m, 2H); 3,68 (m, 4H); 2,78 (m, 4H); 1,46 (m, 2H); 1,37-1,10 (múltiples m + s, 22H); 0,81 (t, J = 7,0 Hz, 3H).

Ejemplo 4: Procedimiento para la síntesis del compuesto 16

15 Se disuelven 2,13 g (6,72 mmol) de 4-morfolino-NOR en 20 ml de diclorometano y se enfría bajo una atmósfera de gas protectora hasta -70 °C. Después se añaden gota a gota, a lo largo de 1 h, 0,898 g (6,72 mmol) de N-clorosuccinimida, disueltos en 30 ml de diclorometano. La mezcla se calienta hasta -30 °C y se agita durante 4 h más. Después, la mezcla de reacción se lava con 30 ml de una disolución de Na₂CO₃ saturada y 100 ml de agua. Las capas orgánicas se separan, se secan con Na₂SO₄, se filtran y el disolvente se elimina al vacío. Se obtienen 2,0 g (5,69 mmol; 85%) de la morfolino-bis-cloroenammina-NOR como un aceite de color amarillo claro.

20 [M+H⁺] = 351

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 4,23 (s, 1H); 3,72 (m, 2H); 3,68 (m, 4H); 3,06 (m, 2H); 2,78 (m, 2H); 1,50 (m, 2H); 1,35 (s, 3H); 1,32 (s, 6H); 1,12 (s, 3H); 0,87 (t, J = 7,5 Hz, 3H).

RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ = 137,9; 129,4; 79,0; 67,3; 65,1; 64,4; 62,0; 49,7; 30,9; 27,5; 21,9; 21,3; 20,6; 10,9.

Ejemplo 5: Procedimiento para la síntesis del compuesto 9

25 Se disuelven 2,4 g (5,03 mmol) de piperazino-bis-enamina en 70 ml de diclorometano y se enfría hasta -70 °C bajo una atmósfera de gas protectora. Después se añaden gota a gota, a lo largo de 1 h, 1,3 g (10,06) de N-clorosuccinimida disueltos en 30 ml de diclorometano. La mezcla se calienta hasta -30 °C y se agita durante 2 h más. Después, la mezcla de reacción se lava con 30 ml de una disolución de Na₂CO₃ saturada y 100 ml de agua. Las capas orgánicas se separan, se secan con Na₂SO₄, se filtran y el disolvente se elimina al vacío. Se obtienen 2,7 g (4,98 mmol) de bis-cloro-bis-enamina-NOR como un polvo blanco puro.

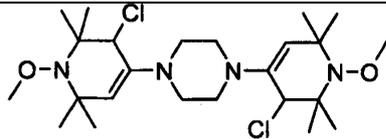
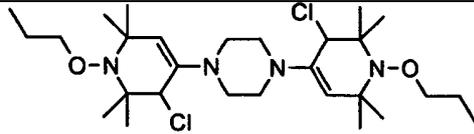
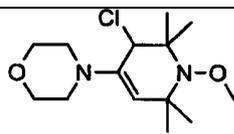
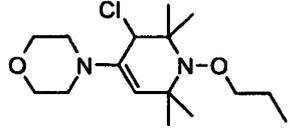
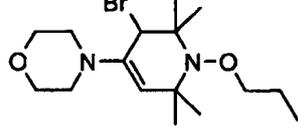
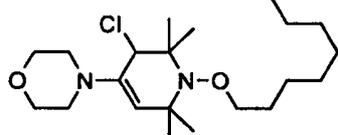
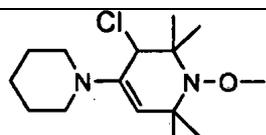
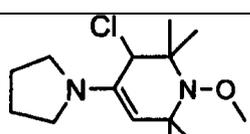
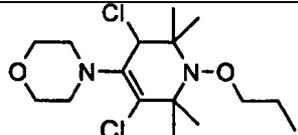
30

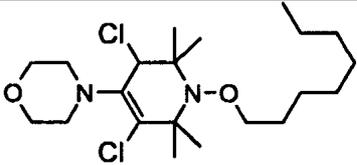
ES 2 505 492 T3

[M+H⁺] = 546

RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ = 4,48 (s, 2H); 4,11 (s, 2H); 3,80 (t, J = 6,6 Hz, 4H); 2,94 (ps, 8H); 1,58 (m, 4H); 1,42 (s, 6H); 1,32 (s, 6H); 1,25 (s, 6H); 1,21 (2, 6H); 0,96 (t, J = 7,3 Hz, 6H).

