

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 219**

51 Int. Cl.:

C07D 327/06 (2006.01)

C07C 323/15 (2006.01)

C07C 323/52 (2006.01)

C07B 63/04 (2006.01)

C09K 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2009 E 09731658 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.12.2014 EP 2276754**

54 Título: **Estabilización y modificación superficial de materiales orgánicos**

30 Prioridad:

17.04.2008 EP 08154680

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.02.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GERSTER, MICHÈLE y
MIHALIC, MANUEL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 530 219 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).

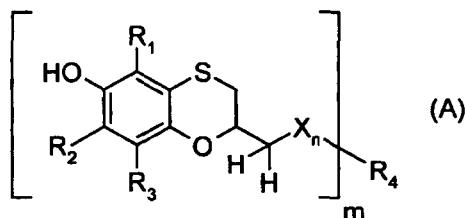
DESCRIPCIÓN

Estabilización y modificación superficial de materiales orgánicos

La presente invención se refiere a composiciones que comprenden un material orgánico, preferentemente un polímero o un lubricante, y a derivados de benzoxatiano, así como al uso de los mismos para estabilizar materiales orgánicos frente a la degradación oxidativa, térmica o fotoinducida y/o como reductores de la energía superficial para materiales orgánicos.

Los estabilizadores conocidos no satisfacen en todos los aspectos los elevados requerimientos que se requiere cumpla un estabilizador, en especial en lo referente a vida útil de almacenamiento, absorción de agua, sensibilidad a la hidrólisis, estabilización en proceso, propiedades de color, volatilidad, comportamiento de migración, compatibilidad y mejora en la fotoprotección. Como resultado, continua existiendo una necesidad de estabilizadores eficaces para materiales orgánicos que sean sensibles a la degradación oxidativa, térmica o fotoinducida y/o cumplan los requerimientos como reductores de la energía superficial para materiales orgánicos, por ejemplo, para aumentar la repelencia a aceite y agua de materiales orgánicos.

El documento US 4 621 109 A divulga derivados de 2,3-dihidrobenz-4-oxa-1-tiina de fórmula general A

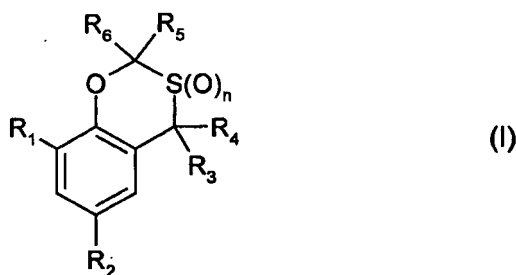


en la que cada uno de R_1 , R_2 y R_3 es hidrógeno, metilo o metoxi, y R_2 y R_3 juntos pueden ser además un anillo de benceno condensado, R_4 es hidrógeno o un radical hidrocarbonado alifático m-valente que puede estar interrumpido por azufre y/o llevar grupos tiol como sustituyentes, o es halógeno cuando n es cero, X es -O-, -S- o -O-CO-, m es 1 o 2 y n es cero o 1. Se describe la preparación de dicho derivado y composiciones que contienen dicho derivado y un material orgánico. Los derivados son útiles como antioxidantes para materiales orgánicos.

Ahora se ha encontrado que derivados de benzoxatiano son particularmente adecuados para su uso como estabilizadores para materiales orgánicos que son susceptibles a la degradación oxidativa, térmica o fotoinducida y/o como reductores de la energía superficial para materiales orgánicos.

En consecuencia, la invención se refiere a una composición que comprende

- a) un material orgánico sujeto a degradación oxidativa, térmica o fotoinducida, y
- b) al menos un compuesto de fórmula I

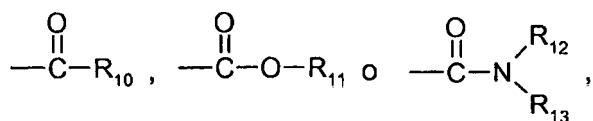


en la que

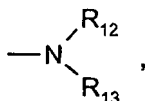
R_1 y R_2 independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C_1 - C_{25} , alquenilo C_2 - C_{25} , fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C_1 - C_4 ; fenilalquilo C_7 - C_9 no sustituido o sustituido con alquilo C_1 - C_4 ; $-\text{CH}(\text{R}_7)-\text{S}(\text{O})_n-\text{R}_8$ o $-\text{CH}(\text{R}_7)-\text{S}(\text{O})_n-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}_7)-\text{R}_9$,

R_3 y R_4 independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C_1 - C_{25} , fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C_1 - C_4 ,

R_5 y R_6 independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C_1 - C_{25} , alquilo C_2 - C_{25} interrumpido por oxígeno; fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C_1 - C_4 ; halógeno, -CN, $-\text{NO}_2$,



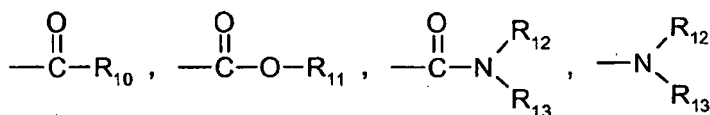
R₇ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂,



fenilo no sustituido o sustituido con halógeno o con alquilo C₁-C₄;

- 5 R₈ es un alquilo o alquenoil perfluorado monovalente, un radical orgánico lineal o ramificado que tiene cuatro a doce átomos de carbono totalmente fluorados,

R₉ es -CN, -S(O)_n-R₁₀,

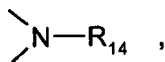


o -NO₂,

- 10 R₁₀ es hidrógeno, alquilo C₁-C₂₅, fenilalquilo C₇-C₉, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; cicloalquilo C₅-C₈ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄;

R₁₁ es hidrógeno, metal alcalino, alquilo C₁-C₂₅, fenilalquilo C₇-C₉, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; cicloalquilo C₅-C₈ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; o alquilo C₃-C₂₅ que está interrumpido por oxígeno o azufre;

- 15 R₁₂ y R₁₃ independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₂₅, alcanoilo C₁-C₄, fenilalquilo C₇-C₉, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; o R₁₂ y R₁₃, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo heterocíclico de 5, 6 o 7 miembros que no está sustituido o está sustituido con alquilo C₁-C₄ o está interrumpido por oxígeno, azufre o



- 20 R₁₄ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈ o bencilo, y

n es 0, 1 o 2.

- 25 El alquilo que tiene hasta 25 átomos de carbono es un radical ramificado o no ramificado, por ejemplo 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, 1,1,3,3,5,5-hexametilhexilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, eicosilo o docosilo.

El alcanoilo que tiene hasta 4 átomos de carbono es un radical ramificado o no ramificado tal como, por ejemplo formilo, acetilo, propionilo, butanoilo o pivaloilo.

- 30 El alquenoil que tiene hasta 2 a 25 átomos de carbono es un radical ramificado o no ramificado tal como, por ejemplo, vinilo, propenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, isobutenilo, n-2,4-pentadienilo, 3-metil-2-butenilo, n-2-octenilo, n-2-dodecenilo, iso-dodecenilo, oleilo, n-2-octadecenilo o n-4-octadecenoilo.

El fenilo sustituido con alquilo C₁-C₄, que preferentemente contiene 1 a 3, preferentemente 1 o 2 grupos alquilo, 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 o 2,6-dietilfenilo.

- 35 El fenilalquilo C₇-C₉ es, por ejemplo, bencilo, α-metilbencilo, α,α-dimetilbencilo o 2-feniletilo.

Fenilalquilo C₇-C₉ sustituido con alquilo C₁-C₄ es, por ejemplo 4-metilbencilo, 4-metil-α-metilbencilo, 4-metil-α,α-dimetilbencilo o 4-metilfenil-2-etilo.

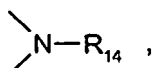
Alquilo C₃-C₂₅ interrumpido por oxígeno o azufre es, por ejemplo, CH₃-O-CH₂CH₂-, CH₃-S-CH₂CH₂-, CH₃-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, CH₃-(O-CH₂CH₂)₂O-CH₂CH₂-, CH₃-(O-CH₂CH₂)₃O-CH₂CH₂- o CH₃-(O-CH₂CH₂)₄O-CH₂CH₂-.

Halógeno es por ejemplo fluoro, cloro, bromo o yodo.

5 Un alquilo o alqueniilo perfluorado monovalente, un radical orgánico lineal o ramificado que tiene cuatro a doce átomos de carbono totalmente fluorados es por ejemplo -(CF₂)_mCF₃ o -CH₂CH₂(CF₂)_mCF₃ donde m es 3 a 19, preferentemente 3 a 12. Los restos perfluoroalquilo representan también mezclas de restos perfluoroalquilo, lo que significa que R₈ normalmente contiene, de forma concomitante, una pequeña fracción de grupos perfluoroalquilo con un menos número de átomos de carbono y una pequeña fracción de grupos perfluoroalquilo con un mayor número de átomos de carbono.

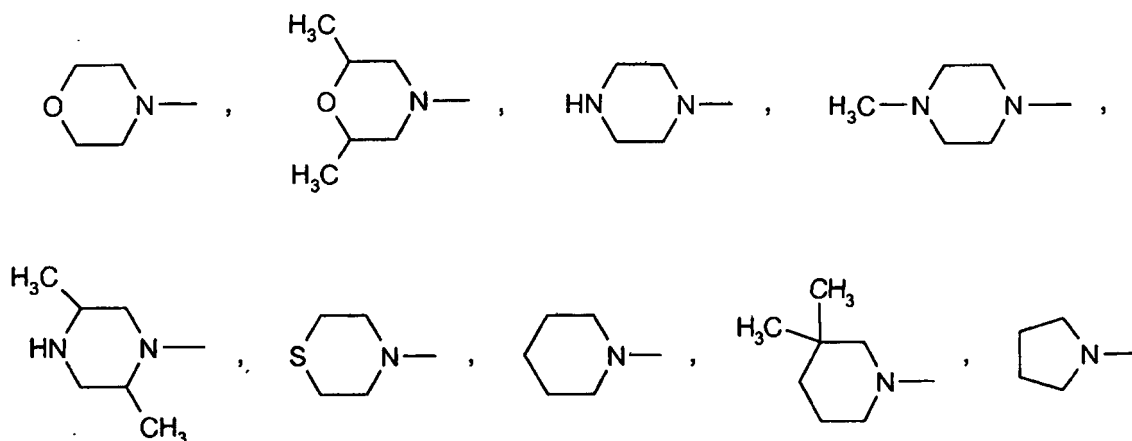
10 Un cicloalquilo C₅-C₈ sustituido con alquilo C₁-C₄ es, por ejemplo, ciclopentilo, metilciclopentilo, dimetilciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, dimetilciclohexilo, trimetilciclohexilo, terc-butilciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo. Se da preferencia a ciclohexilo y terc-butilciclohexilo.