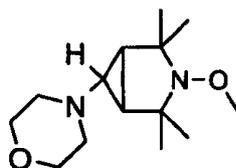
Tabla 2: Otros ejemplos

Cloroenamina	M [g/mol]	Rendimiento [%]	MS-pico [M+H ⁺]	Compuesto n.º
	489,53	98	489	8
	545,64	99	545	9
	288,82	63	289	10
	316,87	44	317	11
	361,33	20	362	12
	387,01	89	387	13
	286,85	20	287	14
	272,82	55	273	15
	351,32	85	351	16

	421,46	47	421	17
---	--------	----	-----	----

C) Alcoxiaminas estéricamente impedidas bicíclicas:

Ejemplo 7: Procedimiento para la síntesis del compuesto 18



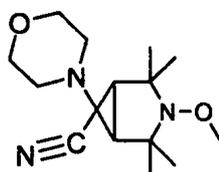
- 5 Se disolvieron 0,2 g (0,69 mmol) de morfolino-cloroenammina-NOR en 20 ml de acetonitrilo. Se añadieron 0,26 g (6,92 mmol) de NaBH₄. La mezcla se agitó a 50 °C durante 4 d. Después la mezcla se trata con 10 ml de agua y se extrae con 50 ml de diclorometano. La capa orgánica se separa, se seca con Na₂SO₄, se filtra, y el disolvente se retira al vacío. Se obtienen 0,171 g (0,67 mmol; 97%) de un aceite incoloro, que solidifica a temperatura ambiente para producir un polvo blanco.

[M+H⁺] = 255

- 10 RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 3,71 (m, 4H); 3,59 (s, 3H); 2,59 (m, 4H); 1,52 (t, J = 7,3 Hz, 1H); 1,28 (s, 6H); 1,24 (s, 6H); 1,17 (d, J = 7,3 Hz, 2H).

RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ = 66,8; 64,8; 63,7; 56,1; 51,3; 29,3; 28,1; 24,8.

Ejemplo 8: Procedimiento para la síntesis del compuesto 19



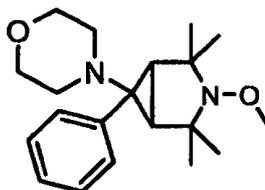
- 15 Se disuelven 1,8 g (6,312 mmol) de morfolino-cloroenammina-NOR en 20 ml de acetonitrilo. Se añaden 0,4 g (1,262 mmol) de cloruro de hexadeciltrimetilamonio y 0,45 g (9,468 mmol) de NaCN, disueltos en 2 ml de agua. La mezcla se calienta hasta 70 °C durante 3 h. Después la mezcla se enfría hasta la temperatura ambiente, se lava con 10 ml de una disolución de Na₂CO₃ saturada y se extrae con 20 ml de acetato de etilo. Las fases orgánicas reunidas se lavan con 40 ml de agua, se separan, se secan con Na₂SO₄, y se filtran. Después de la eliminación del disolvente al vacío se obtienen 1,7 g (6,08 mmol; 97%) de un polvo de color amarillo claro.

- 20 [M+H⁺] = 280

RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ = 3,75 (s a, 4H); 3,57 (s, 3H); 2,79 (s a, 4H); 1,80 (s, 2H); 1,31 (s, 6H); 1,29 (s, 6H).

RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ = 117,8; 66,4; 64,9; 64,4; 53,5; 47,2; 37,4; 27,5; 24,2.

Ejemplo 9: Procedimiento para la síntesis del compuesto 36



- 25 Se disuelven 0,2 g (0,692 mmol) de morfolino-cloroenammina-NOR en 20 ml de éter dietílico bajo una atmósfera de gas protectora y se enfría hasta -50 °C. Después se añaden 1,1 ml de una disolución de fenil-litio 1,9 M en éter dietílico gota a gota a lo largo de 30 minutos. La mezcla se calienta hasta la temperatura ambiente a lo largo de la noche y la mezcla de reacción se extingue añadiendo 20 ml de agua. Las capas orgánicas se separan, se lavan con

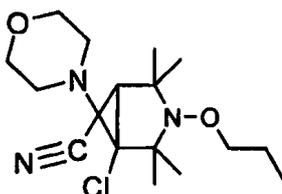
20 ml de una disolución de Na₂CO₃ saturada, 10 ml de agua, y se secan con Na₂SO₄. La disolución se concentra hasta 5 ml y se cromatografía sobre gel de sílice con hexano/acetato de etilo 2:1 para producir 0,069 g (0,207 mmol; 30%) del producto como un sólido blanco.

[M+H⁺] = 331

5 RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 7,29 (m, 2H); 7,21 (m, 1H); 7,14 (m, 2H); 3,68 (m, 4H); 3,64 (s, 3H); 2,92 (m, 2H); 2,11 (m, 2H); 1,57 (s, 2H); 1,52 (s, 3H); 1,44 (s a, 9H).

RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ = 134,8; 130,3; 128,2; 127,5; 67,0; 64,9; 64,2; 53,2; 37,7; 29,7.

Ejemplo 10: Procedimiento para la síntesis del compuesto 37 comenzando a partir del compuesto 24



10 Se disuelve 0,500 g (1,63 mmol) del compuesto 24 en 70 ml de diclorometano y se enfría hasta -70 °C bajo una atmósfera de gas protectora. Después se disuelven 0,238 g (1,78 mmol) de N-clorosuccinimida en 30 ml de diclorometano gota a gota a lo largo de un periodo de 1 h. La mezcla se calienta hasta -30 °C y se agita durante 2 h más. Después la mezcla de reacción se lava con 30 ml de una disolución de Na₂CO₃ saturada y 10 ml de agua. Las capas orgánicas se separan, se secan con Na₂SO₄, se filtran, y el disolvente se elimina al vacío. Se obtienen 0,474 g (1,38 mmol; 85%) del compuesto 37 como un polvo blanco.

15 [M+H⁺] = 342

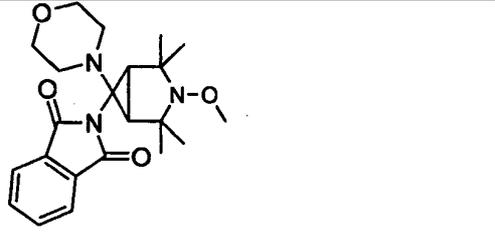
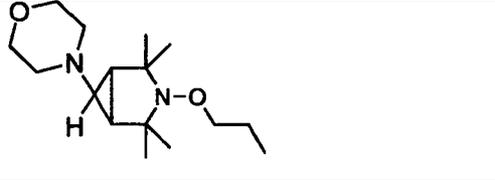
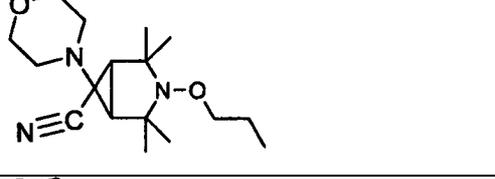
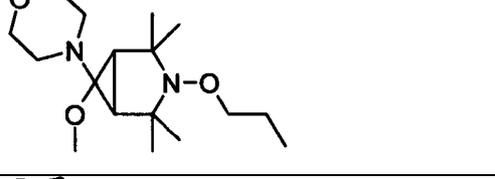
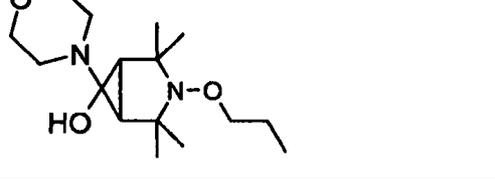
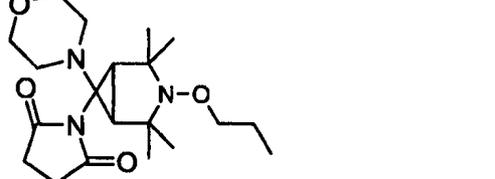
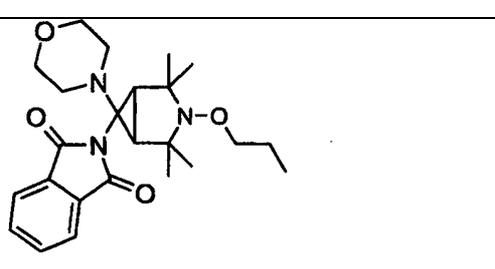
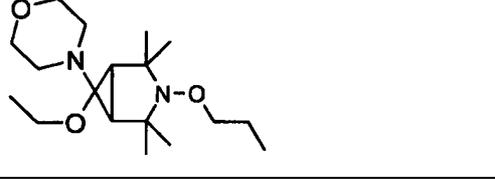
RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 3,77 (m, 2H); 3,61 (m, 4H); 2,74 (m, 4H); 1,56 (s, 1H); 1,48 (m, 2H); 1,36 (s, 3H); 1,28 (s, 3H); 1,26 (s, 3H); 1,21 (s, 3H); 0,88 (t, J = 7,5 Hz, 3H).

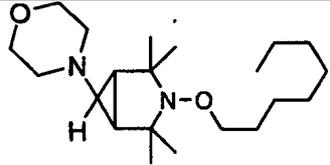
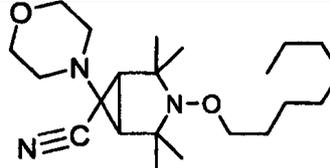
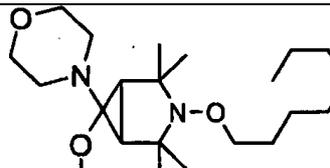
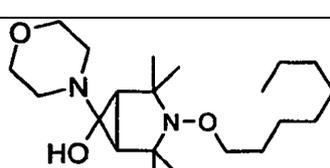
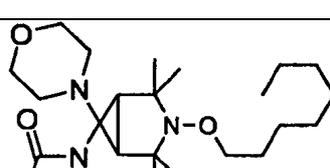
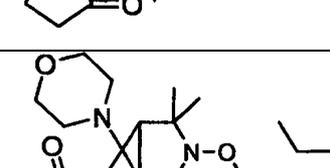
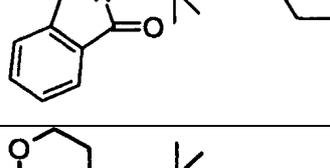
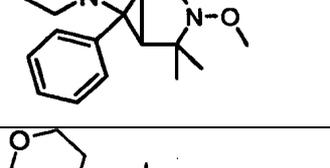
RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ = 114,8; 78,8; 66,6; 66,3; 64,3; 55,0; 53,4; 49,7; 46,3; 27,4; 24,2; 24,9; 23,6; 22,2; 11,0.