Cuyo R₁₂ y R₁₃ junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo heterocíclico de 5, 6 o 7 miembros que no está sustituido o está sustituido con alquilo C₁-C₄ o está interrumpido por oxígeno, azufre o

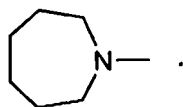


15

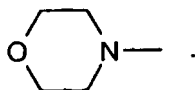
esto denota, por ejemplo, los siguientes radicales:



o



20 R₁₂ y R₁₃ preferentemente forman con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un anillo heterocíclico de 6 miembros interrumpido por oxígeno, tal como, por ejemplo,



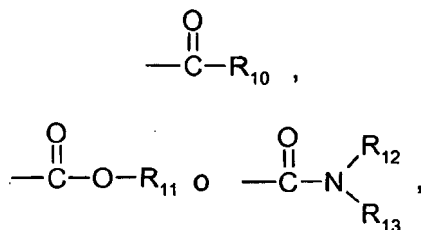
Composiciones que son de interés incluyen aquellas que comprenden como componente (b) un compuesto de fórmula I, en la que

25 R₁ y R₂ independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, alqueniilo C₂-C₁₈, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; fenilalquilo C₇-C₉ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; -CH(R₇)-S(O)_n-R₈ o -CH(R₇)-S(O)_n-CH₂-CH(R₇)-R₉,

R₃ y R₄ independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄,

30 R₅ y R₆ independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, alquilo C₂-C₁₈ interrumpido por oxígeno;

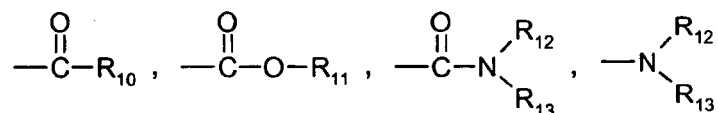
fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; halógeno, -CN,



R₇ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂ o fenilo,

- 5 R₈ es un alquilo o alqueno perfluorado monovalente, un radical orgánico lineal o ramificado que tiene cuatro a doce átomos de carbono totalmente fluorados,

R₉ es -CN, -S(O)_n-R₁₀,

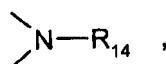


o -NO₂,

- 10 R₁₀ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, fenilalquilo C₇-C₉, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; cicloalquilo C₅-C₈ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄;

R₁₁ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, fenilalquilo C₇-C₉, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; cicloalquilo C₅-C₈ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; o alquilo C₃-C₁₈ que está interrumpido por oxígeno o azufre;

- 15 R₁₂ y R₁₃ independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, fenilalquilo C₇-C₉, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; o R₁₂ y R₁₃, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo heterocíclico de 5, 6 o 7 miembros que no está sustituido o está sustituido con alquilo C₁-C₄ o está interrumpido por oxígeno, azufre o



R₁₄ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈ o bencilo, y

- 20 n es 0, 1 o 2.

Composiciones que son de interés incluyen aquellas que comprenden como componente (b) al menos un compuesto de fórmula I en la que R₃ y R₅ son hidrógeno.

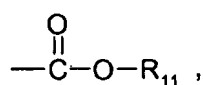
Se da preferencia a composiciones comprenden como componente (b) al menos un compuesto de fórmula I en la que

- 25 R₁ y R₂ independientemente uno de otro son alquilo C₁-C₄, -CH(R₇)-S(O)_n-R₈ o -CH(R₇)-S(O)_n-CH₂-CH(R₇)-R₉,

R₇ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄,

R₈ es un alquilo o alqueno perfluorado monovalente, un radical orgánico lineal o ramificado que tiene cuatro a doce átomos de carbono totalmente fluorados,

R₉ es



- 30

R₁₁ es hidrógeno o alquilo C₁-C₁₂, y

n es 0, 1 o 2.

Se da preferencia a composiciones que comprenden como componente (b) al menos un compuesto de fórmula I en

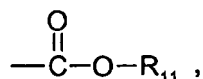
la que

R_1 y R_2 independientemente uno de otro son alquilo C_1-C_4 , $-CH(R_7)-S(O)_n-R_8$ o $-CH(R_{7a})-S(O)_n-CH_2-CH(R_{7b})-R_9$,

R_7 , R_{7a} y R_{7b} independientemente uno de otro son hidrógeno o alquilo C_1-C_4 ,

5 R_8 es un alquilo o alqueniilo perfluorado monovalente, un radical orgánico lineal o ramificado que tiene cuatro a doce átomos de carbono totalmente fluorados,

R_9 es



R_{11} es hidrógeno o alquilo C_1-C_{12} , y

10 n es 0, 1 o 2. También se da preferencia a composiciones que comprenden como componente (b) al menos un compuesto de fórmula I en la que

R_8 es $-(CF_2)_mCF_3$ o $-CH_2-CH_2-(CF_2)_mCF_3$, y

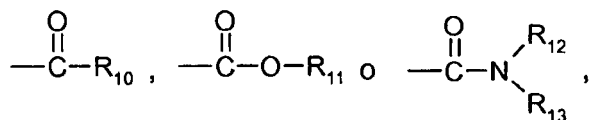
m es 3 a 12.

También se da preferencia a composiciones que comprenden como componente (b) al menos un compuesto de fórmula I en la que

15 R_1 y R_2 independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} , fenilo, bencilo, $-CH(R_7)-S(O)_n-R_8$ o $-CH(R_7)-S(O)_n-CH_2-CH(R_7)-R_9$,

R_3 y R_4 independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} o fenilo,

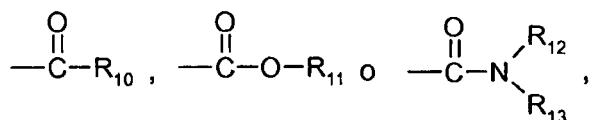
R_5 y R_6 independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} , fenilo, halógeno, $-CN$,



20 R_7 es hidrógeno o alquilo C_1-C_{12} ,

R_8 es $-(CF_2)_mCF_3$ o $-CH_2-CH_2-(CF_2)_mCF_3$,

R_9 es $-CN$,



R_{10} es alquilo C_1-C_{12} , fenilalquilo C_7-C_9 , fenilo o cicloalquilo C_5-C_8 ,

25 R_{11} es hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} , bencilo, fenilo o cicloalquilo C_5-C_8 o alquilo C_3-C_{18} ,

R_{12} y R_{13} independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} , bencilo, fenilo; o R_{12} y R_{13} , junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo heterocíclico de 6 miembros,

m es 3 a 12, y

n es 0, 1 o 2.

30 Se da particular preferencia a composiciones que comprenden como componente (b) al menos un compuesto de fórmula I en la que

R_1 es alquilo C_1-C_4 , $-CH(R_7)-S(O)_n-R_8$ o $-CH(R_7)-S(O)_n-CH_2-CH(R_7)-R_9$,

R_2 es alquilo C_1-C_4 , $-CH(R_7)-S(O)_n-R_8$ o $-CH(R_7)-S(O)_n-CH_2-CH(R_7)-R_9$,

R_3 es hidrógeno,

R₄ es hidrógeno o fenilo,

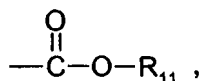
R₅ es hidrógeno,

R₆ es hidrógeno o fenilo,

R₇ es hidrógeno,

5 R₈ es -CH₂-CH₂-(CF₂)₃CF₃ o -CH₂-CH₂-(CF₂)₇CF₃,

R₉ es



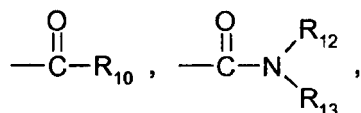
R₁₁ es hidrógeno o alquilo C₁-C₈, y

n es 0, 1 o 2.

10 También se da preferencia a composiciones que comprenden como componente (b) al menos un compuesto de fórmula I en la que

También se da preferencia a composiciones que comprenden como componente (b) al menos un compuesto de fórmula I en la que

R₉ es -CN, -S(O)_n-R₁₀,



15

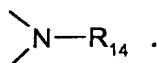
o -NO₂.

También se da preferencia a composiciones que comprenden como componente (b) al menos un compuesto de fórmula I en la que R₁₁ es alquilo C₁-C₂₅, fenilalquilo C₇-C₉, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; cicloalquilo C₅-C₈ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; o alquilo C₃-C₂₅ que está interrumpido por oxígeno o azufre.

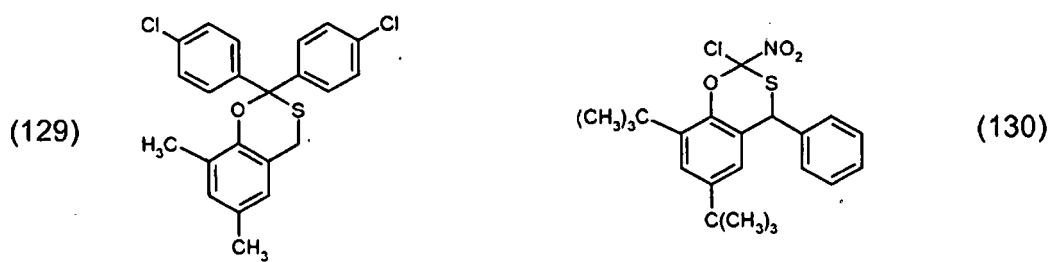
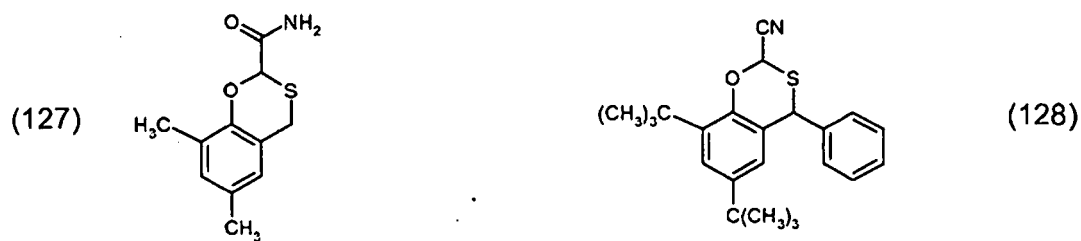
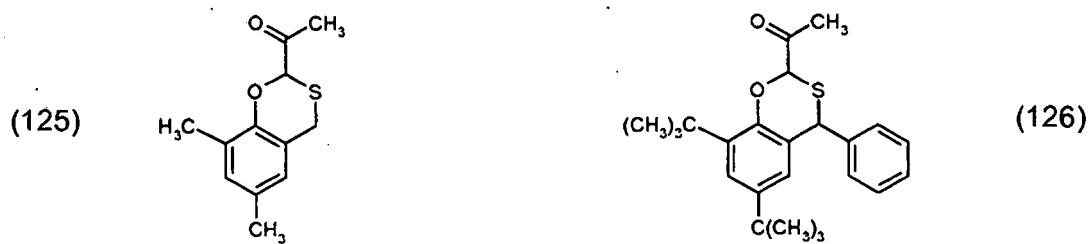
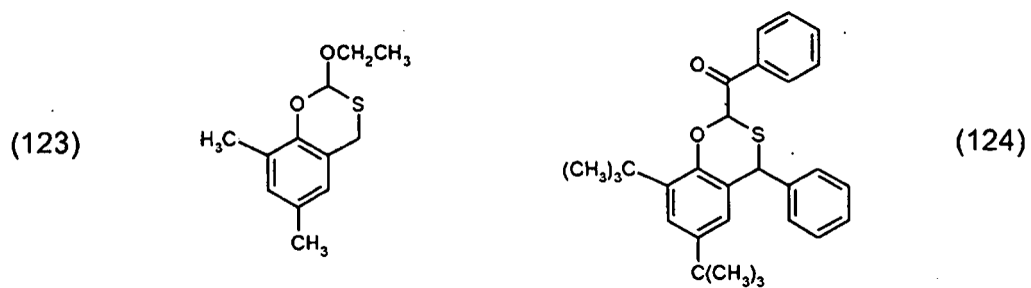
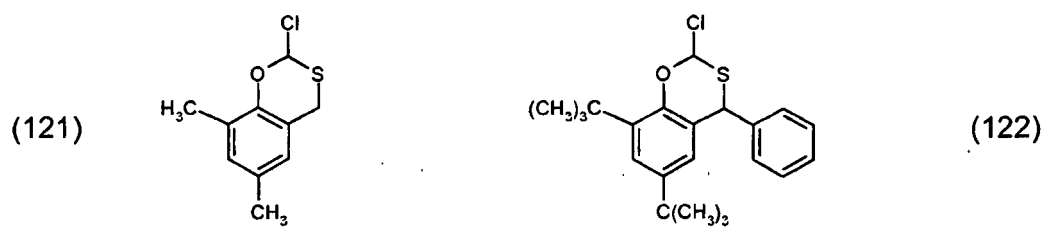
20

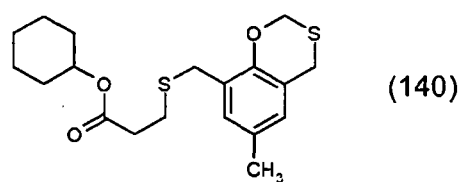
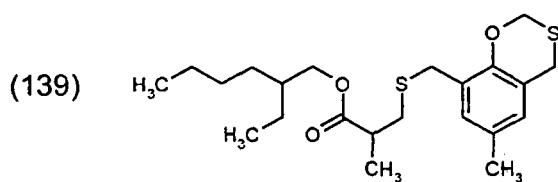
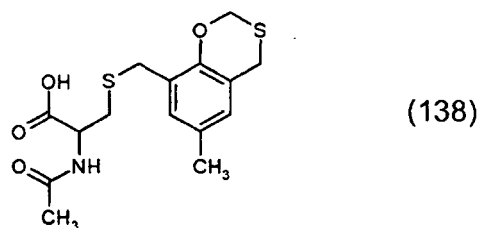
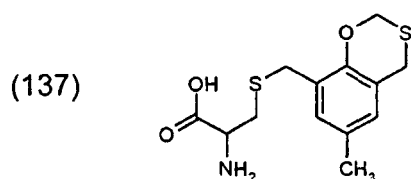
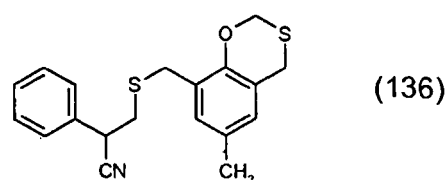
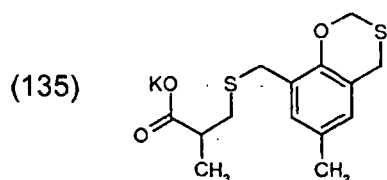
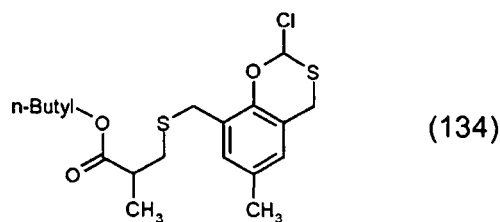
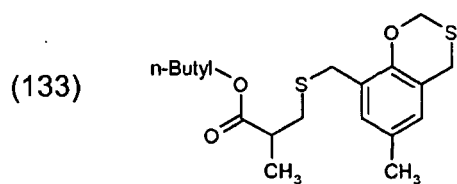
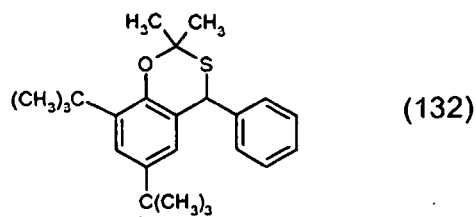
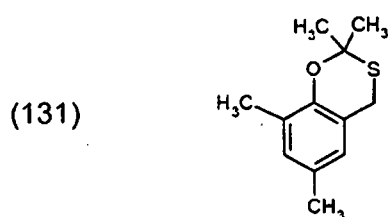
También se da preferencia a composiciones que comprenden como componente (b) al menos un compuesto de fórmula I en la que R₁₂ y R₁₃ de forma independiente uno de otro son alquilo C₁-C₂₅, alcanoilo C₁-C₄, fenilalquilo C₇-C₉, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; o R₁₂ y R₁₃, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo heterocíclico de 5, 6 o 7 miembros que no está sustituido o está sustituido con alquilo C₁-C₄ o está interrumpido por oxígeno, azufre o

25



Son especialmente preferentes los compuestos 101 - 120 de acuerdo con la Tabla 1 y los siguientes compuestos 121 - 140.





El componente (b) es adecuado para estabilizar materiales orgánicos frente a la degradación oxidativa, térmica o fotoinducida. Ejemplos de tales materiales son:

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 (el cual 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 ultra alto (HDPE-UHMW), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de densidad baja (LDPE), polietileno lineal de densidad baja (LLDPE), (VLDPE) y (ULDPE). Poliolefinas, esto es los polímeros de monoolefinas ejemplificados en el párrafo precedente, preferentemente polietileno y polipropileno, que pueden prepararse por diferentes procedimientos, y especialmente por los siguientes:

a) polimerización con radicales (normalmente a alta presión y a temperatura elevada).

b) polimerización catalítica utilizando un catalizador que normalmente contiene uno o más metales de los grupos IVb, Vb, VIb o VII de la Tabla Periódica. Estos metales tienen usualmente uno o más de un ligando, típicamente óxidos, haluros, alcoholatos, ésteres, éteres, aminas, alquinos, alquenos y/o arilos que pueden ser coordinados π o σ . Estos complejos metálicos pueden estar en forma libre o fijados sobre sustratos,

típicamente sobre cloruro de magnesio, cloruro de titanio (III), alúmina u óxido de silicio activados. Estos catalizadores pueden ser solubles o insolubles en el medio de polimerización. Los catalizadores pueden utilizarse por sí mismos en la polimerización o pueden utilizarse activadores adicionales, típicamente alquilo metálicos, hidruros metálicos, haluros de alquilo metálicos, óxidos de alquilo metálicos o alquilo xanos metálicos, siendo dichos metales elementos de los grupos Ia, IIa y/o IIIa de la Tabla Periódica. Los activadores pueden modificarse convenientemente con grupos adicionales éster, éter, amina o silil éter. Estos sistemas catalizadores son denominados usualmente catalizadores Phillips, Estándar Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (Dupont), metaloceno o de sitio individual (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).

3. Copolímeros de monoolefinas y diolefinas entre sí o con otros monómeros de vinilo, por ejemplo, copolímeros etileno/propileno, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y mezclas de los mismos 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/metil penteno, copolímeros de etileno/hepteno, copolímeros de etileno/octeno, copolímeros de etileno/vinilciclohexano, copolímeros de etileno/cicloolefina (por ejemplo, etileno/norborneno como COC), copolímeros de etileno/1-olefinas, donde 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 los terpolímeros del etileno con propileno y un dieno tal como hexadieno, dicitropentadieno o etilideno-norboneno; y mezclas de tales copolímeros entre sí y con polímeros mencionados en 1) más arriba, por ejemplo copolímeros de polipropileno/etileno-propileno, copolímeros de LDPE/etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de LDPE/etileno-ácido acrílico (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA y copolímeros alternantes o aleatorios de polialquilenos/monóxido de carbono y mezclas de los mismos con otros polímeros, poliamidas.