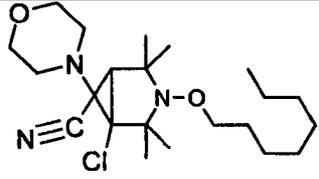
20

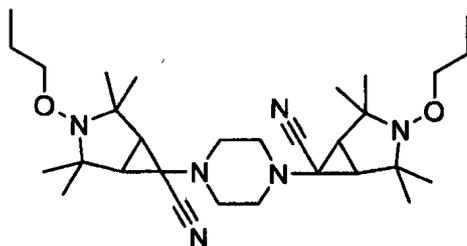
Tabla 3: Otros ejemplos

Estructura	M [g/mol]	Rendimiento [%]	MS-pico [M+H ⁺]	Compuesto n.º
	254,38	97	255	18
	279,39	97	280	19
	270,37	70	271	20
	351,45	83	352	21

	399,49	27	400	22
	282,43	88	283	23
	307,44	88	308	24
	312,46	65	313	25
	298,43	74	299	26
	379,50	57	380	27
	427,55	27	428	28
	326,48	68	327	29

	352,57	88	353	30
	377,58	77	378	31
	382,59	86	383	32
	368,56	84	369	33
	449,64	52	450	34
	497,68	58	498	35
	330,47	30	331	36
	341,88	85	342	37

	412,02	75	412	38
---	--------	----	-----	----

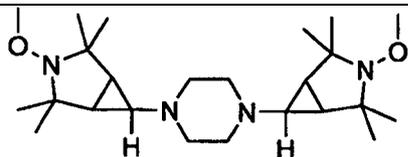
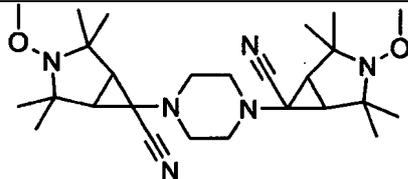
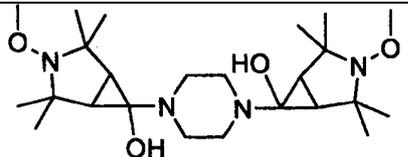
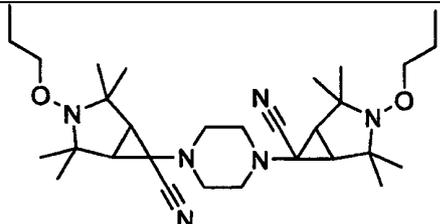
Ejemplo 11: Procedimiento para la síntesis del compuesto 42

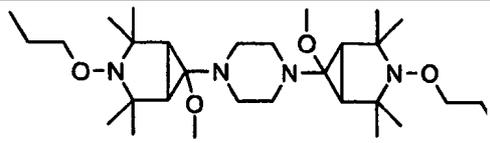
- 5 Se disolvieron 0,54 g (0,99 mmol) de piperazin-bis-cloroenammina-NOR en una mezcla de 20 ml de acetonitrilo y 10 ml de 1,2-dicloroetano. Se añadió una disolución de 0,098 g (2,00 mmol) de NaCN en 2 ml de agua y 0,046 g (0,2 mmol) de cloruro de hexadeciltrimetilamonio. La mezcla se calentó hasta 70 °C durante 24 h. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, la mezcla de reacción se lavó con 30 ml de agua y se extrajo con 30 ml de diclorometano. Las capas orgánicas se secaron con Na₂SO₄, se filtraron y el disolvente se evaporó al vacío. Se obtienen 0,430 g (0,82 mmol; 82%) como un polvo blanco puro.

[M+H⁺] = 527

- 10 RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ = 3,62 (t, J = 6,6 Hz, 4H); 2,92 (m, 4H); 2,56 (m, 2H); 1,72 (s, 4H); 1,47 (m, 4H); 1,23 (s a, 24H); 0,87 (t, J = 7,5 Hz, 6H).