4. Resinas de hidrocarburos (por ejemplo C₅-C₉) incluyendo modificaciones hidrogenadas de los mismos (por ejemplo, aglomerantes) y mezclas de polialquilenos y almidones. Homopolímeros y copolímeros de 1.) – 4.) pueden tener cualquier estereoestructura que incluye sindiotáctica, isotáctica, hemiisotáctica o atáctica; donde se prefieren los polímeros atácticos. También se incluyen los polímeros de estereobloque.

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

6. Homopolímeros y copolímeros aromáticos derivados de monómeros aromáticos de vinilo incluyendo estireno, α-metilestireno, todos los isómeros de viniltolueno, especialmente p-viniltolueno, todos los isómeros de etil estireno, propil estireno, vinil bifenilo, vinil naftaleno y vinil antraceno, y mezclas de los mismos. Homopolímeros y copolímeros que pueden tener cualquier estructura incluyendo sindiotáctica, isotáctica, hemiisotáctica o atáctica; donde se prefieren los polímeros atácticos. También se incluyen los polímeros de estereobloque.

6a. Copolímeros incluyendo los monómeros de aromáticos de vinilo antes mencionados y comonómeros seleccionados de etileno, propileno, dienos, nitrilos, ácidos, anhídridos maléicos, maleimidados, anhídridos, acetato de vinilo y cloruro de vinilo o derivados acrílicos y mezclas de los mismos, estireno/butadieno, estireno acrilonitrilo, estireno/etileno (interpolímeros), estireno-metacrilato de alquilo, estireno/butadieno/acrilato de alquilo, estireno/butadieno/metacrilato de alquilo, estireno/anhídrido maléico, estireno/acrilonitrilo/acrilato de metilo; mezclas de copolímeros de estireno de alta resistencia al impacto y otros polímeros, por ejemplo, un poliácilato, un polímero de dieno o un terpolímero etileno/propileno/dieno; y copolímeros de bloque del estireno tales como estireno/ butadieno/estireno, estireno/isopreno/estireno, estireno/etileno/butileno/estireno o estireno/etileno/propileno/estireno.

6b. Polímeros aromáticos hidrogenados derivados de la hidrogenación de polímeros mencionados en 6.) especialmente incluyendo policiclohexiletileno (PCHE) preparado por hidrogenación de poliestireno atáctico denominado frecuentemente polivinilciclohexano (PVCH).

6c. Polímeros aromáticos hidrogenados derivados de la hidrogenación de polímeros mencionados en 6a.). Homopolímeros y copolímeros que pueden tener cualquier estereoestructura incluyendo sindiotáctica, isotáctica, hemiisotáctica o atáctica; donde se prefieren los polímeros atácticos. También se incluyen polímeros de estereobloque.

7. Copolímeros de injerto de monómeros aromáticos de vinilo tales como estireno o α-metilestireno, por ejemplo copolímeros de estireno sobre polibutadieno, estireno sobre polibutadieno-estireno o polibutadieno-acrilonitrilo; estireno y acrilonitrilo (o metacrilonitrilo) sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo sobre polibutadieno; estireno y anhídrido maléico sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y anhídrido maléico 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 acrilatos de polialquilo o metacrilatos de polialquilo, estireno y acrilonitrilo sobre copolímeros de acrilato /butadieno, así como mezclas de los mismos con los copolímeros listados en 6), por ejemplo, las mezclas de copolímeros conocidas como polímeros ABS, MBS, ASA o AES.

- 5 8. Polímeros que contienen halógenos tales como policloropreno, cauchos clorados, copolímeros clorados y bromados de isobutileno-isopreno (caucho de halobutilo), polietileno clorado o sulfoclorado, copolímeros de etileno y etileno clorado, homo y copolímeros de epiclorhidrina, especialmente 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 copolímeros de los mismos tales como copolímeros de cloruro de vinilo/cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo/ acetato de vinilo o cloruro de vinilideno/acetato de vinilo.
- 10 9. Polímeros derivados de ácidos α,β -insaturados y derivados de los mismos tales como poli(acrilatos y polimetacrilatos; poli(metacrilatos de metilo), poli(acrilamidas y poli(acrilonitrilos, modificados para impacto con acrilato de butilo.
- 15 10. Copolímeros de los monómeros mencionados en 9) entre sí o con otros monómeros saturados, por ejemplo copolímeros de acrilonitrilo/butadieno, copolímeros de acrilonitrilo/acrilato de alquilo, copolímeros de acrilonitrilo/acrilato de alcoxialquilo o acrilonitrilo/haluro de vinilo, o terpolímeros de acrilonitrilo/metacrilato de alquilo/butadieno.
- 20 11. Polímeros derivados de alcoholes y aminas insaturados con los derivados acilo o acetales de los mismos, por ejemplo poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), poli(estearato de vinilo), poli(benzoato de vinilo), poli(maleato de vinilo), poli(butiral vinílico), poli(ftalato de alilo) o polialil melamina; así como sus copolímeros con olefinas mencionadas en 1) más arriba.
- 25 12. Homopolímeros y copolímeros de éteres cíclicos tales como polialquilen glicoles, poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno) o copolímeros de los mismos con éteres de bisglicídilo.
- 30 13. Poliacetales tales como polioximetileno y aquellos polioximetilenos que contienen óxido de etileno como comonomero; poliacetales modificados con poliuretanos termoplásticos, acrilatos o MBS.
- 35 14. Óxidos y sulfuros de polifenileno, y mezclas de óxidos de polifenileno con polímeros de estireno o poliamidas.
- 40 15. Poliuretanos derivados de poliéteres, poliésteres o polibutadienos terminados en hidroxilo por un lado y poliisocianatos alifáticos o aromáticos por el otro, así como precursores de los mismos.
- 45 16. Poliamidas y copoliamidas derivadas de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o las 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 provienen de m-xileno diamina 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-trimetilhexametilen tereftalamida o poli-m-fenilen isoftalamida; y también copolímeros de bloque de las poliamidas antes mencionadas con poliolefinas, copolímeros de olefinas, ionómeros o elastómeros enlazados químicamente o injertados; o con poliéteres, por ejemplo, polietilen glicol, polipropilén glicol o politetrametilen glicol; así como poliamidas o copoliamidas modificadas con EPDM o ABS; y poliamidas condensadas durante el procesado (sistemas de poliamida RIM).
- 50 17. Poliureas, poliimidas, poliamido-imidas, polieterimidas, poliesterimidas, polihidantoínas y polibencimidazoles.
- 55 18. Poliésteres derivados de ácidos dicarboxílicos y dioles y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o las correspondientes lactonas o lactidas, por ejemplo, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, tereftalato de poli-1,4-dimetilciclohexano, naftalato de polialquilo y polihidroxibenzoatos, así como ésteres copoliméricos derivados de poliéteres terminados en hidroxilo y también poliésteres modificados con policarbonatos o MBS. Los copoliésteres pueden comprender, por ejemplo, aunque sin quedar limitados a los mismos-, polibutilensuccinato/tereftalato, polibutilenadipato/tereftalato, politetrametilenadipato/tereftalato, polibutilensuccinato/adipato, polibutilensuccinato/carbonato, copolímero de poli-3-hidroxibutirato/octanoato, poli-terpolímero de 3-hidroxibutirato/hexanoato/decanoato. Además, los poliésteres alifáticos pueden comprender, por ejemplo, aunque sin quedar limitados a los mismos- la clase de poli(hidroxialcanoatos), en particular, poli(propiolactona), poli(butiolactona), poli(pivalolactona), poli(valerolactona) y poli(caprolactona), polietilensuccinato, polipropilensuccinato, polibutilensuccinato, polihexametilensuccinato, polietilenadipato, polipropilenadipato, polibutilenadipato, polihexametilenadipato, polietilenoxalato, polipropilenoxalato, polibutilenoxalato, polihexametilenoxalato, polietilensebacato, polipropilensebacato, polibutilensebacato y poli(ácido láctico) (PLA) así como los correspondientes poliésteres modificados o MBS. El término "poli(ácido láctico) (PLA)" designa un homopolímero, preferentemente de poli-L-lactida y cualquiera de sus mezclas o aleaciones con otros polímeros; un copolímero de ácido láctico o lactida con otros monómeros, tales como ácidos hidroxí-carboxílicos, como por ejemplo, ácido glicólico, ácido 3-hidroxí-butírico, ácido 4-hidroxí-butírico, ácido 4-hidroxí-valérico, ácido 5-hidroxí-valérico, ácido 6-hidroxí-caproico y formas cíclicas de los mismos; los términos "ácido láctico" o "lactida" incluyen ácido L-láctico, ácido D-láctico, mezclas y dímeros de los mismos, es decir, L-lactida, D-lactida, meso-lactida y cualquiera de las mezclas de los mismos.

19. Policarbonatos y poliéster carbonatos.
20. Policetonas.
21. Polisulfonas, poliéter sulfona y poliéter cetonas.
- 5 22. Polímeros reticulados derivados de aldehídos por un lado y fenoles, ureas y melaminas por otro lado, tales como resinas fenol/formaldehído, resinas urea/formaldehído y resinas melamina/formaldehído.
23. Resinas alquídicas secantes y no secantes.
24. Resinas de poliéster insaturado derivados de copoliésteres de ácidos dicarboxílicos saturados y no saturados con alcoholes polihidroxilados y compuestos de vinilo, agentes reticulantes, y también modificaciones con contenido de halógeno de los mismos con baja inflamabilidad.
- 10 25. Resinas acrílicas reticulables derivadas de acrilatos sustituidos, por ejemplo epoxi acrilatos, acrilatos de uretano o acrilatos de poliéster.
26. Resinas alquídicas, resinas de poliéster y resinas de acrilato reticuladas con resinas de melanina, resinas de urea, isocianatos, isocianuratos, poliisocianatos o resinas epoxi.
- 15 27. Resinas epoxi reticuladas derivadas de compuestos alifáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos o aromáticos de glicidilo, por ejemplo, productos de éteres de diglicidilo del bisfenol A y bisfenol F, los cuales están reticulados con agentes de endurecimiento habituales tales como anhídridos o aminas, con o sin aceleradores.
28. Polímeros naturales tales como celulosa, caucho, gelatina y derivados homólogos de los mismos químicamente modificados, por ejemplo acetatos de celulosa, propionatos de celulosa y butiratos de celulosa, o los éteres de celulosa tales como metil celulosa; así como resinas y sus derivados.
- 20 29. Mezclas de los polímeros antes mencionados (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/termoplásticos PUR, PC/termoplástico PUR, POM/acrilato, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA6,6 y copolímeros, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS o PBT/PET/PC.
- 25 30. Materiales orgánicos de origen natural y sintéticos que son compuestos monoméricos puros o mezclas de tales compuestos, por ejemplo, aceites minerales, grasas animales y vegetales, aceites y ceras, o aceites, grasas y ceras basados en ésteres sintéticos (por ejemplo ftalatos, adipatos, fosfatos o trimelitatos) y también mezclas de ésteres sintéticos con aceites minerales en cualquier proporción de peso, típicamente los que usan como composiciones rotatorias, así como emulsiones acuosas de tales materiales.
- 30 31. Emulsiones acuosas de caucho natural o sintético, por ejemplo, látex natural o látex de copolímeros carboxilados de estireno/butadieno.

Materiales orgánicos preferentes son polímeros naturales, semisintéticos o, preferentemente, sintéticos.

- 35 Materiales orgánicos particularmente preferentes son polímeros sintéticos, lo más preferentemente polímeros termoplásticos. Materiales orgánicos especialmente preferentes son poliacetales, poliolefinas tales como polipropileno o polietileno, poliéter/poliuretanos, poliésteres tales como tereftalato de polibutileno, policarbonatos o vulcanizados. Materiales orgánicos particulares preferentes son también poliuretanos, en especial los derivados de poliéteres terminados en hidroxilo, así como mezclas de poliuretanos y poliéteres terminados en hidroxilo. Mezclas de poliuretanos y poliéteres terminados en hidroxilo se producen, por ejemplo, durante la preparación de poliuretanos a partir de poliéteres terminados en hidroxilo.

- 40 Cabe mención especial para la eficacia de los compuestos de fórmula I frente a la degradación oxidativa o térmica, en especial por la acción del calor que se produce durante el procesado de termoplásticos y como reductores de la energía superficial de los materiales orgánicos. Los compuestos de fórmula I de la presente invención son por tanto adecuados también para su uso como estabilizadores de procesado.

- 45 El componente (b) se añadirá preferentemente al material orgánico que se va a estabilizar en concentraciones que van de 0,0005 a 10%, preferentemente de 0,001 a 2%, típicamente de 0,01 a 2%, basado en el peso de dicho material [componente (a)].

- 50 El componente (b) se usa de la misma forma para la producción de poliuretano, especialmente para preparar espumas de poliuretano flexibles. En este contexto las novedosas composiciones y los productos producidos a partir del mismo se protegen efectivamente frente a la degradación. En particular se evita el amarilleamiento durante la producción de espuma.

- 50 Los poliuretanos se obtienen, por ejemplo, haciendo reaccionar poliéteres, poliésteres y polibutadienos con grupos que contienen hidroxilos terminales con poliisocianatos alifáticos o aromáticos.

Los poliéteres que tienen grupos hidroxilo terminales son conocidos y se preparan, por ejemplo, mediante polimerización de epóxidos tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno o epiclorhidrina consigo mismos, por ejemplo en presencia de BF_3 , o por reacción de adición de estos epóxidos, solos o como una mezcla o en sucesión, con componentes de partida que contienen átomos de hidrógeno reactivos, tales como agua, alcoholes, amoníaco o aminas, por ejemplo etilen glicol, propilen 1,3- y 1,2-glicol trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxidifenilpropano, anilina, etanolamina o etilendiamina. Los poliéteres de sacarosa también son adecuados de acuerdo con la invención. En muchos casos se da preferencia a aquellos poliéteres que predominantemente (hasta 90% en peso, con base en todos los grupos OH presentes en el poliéter) contienen grupos OH primarios. Adicionalmente, los poliéteres modificados por polímeros de vinilo, según se forman, por ejemplo, polimerizando estireno y acrilonitrilo en presencia de poliéteres, son adecuados, puesto que son polibutadienos que contienen grupos OH.

Estos compuestos en general tienen pesos moleculares de 400 a 10000 y son compuestos polihidroxi, especialmente compuestos que contienen de dos a ocho grupos hidroxilo, especialmente los de peso molecular entre 800 a 10000, preferentemente de 1000 a 6000, por ejemplo poliéteres que contienen al menos 2, generalmente de 2 a 8, pero preferentemente de 2 a 4, grupos hidroxilo, tal como es conocido *per se* en la preparación de poliuretanos homogéneos y poliuretanos celulares.

Naturalmente, es posible emplear mezclas de los compuestos anteriores que no tienen al menos dos átomos de hidrógeno reactivos al isocianato, en particular con un peso molecular de 400 a 10000. Poliisocianatos adecuados son poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, por ejemplo etilen diisocianato, 1,4-tetrametileno diisocianato, 1,6-hexametileno diisocianato, 1,12-dodecano diisocianato, ciclobutano 1,3-diisocianato, ciclohexano 1,3- y -1,4-diisocianato y también cualquier mezcla deseada de estos isómeros, 1-isocianato-3, 3, 5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, 2, 4- y 2,6-hexahidrotolileno diisocianato y también cualquier mezcla deseada de estos isómeros, hexahidro-1, 3- y/o -1,4-fenileno diisocianato, perhidro-2,4' y/o -4,4'-difenilmetanodiisocianato, 1,3- y 1,4-fenileno diisocianato, 2,4- y 2,6-tolileno diisocianato, y también mezclas deseadas de estos isómeros, difenilmetano 2,4'- y/o -4,4', diisocianato, naftileno 1,5-diisocianato, trifenilmetano 4,4',4''-triisocianato, polifenil-polimetileno poliisocianatos tal como son obtenidos por condensación de anilina formaldehído seguida por fosgenización, isocianatos de m- y p-isocianatofenilsulfonilo, perclorados y poliisocianatos, poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida, poliisocianatos que contienen grupos alofanato, poliisocianatos que contienen grupos isocianurato, poliisocianatos que contienen grupos uretano, poliisocianatos que contienen grupos éster, productos de reacción de los isocianatos antes mencionados con acetales y poliisocianatos que contienen radicales de ácidos grasos poliméricos.

También es posible emplear los residuos de destilación que contienen el grupo isocianato, puesto que se disuelve en uno o más de los poliisocianatos antes mencionados, que se obtienen en el transcurso de la preparación industrial de los isocianatos. También es posible adicionalmente utilizar cualquier mezcla deseada de los poliisocianatos antes mencionados.

Se da preferencia particular en general a los poliisocianatos que se obtienen fácilmente por vía industrial, por ejemplo 2,4- y 2,6-tolileno diisocianato en cualquier mezcla deseada de estos isómeros ("TDI"), polifenil-polimetileno poliisocianatos tal como se preparan mediante la condensación de anilina-formaldehído seguida por fosgenización ("MDI bruto"), y poliisocianatos que contienen carbodiimida, uretano, halofanato, isocianurato, urea o grupos biuret ("poliisocianatos modificados").

El componente (b) también es adecuado para estabilizar poliolefinas que están en contacto de larga duración con medios de extracción.

Además de los componentes (a) y (b), las composiciones novedosas pueden comprender coestabilizadores adicionales (aditivos), de forma típica 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-di-nonil-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilundec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilheptadec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metiltridec-1'-il)fenol y mezclas de 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-didodeciltiometil-4-nonilfenol.

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. Tiodifenil éteres 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. Alquilidenbisfenoles, 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-metil-fenilo)-3-n-dodecilmercaptobutano, bis[3,3-bis(3'-terc-butil-4'-hidroxifenil)butirato] de etilenglicol, bis(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenilo)diciclopentadieno, bis[2-(3'-terc-butil-2'-hidroxil-5'-metilbencil)-6-terc-butil-4-metilfenil]tereftalato, 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.

1.7. Compuestos de O-, N- y S-bencilo, por ejemplo 3,5,3',5'-tetra-terc-butil-4,4'-dihidroxidbencil éter, octadecil-4-hidroxi-3,5-dimetilbencilmercaptoacetato, tridecil-4-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencilmercaptoacetato, tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)amina, bis(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)ditiotereftalato, bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)sulfuro, isooctil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilmercaptoacetato.

1.8. Malonatos hidroxibencilados, por ejemplo dioctadecil-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-2-hidroxibencil)malonato, di-octadecil-2-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilbencil)malonato, didodecilmercaptoetil-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)malonato, bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenilo]-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)malonato.

1.9. Compuestos de hidroxibencilo aromáticos, por ejemplo 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,4-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 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-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenoxi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenoxi)-1,2,3-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)isocianurato, 1,3,5-tris(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)isocianurato, 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, 1,3,5-tris(3,5-diciclohexil-4-hidroxibencil)isocianurato.

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 monoetil éster del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfónico.

1.12. Acilaminofenoles, por ejemplo 4-hidroxilauranilida, 4-hidroxistearanilida, 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 polihidroxilados, por ejemplo, con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil)isocianurato, N,N'-bis(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 polihidroxilados, por ejemplo, con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil)isocianurato, N,N'-bis(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-tetraoxaspiro[5,5]undecano.

1.15. Ésteres de ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihidroxilados, por ejemplo, con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, 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.

1.16. Ésteres de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil acético con alcoholes mono- o polihidroxilados, por ejemplo, con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol,

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

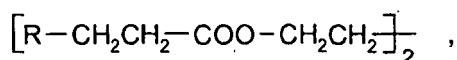
1.17. Amidas de ácido β-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico por ejemplo, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hexametilendiamida, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)trimetilendiamida, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazida, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil]propionilo)etil]oxamida (Naugard®XL-1, suministrado por Uniroyal).