Tabla 4: Otros ejemplos

Estructura	M [g/mol]	Rendimiento [%]	MS-pico [M+H ⁺]	Compuesto n.º
	420,64	70	421	39
	470,66	68	471	40
	452,64	50	453	41
	526,77	82	527	42

	536,81	56	537	43
---	--------	----	-----	----

Ejemplo 13: Ilustración de una síntesis “en una etapa”

5 Se disolvieron 1,27 g (5,00 mmol) del compuesto 3 en 30 ml de diclorometano bajo una atmósfera de gas protectora hasta -70 °C. Después se añade una disolución de 0,734 g (5,5 mmol) de N-clorosuccinimida en 30 ml de diclorometano. La mezcla se agita durante 2 h y después se calienta hasta la temperatura ambiente. Después de otra hora de agitación, el disolvente se retira al vacío y se añaden 0,38 g (7,75 mmol) de NaCN. La mezcla se disuelve en 50 ml de una mezcla 1:10 de agua/acetonitrilo y se calienta hasta 79 °C durante 3 h. Después, la mezcla se enfría hasta la temperatura ambiente, se lava con 10 ml de una dilución de Na₂CO₃ saturada y se extrae con 20 ml de acetato de etilo. Las fases orgánicas reunidas se lavan con 40 ml de agua, se separan, se secan con Na₂SO₄ y se filtran. Después de la eliminación del disolvente al vacío se obtienen 1,14 g (4,1 mmol; 82%) del compuesto 19 como un polvo blanco. Para el compuesto 19: [M+H⁺] = 280.

Ejemplos de aplicación1. Estabilización de polioles

15 Se ensaya la estabilización de polioles midiendo las temperaturas de autooxidación a través de una calorimetría de barrido diferencial.

Condiciones:

- Poliol: Lupranol 2084 (Elastogran)
- Intervalo de temperatura: 40 °C-400 °C
- Velocidad de rampa: 5 °C/min
- 20 - Condiciones de calentamiento: con aire
- Carga del sistema anticalcinación: 0,45% (con respecto al poliol)
- Resultados para las temperaturas de autooxidación: poliol no estabilizado, 140 °C; muestra estabilizada con 19, 177 °C

Se ensaya el compuesto 19.

2. Ensayo como pirorretardante en películas de PP

Se ensayan los compuestos 18 y 40 como aditivos pirorretardantes en películas de PP.

30 Se extrusiona polipropileno (Moplen® HF500 N) en un extrusor de doble huso de corrotación ZSK18 (Coperion Werner & Pfleiderer) a una temperatura T_{max} = 190 °C (zonas de calentamiento 1-7), una velocidad de procesamiento de 1 kg/h y 100 rpm con la adición de una estabilización del nivel básico (0,5% de IRGANOX B225 + 0,05% de estearato de Ca, IRGANOX B225 es una mezcla 1:1 de IRGAFOS 168 e IRGANOX 1010) y 0,5% en peso de cada uno de los compuestos 18 y 40. Después de enfriar en un baño de agua, la hebra del polímero se granula. Se preparan especímenes de ensayo mediante moldeado por compresión (películas de 250 x 110 mm, espesor = 0,2 mm, Fontune TP200, 230 °C). Las películas de ensayo se ensayan bajo las condiciones de ensayo DIN 4102-1 B2 y se comparan con Flamestab NOR 116 (producto comercial de Ciba Specialty Chemicals) como referencia.

35 Tabla A

Compuesto	Tiempo de quemado (s)	Longitud dañada (mm)
Blanco de PP (sin aditivos)	46,3	190
Flamestab NOR 116	26,1	99

ES 2 505 492 T3

Compuesto del ejemplo 18	13,6	95
Compuesto del ejemplo 40	15,6	87
DIN 4102-82 (ignición del borde; longitud de llama, 40 mm; distancia, 16 mm). Espesor de la película de PP, 200 micrómetros; longitud, 190 mm; anchura, 90 mm; procedimiento de acondicionamiento, 3 días, 50%/23 °C en cámara de acondicionamiento; humedad del laboratorio, 50%/temperatura, 23 °C.		

3. Fotoestabilización del polipropileno

5 Una formulación base de polipropileno que consiste en PP EE 013 AE (78,4% en peso, Borealis), lote maestro de negro de carbón FK Schwarz 34-270/TPO (1,5%), polvos de talco Luzenac A-20 (20,0%, Luzenac), Irganox B 215 FF (0,05%, Ciba/BASF), y estearato de Ca (al 0,05%) se mezcla en un extrusor de doble huso (25 mm) a 220 °C y después se granula. Se amasan 50 g de este compuesto y 50 mg de cada uno de los aditivos de los ejemplos 18 y 40 en un Brabender bajo una atmósfera de nitrógeno a 200 °C durante 10 min. La fusión resultante se comprime a 230 °C para producir placas con un espesor de 1 mm. Se producen especímenes de ensayo (20*60 mm) y se exponen a un envejecimiento fotoinducido según Fakra (resistencia a la luz bajo condiciones de alta temperatura, DIN 75202), PSA y SAEJ 2412 (exposición acelerada a componentes interiores de automoción utilizando un aparato de arco de xenón de irradiancia controlada). Para determinar la eficacia de fotoestabilización de los compuestos de origen, se mide el brillo de los especímenes de muestra a un ángulo de 85° y la diferencia de color delta E tras la exposición a la luz. Los datos en la tabla 2 indican el tiempo de fallo, es decir, el periodo tras el cual delta E > 2 y se produce una reducción del 50% en el brillo desde el valor inicial.