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-toluenosulfamilo)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-butirilaminofenol, 4-nonanoilaminofenol, 4-dodecanoilaminofenol, 4-octadecanoilaminofenol, bis(4-metoxifenil)amina, 2,6-di-terc-butil-4-dimetilaminometilfenol, 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilmetano, 1,2-bis[(2-metilfenil)amino]etano, 1,2-bis(fenilamino)propano, (o-tolil)biguanida, bis[4-(1',3'-dimetilbutil)fenilo]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/isohexildifenilaminas 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, N,N-bis(2,2,6,6-tetrametilpiperid-4-il-hexametilendiamina, bis(2,2,6,6-tetrametilpiperid-4-il)sebacato, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol.

2. Absorbedores 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)fenilo)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-amil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-bis(α,α-dimetilbencil)-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenilo)-5-clorobenzotriazol, 2-(3'-terc-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)carboniletil]-2'-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarboniletil)fenilo)-5-clorobenzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarboniletil)fenilo)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenilo)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-isooctiloxicarboniletil)fenil)benzotriazol, 2,2'-metilenbis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-ilfenol]; el producto de transesterificación de 2-[3'-terc-butil-5'-(2-metoxicarboniletil)-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 4-hidroxil, 4-metoxil, 4-octiloxil, 4-deciloxil, 4-dodeciloxil, 4-benciloxil, 4,2',4'-trihidroxil y 2'-hidroxil-4,4'-dimetoxil benzofenona.

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-carbometoxicinnamato de metilo, α-ciano-β-metil-p-metoxicinnamato de metilo, α-ciano-β-metil-p-metoxicinnamato de butilo, α-carbometoxi-p-metoxicinnamato de metilo y N-(β-carbometoxi-β-cianovinil)-2-metilindolina.

2.5. Compuestos de níquel, por ejemplo complejos de níquel de 2,2'-tiobis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol], tales

como el complejo 1:1 o 1:2, con o sin otros ligandos tales como n-butilamina, trietanolamina o N-ciclohexildietanolamina, dibutilditiocarbamato de níquel, sales de níquel de los ésteres de monoalquilo, por ejemplo, el metil o etil éster del ácido 4-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencilfosfónico, complejos de níquel de cetoximas, por ejemplo de 2-hidroxi-4-metilfenilundecilcetoxima, complejos de níquel de 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxipirazol, con o sin otros ligandos.

2.6. Aminas con impedimento estérico, por ejemplo bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)succinato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) n-butil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilmalonato, el condensado de 1-(2-hidroxietil)-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, tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)nitritoltriacetato, tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butanetetracarboxilato, 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, bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-2-n-butil-2-(2-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencil)malonato, 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4,5]decano-2,4-diona, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)sebacato, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)succinato, 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-triazaspiro[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 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 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-oxo-spiro[4,5]decano, un producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicoundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-[4,5]decano y epiclorhidrina, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)oxocarbonil-2-(4-metoxifenil)eteno, N,N'-bis-formil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina, un diéster de ácido 4-metoximetilenmalónico 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 maléico- α -olefina con 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-aminopiperidina.

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 o- y p-metoxioxanilidas disustituidas y mezclas de o- y p-etoxi-oxanilidas disustituidas.

2.8. 2-(2-Hidroxifenil)-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-dihidroxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(2-hidroxi-4-propiloxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(4-metilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-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)fenilo]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-octiloxipropiloxi)fenilo]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[4-(dodeciloxi/trideciloxi-2-hidroxipropoxi)-2-hidroxifenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-dodeciloxipropoxi)fenilo]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-hexiloxi)fenil-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-metoxifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris[2-hidroxi-4-(3-butoxi-2-hidroxipropoxi)fenilo]-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxifenil)-4-(4-metoxifenil)-6-fenil-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(3-(2-etilhexil-1-oxi)-2-hidroxipropiloxi)fenilo]-4,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina.

2.9. N-alquil-N,N'-diarilformamidinas, por ejemplo, ácido benzoico, 4-[(metilfenilamino)metilen]amino] etil éster [por ejemplo: Tinuvin® 101 suministrado por Ciba Specialty Chemicals Inc.]; ácido benzoico, 4-[(etilfenilamino)mmetilen]amino] etil éster; ácido 2-propenoico, 3-(4-metoxifenil)-, 2-etilhexil éster [por ejemplo: Uvinul® 3088 suministrado por BASF]; ácido 2-propenoico, 2-ciano-3,3-difenil-, etil éster [por ejemplo: Uvinul® 3035 suministrado por BASF]; o ácido 2-propenoico, 2-ciano-3,3-difenil-, 2-etilhexil éster [por ejemplo: Uvinul® 3039 suministrado por BASF].

3. Desactivadores de metales, por ejemplo N,N'-difeniloxamida, N-salicilal-N'-saliciloilo hidrazina, N,N'-bis(saliciloil)hidrazina, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazina, 3-saliciloilamino-1,2,4-triazol, bis(benciliden)oxalilo dihidrazida, oxanilida, isoftaloilo dihidrazida, sebacoilo bisfenilhidrazida, N,N'-diacetiladipoilo dihidrazida, N,N'-bis(saliciloil)oxalilo dihidrazida, N,N'-bis(saliciloil)tiopropionilo dihidrazida.

4. Fosfitos y fosfonitos, por ejemplo trifenil fosfito, difenilalquil fosfitos, fenildialquil fosfitos, tris(nonilfenil) fosfito, trilauroil fosfito, trioctadecil fosfito, distearilpentaeritritol difosfito, tris(2,4-di-terc-butilfenil) fosfito, diisododecil pentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol difosfito, bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol difosfito,

bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)pentaeritritol difosfito, diisodecilo xipentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)-pentaeritritol difosfito, bis(2,4,6-tris(terc-butilfenil)pentaeritritol difosfito, tristearil sorbitol trifosfito, tetraquis(2,4-di-terc-butilfenil) 4,4'-bifenil difosfonito, 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)metil fosfito, bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)etil fosfito, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12-metil-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 2,2',2''-nitrito-[trietiltris(3,3',5,5'-tetra-terc-butil-1-1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito], 2-etilhexil(3,3',5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito, 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-diocetilhidroxilamina, N,N-dilaurilhidroxilamina, N,N-ditetradecilhidroxilamina, N,N-dihexadecilhidroxilamina, N,N-diocadecilhidroxilamina, N-hexadecil-N-octadecilhidroxilamina, N-heptadecil-N-octadecilhidroxilamina, N,N-dialquilhidroxilamina derivada de amina de sebo hidrogenada.

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 hidrogenada.

7. Agentes tiosinérgicos, por ejemplo tiodipropionato de dilauroilo o tiodipropionato de distearilo.

8. Aceptores 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-mercapto-benzimidazol, dibutiliditiocarbamato de cinc, disulfuro de dioctadecilo, tetraquis(β-dodecilmercapto)propionato de pentaeritritol.

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

10. Coestabilizadores básicos, por ejemplo melamina, polivinilpirrolidona, diciandiamida, cianurato de trialilo, derivados de urea, derivados de hidrazina, aminas, poliamidas, poliuretanos, sales de metales alcalinos, 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.

11. Agentes de nucleación, por ejemplo sustancias inorgánicas tales como talco, óxidos de metales, tales como dióxido de titanio u óxido de magnesio, fosfatos, carbonatos o sulfatos de, preferentemente, metales alcalinotérreos; compuestos orgánicos tales como ácidos mono- o policarboxílicos y las sales de los mismos, por ejemplo, ácido 4-terc-butilbenzoico, ácido adípico, ácido difenilacético, succinato de sodio o benzoato de sodio; compuestos poliméricos tales como copolímeros iónicos (ionómeros). Son especialmente preferentes 1,3:2,4-bis(3',4'-dimetilbenciliden)sorbitol, 1,3:2,4-di(parametilbenciliden)sorbitol, 1,3:2,4-di(benciliden)sorbitol y Irgaclear XT386 (RTM, Ciba Inc.).

12. Agentes de relleno y agentes de refuerzo, por ejemplo carbonato de calcio, silicatos, fibras de vidrio, bulbos de vidrio, amianto, talco, caolín, mica, sulfato de bario, óxidos e hidróxidos de metales, negro de carbono, grafito, serrín de madera y harinas o fibras de otros productos naturales, fibras sintéticas.

13. Otros aditivos, por ejemplo plastificantes, lubricantes, emulsionantes, pigmentos, aditivos de reología, catalizadores, agentes de control del flujo, blanqueantes ópticos, agentes protectores frente a la llama, agentes antiestáticos y agentes de soplado.

14. 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; EP-A-1291384 o 3-[4-(2-acetoxietoxi)fenilo]-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 5,7-di-terc-butil-3-[4-(2-estearoil-oxietoxi)fenilo]benzofuran-2-ona, 3,3'-bis[5,7-di-terc-butil-3-(4-[2-hidroxi-etoxi]fenilo)-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, 3-(2-acetil-5-isooctilfenil)-5-iso-octilbenzofuran-2-ona.

Los coestabilizadores se añaden, por ejemplo, en concentraciones de 0,01 a 10%, basado en el peso total del material orgánico que se va a estabilizar.

Los compuestos de fórmula I pueden utilizarse en particular junto con antioxidantes fenólicos como fotoestabilizadores y/o estabilizadores de procesado.

Otras composiciones preferentes comprenden, además de los compuestos de fórmula I, un compuesto del tipo fosfito o fosfonito orgánicos.

Los agentes de relleno y los agentes de refuerzo (ítem 12 en la lista), por ejemplo talco, carbonato de calcio, mica o caolín se agregan a la poliolefina en concentraciones, por ejemplo, que van de 0,01 a 40%, basado en el material orgánico que se va a estabilizar.

- 5 Composiciones preferentes adicionales comprenden además de los componentes (a) y (b) aditivos adicionales así como, especialmente sales de metales alcalinotérreos de ácidos grasos superiores, por ejemplo estearato de calcio, lactato de calcio y/o estearoil-2-lactilato de calcio.

- 10 Se recomienda como combinación de estabilizadores convencionales para el procesamiento de materiales orgánicos poliméricos, tales como, por ejemplo, poliolefinas, en los artículos moldeados correspondientes, la combinación de un antioxidante fenólico con un antioxidante secundario basado en un fosfito o fosfonito orgánico. Dependiendo del sustrato y procedimiento, sin embargo, muchos procesadores de poliolefinas están obligados a operar procedimientos en el rango de alta temperatura por encima de aproximadamente 280 °C. La inclusión de un estabilizador de procesamiento en la fórmula I es particularmente adecuada para las aplicaciones a alta temperatura, especialmente en el rango de temperatura por encima de 300 °C. Los materiales técnicos y los artículos moldeados por ejemplo basados en polietileno HD, tal como, por ejemplo, tuberías y sus variantes técnicas (manguitos) pueden 15 manufacturarse con un rendimiento superior y menos rechazos. Una ventaja adicional de los compuestos de fórmula I es que también pueden utilizarse en una cantidad muy pequeña, lo que da como resultado una reducción en la concentración global de antioxidante en comparación con las mezclas de estabilizadores convencionales. Por ejemplo, el uso de una baja concentración de un compuesto de fórmula I permite que la concentración global del estabilizante se reduzca en aproximadamente un tercio en, por ejemplo, poliolefinas, lo cual al mismo tiempo 20 representa una ventaja económica.

- 25 Los compuestos de fórmula I y otros aditivos opcionales se incorporan en el material polimérico orgánico de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo antes o durante el conformado de los artículos moldeados o alternativamente recubriendo el material polimérico orgánico con una solución o dispersión de los compuestos y evaporando subsecuentemente el disolvente. Los compuestos de fórmula I también pueden añadirse a los materiales que se van a estabilizar en la forma de una mezcla madre que contiene estos compuestos, típicamente en una concentración de, por ejemplo, de 2,5 a 25% en peso.

Los compuestos de fórmula I también deben añadirse antes o durante la polimerización o antes de la reticulación.

Los compuestos de fórmula I, y cuando sea de aplicación, aditivos adicionales, pueden incorporarse en el material que se va a estabilizar en forma pura o encapsulada en ceras, aceites y polímeros.

- 30 Los compuestos de fórmula I, y cuando sea de aplicación, los aditivos adicionales, pueden pulverizarse también sobre el polímero que se va a estabilizar. Pueden utilizarse para diluir otros aditivos (por ejemplo, los aditivos convencionales antes mencionados) o mezclas de los mismos, de manera que también pueden pulverizarse junto con estos aditivos sobre el polímero que se va a estabilizar. La aplicación por pulverización durante la desactivación de los catalizadores de polimerizaciones es especialmente ventajosa, en cuyo caso la pulverización se efectúa convenientemente con el vapor utilizado para la desactivación. 35

Los materiales estabilizados de esta forma pueden emplearse en una amplia diversidad de formas, por ejemplo como películas, fibras, cintas, composiciones de moldeo, perfiles o como aglomerantes para materiales de recubrimiento, especialmente recubrimientos en polvo, adhesivos o pastas.

- 40 Las poliolefinas estabilizadas de esta manera pueden de la misma forma emplearse en una amplia diversidad de formas, especialmente como moldeantes de poliolefina de capa gruesa que están en contacto de larga duración con medios de extracción, tales como, por ejemplo, tuberías para líquidos o gases, películas, geomembranas, cintas, tiras, perfiles o depósitos.

Los moldeados de poliolefina de capa gruesa preferentes tienen un espesor de capa de 1 a 50 mm, en particular de 1 a 30 mm, por ejemplo de 2 a 10 mm.

- 45 Se da preferencia a un procedimiento para estabilizar poliolefinas que están en contacto de larga duración con medios de extracción, donde las poliolefinas son moldeados de poliolefina de capa gruesa y tienen un espesor de capa que va de 1 a 50 mm, en particular de 1 a 30 mm, por ejemplo de 2 a 10 mm, que comprende incorporar en o aplicar a dichas poliolefinas al menos un compuesto de fórmula I.

- 50 También de interés particular es un procedimiento para estabilizar moldeados de poliolefina de capa gruesa que están en contacto de larga duración con medios de extracción, donde los moldeados de poliolefina de capa gruesa son tuberías o geomembranas, que comprende incorporar o aplicar a dichos moldeados al menos un compuesto de fórmula I.

El término geomembranas se refiere a películas que se emplean, por ejemplo, en emplazamientos de vertederos y se requiere que tengan una vida de servicio de hasta 300 años.

- 55 Medios de extracción son, por ejemplo, materiales líquidos o gaseosos inorgánicos u orgánicos.

Ejemplos de materiales inorgánicos gaseosos son oxígeno; nitrógeno; óxidos de nitrógeno; por ejemplo NO, gas de la risa o NO₂; óxidos de azufre, por ejemplo dióxido de azufre; halógenos, por ejemplo flúor o cloro; ácidos de Brönstedt, por ejemplo ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido yodhídrico o ácido cianhídrico; o bases, por ejemplo amoníaco.

- 5 Ejemplos de materiales orgánicos gaseosos son alcanos C₁-C₄, por ejemplo metano, etano, propano o butano; monóxido de carbono; dióxido de carbono; o fosgeno.

Ejemplos de materiales inorgánicos líquidos son agua, agua potable clorada o soluciones salinas acuosas, por ejemplo, solución de cloruro de sodio (salmuera) o solución de sulfato de sodio; bromo, haluros de ácido, por ejemplo tetracloruro de titanio, cloruro de tionilo, cloruro de nitrosilo o cloruro de trimetilsililo; álcalis, por ejemplo hidróxido de sodio acuoso (NaOH) hidróxido de potasio acuoso (KOH), solución acuosa de amoníaco, solución acuosa de bicarbonato de sodio o solución acuosa de carbonato de sodio.

10

Ejemplos de materiales orgánicos líquidos son disolventes orgánicos o reactivos orgánicos líquidos.

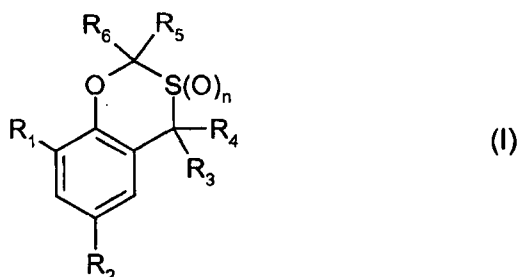
Ejemplos de disolventes orgánicos son hidrocarburos alifáticos, por ejemplo pentano, hexano, heptano, octano, espíritu de petróleo, nonano o decano; alcoholes por ejemplo metanol, etanol, isopropanol, butanol, pentanol, alcohol amílico, ciclohexanol, pentaeritritol, etilenglicol, etilendiglicol, metilcelosolve, polietilenglicol o glicerol; cetonas por ejemplo acetona, dietil cetona, metiletilcetona, difenilcetona o ciclohexanona; éteres, por ejemplo dietiléter, dibutiléter, tetrahydrofurano o dioxano; hidrocarburos aromáticos, por ejemplo benceno, tolueno o xileno; disolventes heterocíclicos, por ejemplo furano, piridina, 2,6-lutidina o tiofeno; disolventes apróticos polares, por ejemplo dimetilformamida, diacetilamida o acetonitrilo; o tensioactivos.

15

- 20 Para los propósitos de la presente invención, los medios de extracción son también mezclas y soluciones, especialmente mezclas acuosas, emulsiones o soluciones, de materiales orgánicos o inorgánicos líquidos o gaseosos como los listados antes.

Son de interés particular aquellos medios de extracción que son importantes en la industria química o en los emplazamientos de vertederos.

- 25 La presente invención se refiere a nuevos compuestos de fórmula I

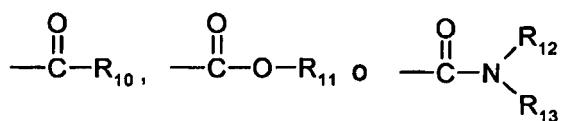


en la que

- 30 R₁ y R₂ independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₂₅, alquenilo C₂-C₂₅, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; fenilalquilo C₇-C₉ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; -CH(R₇)-S(O)_n-R₈ o -CH(R_{7a})-S(O)_n-CH₂-CH(R_{7b})-R₉,

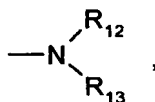
R₃ y R₄ independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₂₅, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄,

R₅ y R₆ independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₂₅, alquilo C₂-C₂₅ interrumpido por oxígeno; fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; halógeno, -CN, -NO₂,



35

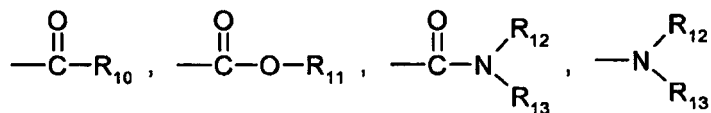
R₇, R_{7a} y R_{7b} independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂,



fenilo no sustituido o sustituido con halógeno o con alquilo C₁-C₄;

R₈ es un alquilo o alqueniilo perfluorado monovalente, un radical orgánico lineal o ramificado que tiene cuatro a doce átomos de carbono totalmente fluorados,

R₉ es -CN, -S(O)_n-R₁₀,



5

o -NO₂,

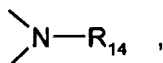
R₁₀ es hidrógeno, alquilo C₁-C₂₅, fenilalquilo C₇-C₉, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; cicloalquilo C₅-C₈ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄;

10

R₁₁ es hidrógeno, metal alcalino, alquilo C₁-C₂₅, fenilalquilo C₇-C₉, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; cicloalquilo C₅-C₈ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; o alquilo C₃-C₂₅ que está interrumpido por oxígeno o azufre;

15

R₁₂ y R₁₃ independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₂₅, alcanilo C₁-C₄, fenilalquilo C₇-C₉, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; o R₁₂ y R₁₃, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo heterocíclico de 5, 6 o 7 miembros que no está sustituido o está sustituido con alquilo C₁-C₄ o está interrumpido por oxígeno, azufre o



R₁₄ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈ o bencilo, y

n es 0, 1 o 2;

con la condición de que

20

si n es 0 y R₃ y R₄ son hidrógeno, y

(A) R₁, R₂ y R₅ son hidrógeno, entonces R₆ no es hidrógeno o alquilo C₁;

(B) R₂, R₅ y R₆ son hidrógeno, entonces R₁ no es alquilo C₁;

(C) R₁ y R₂ son hidrógeno y R₅ es fenilo, entonces R₆ no es fenilo;

(D) R₁ y R₂ son alquilo C₁ y R₅ es fenilo, entonces R₆ no es fenilo; o

25

(E) R₁ y R₂ son alquilo C₁ y R₅ es hidrógeno, entonces R₆ no es heptilo.