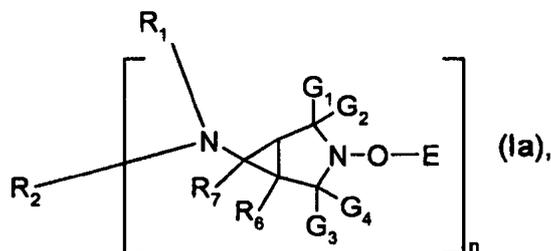
15

Tabla B

	Compuesto del ejemplo 18 - tiempo hasta el fallo en h	Compuesto del ejemplo 40 - tiempo hasta el fallo en h
PSA (50% del brillo inicial)	>2500	2500
PSA dE > 2	1500	1500
Fakra (50% del brillo inicial)	>2500	>2500
Fakra dE > 2	2500	2500
SAE J (50% del brillo inicial)	>3000	>3000
SAE J dE > 2	3000	3000

REIVINDICACIONES

1.- Un compuesto de fórmula (Ia)



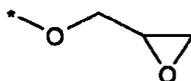
en la que G₁, G₂, G₃ y G₄ son independientemente alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, o G₁ y G₂ y/o G₃ y G₄ son juntos tetrametileno o pentametileno;

5 E es independientemente alquilo C₁-C₂₄ de cadena lineal o ramificada, alquenilo C₂-C₁₈ de cadena lineal o ramificada, alquinilo C₃-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₁₂, cicloalquenilo C₅-C₁₂, fenilo, naftilo o fenil(C₇-C₁₅)alquilo; o

dichos alquilo C₁-C₂₄ de cadena lineal o ramificada, alquenilo C₂-C₂₄ de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo C₃-C₁₂, cicloalquenilo C₅-C₁₂, y alquinilo C₃-C₂₀ pueden estar sustituidos con uno o más de -halógeno, -OH, -OR₁₂₂, -NH₂, -NHR₁₂₂, -N(R₁₂₂)₂, -NHCOR₁₂₂, -NR₁₂₂COR₁₂₂, -OCOR₁₂₂, -COR₁₂₂, -SO₂R₁₂₂, -SR₁₂₂, -SOR₁₂₂, -P(OR₁₂₂)₃, -P(O)(OR₁₂₂)₂, P(R₁₂₂)₃; o

10 dichos alquilo C₁-C₂₄ sustituido o sin sustituir, de cadena lineal o ramificada, alquenilo C₂-C₂₄ sustituido o sin sustituir de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo C₅-C₁₂, cicloalquenilo C₅-C₁₂, o alquinilo C₂-C₁₈ también pueden estar interrumpidos por uno o más grupos -O-, -NH- o NR₁₂₂-, o sus combinaciones; o

15 dichos fenilo, naftilo o fenil(C₇-C₁₅)alquilo también pueden estar sustituidos por uno o más de halógeno, -CN, -CF₃, -NO₂,

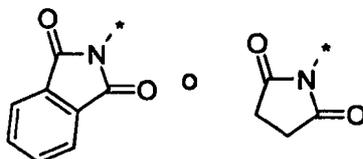


-NHR₁₂₂, -N(R₁₂₂)₂, -OH, -OR₁₂₂, -COR₁₂₂; en los que

R₁₂₂ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈ de cadena lineal o ramificada, alquenilo C₂-C₁₈ de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo C₃-C₁₀, fenilo, naftilo, o fenil(C₇-C₁₅)alquilo;

R₆ es hidrógeno o halógeno;

20 R₇ es hidrógeno, OH, CN, halógeno, alquilo C₁-C₁₈, alquenilo C₁-C₁₈, fenilo, alcoxi C₁-C₁₈, alquiltio C₁-C₁₈, NR₁₀R₁₁, en los que R₁₀ y R₁₁ son independientemente alquilo C₁-C₁₂, o juntos son cicloalquilo C₃-C₁₂, morfolina y morfolina sustituida o piperazina y piperazina sustituida o forman un grupo



en el que * es el punto de unión;

n es 1 o 2,

25 si n es 1,

R₁ y R₂ son independientemente alquilo C₁-C₂₄ de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo C₅-C₁₂, fenilo, naftilo, o fenil(C₇-C₁₅)alquilo; o

R₁ y R₂ junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un anillo de 5 a 7 miembros que puede contener otro átomo de nitrógeno, azufre u oxígeno; y que puede estar más sustituido;

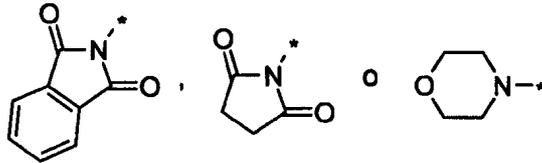
30 si n es 2,

R₁ es alquilo C₁-C₂₄ de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo C₅-C₁₂, fenilo, naftilo, o fenil(C₇-C₁₅)alquilo;

R₂ es alquileo C₁-C₁₂, alquenileno C₁-C₁₂, cicloalquileo C₅-C₇, o fenileno; o

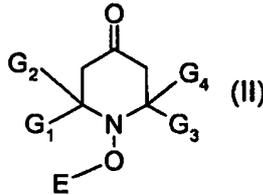
R₁ y R₂ junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un radical piperazindiilo que puede estar sustituido.

- 5 2.- Un compuesto según la reivindicación 1, en el que E es alquilo C₁-C₁₂ de cadena lineal o ramificada, pudiendo estar dicho alquilo no sustituido o sustituido con un grupo OH.
- 3.- Un compuesto según la reivindicación 1 o 2, en el que G₁, G₂, G₃ y G₄ son metilo.
- 4.- Un compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que R₇ es hidrógeno, OH, CN, Cl, fenilo, alcoxi C₁-C₁₂, o un grupo

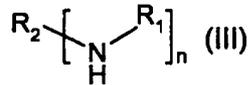


en el que * es el punto de unión.

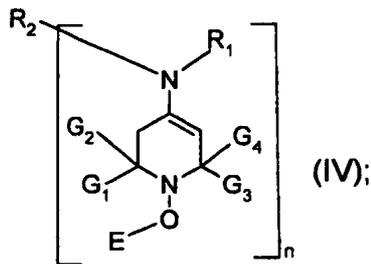
- 10 5.- Un procedimiento de preparación de un compuesto de fórmula Ia, que comprende las etapas de:
- a) hacer reaccionar un compuesto de fórmula (II)



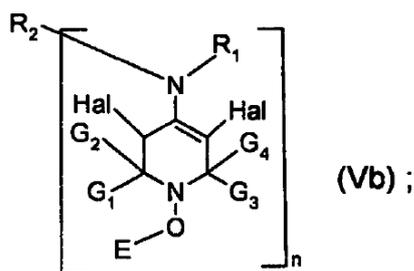
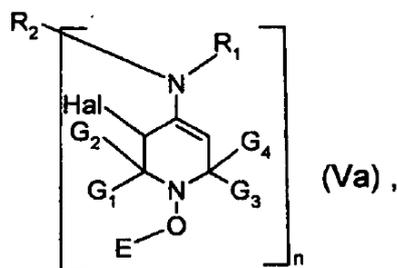
con un compuesto de amino de fórmula (III)



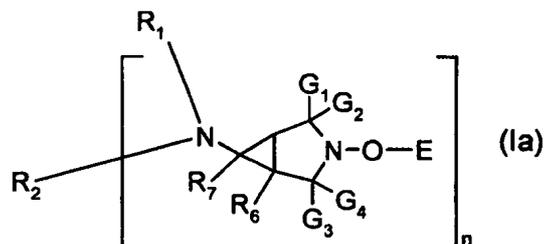
para formar una enamina de fórmula (IV)



- b) halogenar un compuesto de fórmula (IV) para producir un compuesto de fórmula (Va) o (Vb)

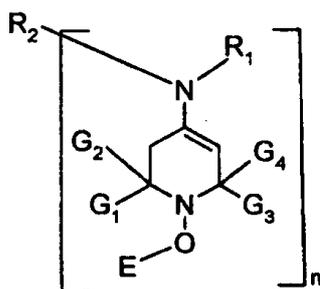


c) hacer reaccionar un compuesto de fórmula (Va) o (Vb) con un nucleófilo para producir un compuesto de fórmula (Ia)



en la que los sustituyentes G_1 , G_2 , G_3 , G_4 , E , R_1 , R_2 , R_6 y R_7 y n tienen los significados indicados en la reivindicación 1.

- 5 6.- Una composición que comprende:
- (a) un polímero orgánico sujeto a los efectos adversos del calor, el oxígeno y la luz, y
- (b) uno o más compuestos según la fórmula (Ia) de la reivindicación 1.
- 7.- Una composición según la reivindicación 6, en la que el componente (a) es un polímero orgánico termoplástico o un aglutinante de revestimiento.
- 10 8.- Una composición según la reivindicación 6, que comprende otro componente seleccionado de disolventes, pigmentos, tintes, plastificantes, antioxidantes, agentes tixotrópicos, adyuvantes de la nivelación, otros fotoestabilizantes, pasivadores metálicos, óxidos metálicos, compuestos organofosforados, hidroxilaminas, absorbentes de UV, aminas estéricamente impedidas, y sus mezclas.
- 15 9.- Un procedimiento para estabilizar un material polimérico orgánico frente a los daños por luz, oxígeno y/o calor, que comprende añadir o aplicar a dicho material al menos un compuesto según la fórmula (Ia) de la reivindicación 1.
- 10.- El uso de un compuesto según la fórmula (Ia) de la reivindicación 1 para estabilizar un polímero orgánico frente a los daños por luz, oxígeno y/o calor, o como pirorretardante.
- 11.- Un compuesto de fórmula (IV)



en la que

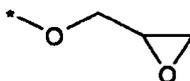
en la que G₁, G₂, G₃ y G₄ son independientemente alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, o G₁ y G₂ y/o G₃ y G₄ son juntos tetrametileno o pentametileno;

5 E es independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₂₄ de cadena lineal o ramificada, alqueno C₂-C₁₈ de cadena lineal o ramificada, alquino C₂-C₁₈, cicloalquilo C₅-C₁₂, cicloalqueno C₅-C₁₂, fenilo, naftilo o fenil(C₇-C₁₅)alquilo; o

dichos alquilo C₁-C₂₄ de cadena lineal o ramificada, alqueno C₂-C₂₄ de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo C₅-C₁₂, cicloalqueno C₅-C₁₂, y alquino C₂-C₁₈ pueden estar sustituidos con uno o más de -halógeno, -OH, -OR₁₂₂, -NH₂, -NHR₁₂₂, -N(R₁₂₂)₂, -NHCOR₁₂₂, -NR₁₂₂COR₁₂₂, -OCOR₁₂₂, -COR₁₂₂, -SO₂R₁₂₂, -SR₁₂₂, -SOR₁₂₂, -P(OR₁₂₂)₃, -P(O)(OR₁₂₂)₂, P(R₁₂₂)₃; o

10 dichos alquilo C₁-C₂₄ sustituido o sin sustituir, de cadena lineal o ramificada, alqueno C₂-C₂₄ sustituido o sin sustituir, de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo C₅-C₁₂, cicloalqueno C₅-C₁₂, o alquino C₂-C₁₈ también pueden estar interrumpidos por uno o más grupos -O-, -NH- o NR₁₂₂-, o sus combinaciones; o

dichos fenilo, naftilo o fenil(C₇-C₁₅)alquilo también pueden estar sustituidos por uno o más de halógeno, -CN, -CF₃-NO₂,



15 -NHR₁₂₂, -N(R₁₂₂)₂, -OH, -OR₁₂₂, -COR₁₂₂; en los que

R₁₂₂ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈ de cadena lineal o ramificada, alqueno C₂-C₁₈ de cadena lineal o ramificada, cicloalquilo C₅-C₁₀, fenilo, naftilo, o fenil(C₇-C₁₅)alquilo;

n es 1 o 2,

si n es 1,

20 R₁ y R₂ son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₂₄ de cadena lineal o ramificada, alqueno C₂-C₁₈ de cadena lineal o ramificada, alquino C₂-C₁₈, cicloalquilo C₅-C₁₂, cicloalqueno C₅-C₁₂, fenilo, naftilo, o fenil(C₇-C₁₅)alquilo; o

R₁ y R₂ junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un anillo de 5 a 7 miembros que puede contener otro átomo de nitrógeno u oxígeno;

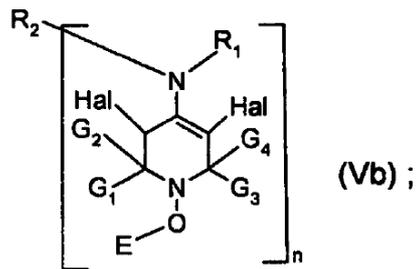
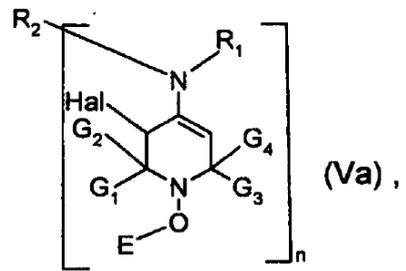
25 si n es 2,

R₁ es hidrógeno, alquilo C₁-C₂₄ de cadena lineal o ramificada, alqueno C₂-C₁₈ de cadena lineal o ramificada, alquino C₂-C₁₈, cicloalquilo C₅-C₁₂, cicloalqueno C₅-C₁₂, fenilo, naftilo, o fenil(C₇-C₁₅)alquilo;

R₂ es alqueno C₁-C₁₂, alqueno C₁-C₁₂, cicloalqueno C₅-C₇, o fenileno; o

R₁ y R₂ junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman un radical piperazindiilo.

30 12.- Un compuesto de fórmula (Va) o (Vb)



en el que los sustituyentes son como se han definido en la reivindicación 11, y Hal es halógeno.