Los símbolos generales preferentes son idénticos a los de los compuestos de fórmula I divulgados en la composición con un material orgánico.

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

R₁ es alquilo C₁-C₄, -CH(R₇)-S(O)_n-R₈ o -CH(R₇)-S(O)_n-CH₂-CH(R₇)-R₉,

30

R₂ es alquilo C₁-C₄, -CH(R₇)-S(O)_n-R₈ o -CH(R₇)-S(O)_n-CH₂-CH(R₇)-R₉,

R₃ es hidrógeno,

R₄ es hidrógeno o fenilo,

R₅ es hidrógeno,

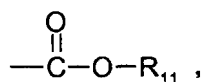
R₆ es hidrógeno o fenilo,

35

R₇ es hidrógeno,

R₈ es -CH₂-CH₂-(CF₂)₃CF₃ o -CH₂-CH₂-(CF₂)₇CF₃,

R₉ es

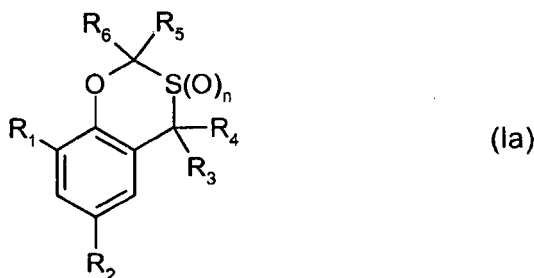


R₁₁ es hidrógeno o alquilo C₁-C₈, y

n es 0, 1 o 2.

Los compuestos de fórmula I se preparan a partir de los fenoles correspondientes (véase la Tabla 2).

5 Por ejemplo, el compuesto de fórmula Ia



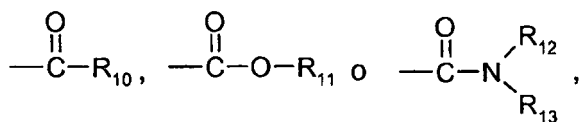
en la que

10 R₁ y R₂ independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₂₅, alquenilo C₂-C₂₅, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; fenilalquilo C₇-C₉ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; -CH(R₇)-S(O)_n-R₈ o -CH(R_{7a})-S(O)_n-CH₂-CH(R_{7b})-R₉,

R₃ es H,

R₄ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄,

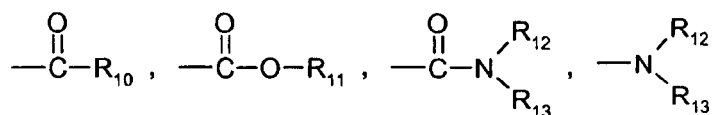
R₅ y R₆ independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₂₅, alquilo C₂-C₂₅ interrumpido por oxígeno; fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; halógeno, -CN, -NO₂,



15 R₇, R_{7a} y R_{7b} independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄;

R₈ es un alquilo o alquenilo perfluorado monovalente, un radical orgánico lineal o ramificado que tiene cuatro a doce átomos de carbono totalmente fluorados,

20 R₉ es -CN, -S(O)_n-R₁₀,

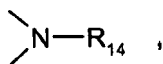


o -NO₂,

R₁₀ es hidrógeno, alquilo C₁-C₂₅, fenilalquilo C₇-C₉, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; cicloalquilo C₅-C₈ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄;

25 R₁₁ es hidrógeno, metal alcalino, alquilo C₁-C₂₅, fenilalquilo C₇-C₉, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; cicloalquilo C₅-C₈ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; o alquilo C₃-C₂₅ que está interrumpido por oxígeno o azufre;

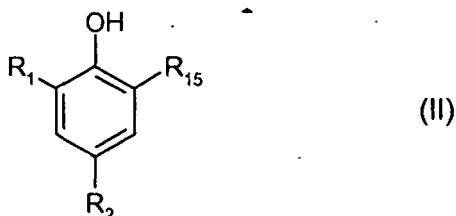
30 R₁₂ y R₁₃ independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₂₅, alcanilo C₁-C₄, fenilalquilo C₇-C₉, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; o R₁₂ y R₁₃, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo heterocíclico de 5, 6 o 7 miembros que no está sustituido o está sustituido con alquilo C₁-C₄ o está interrumpido por oxígeno, azufre o



R_{14} es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ o bencilo, y

n es 0,

se pueden preparar por un procedimiento, que comprende la etapa de hacer reaccionar un compuesto de fórmula II



5

en la que

R_1 y R_2 tienen el significado que se indica para el compuesto de fórmula Ia,

R_{15} es $-\text{CH}(\text{R}_{7a})-\text{S}(\text{O})_n-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}_{7b})-\text{R}_9$,

R_7 , R_{7a} y R_{7b} y R_9 tienen el significado que se indica para el compuesto de fórmula Ia

10 con un compuesto de fórmula III



en la que R_5 y R_6 tienen el significado que se indica para el compuesto de fórmula Ia, y X y Y independientemente uno de otro, son halógeno.

15 Halógeno puede ser flúor, cloro, bromo o yodo. Los halógenos preferentes son cloro y yodo. Ejemplos de compuestos de fórmula III son diyodometano y cloruro de benzal.

Preferente, la relación molar del compuesto de fórmula III / compuesto de fórmula II es 1/1 a 10/1, más preferentemente 3/1 a 7/1 y lo más preferentemente 4,5/1 a 5,5/1.

20 Preferentemente, la reacción del compuesto de fórmula II con el compuesto de fórmula III tiene lugar en presencia de una base. Ejemplos de bases son hidróxidos de metal alcalino tales como hidróxido de sodio, carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos tales como carbonato de calcio y amoníaco. Se prefiere el uso de hidróxido de sodio.

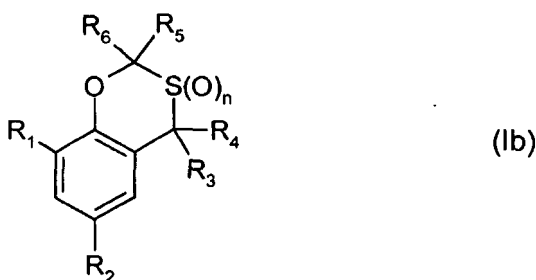
Preferente, la relación molar del compuesto de la base/compuesto de fórmula II es 1/1 a 10/1, más preferentemente 3/1 a 7/1 y lo más preferentemente 4,5/1 a 5,5/1.

25 La reacción se lleva a cabo normalmente en un disolvente. El disolvente es preferentemente un disolvente orgánico polar y aprótico tal como sulfolano, 1-metil-2-pirrolidona, N,N-dimetilacetamida, paraformamida y N,N-dimetilformamida. El disolvente preferente es sulfolano.

La reacción se lleva a cabo normalmente a una temperatura de 10 a 40 °C, preferentemente de 15 a 30 °C, más preferentemente de 20 a 25 °C.

El compuesto de fórmula Ia puede aislarse de la mezcla de reacción, por ejemplo, por cromatografía o cristalización.

30 Por ejemplo, los compuestos de fórmula Ib

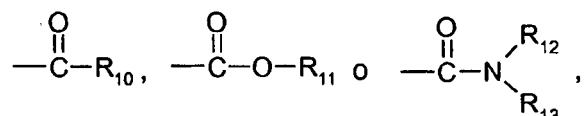


en la que

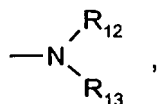
R₁ y R₂ independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₂₅, alqueno C₂-C₂₅, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; fenilalquilo C₇-C₉ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; -CH(R₇)-S(O)_n-R₈ o -CH(R_{7a})-S(O)_n-CH₂-CH(R_{7b})-R₉,

5 R₃ y R₄ independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₂₅, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄,

R₅ y R₆ independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₂₅, alquilo C₂-C₂₅ interrumpido por oxígeno; fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; halógeno, -CN, -NO₂,



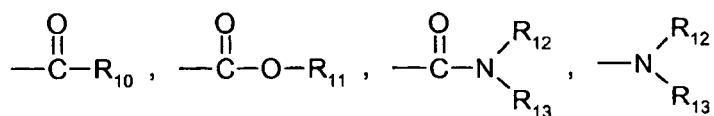
10 R₇, R_{7a} y R_{7b} independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂,



fenilo no sustituido o sustituido con halógeno o con alquilo C₁-C₄;

R₈ es un alquilo o alqueno perfluorado monovalente, un radical orgánico lineal o ramificado que tiene cuatro a doce átomos de carbono totalmente fluorados,

15 R₉ es -CN, -S(O)_n-R₁₀,

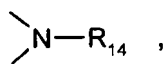


o -NO₂,

R₁₀ es hidrógeno, alquilo C₁-C₂₅, fenilalquilo C₇-C₉, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; cicloalquilo C₅-C₈ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄;

20 R₁₁ es hidrógeno, metal alcalino, alquilo C₁-C₂₅, fenilalquilo C₇-C₉, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; cicloalquilo C₅-C₈ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; o alquilo C₃-C₂₅ que está interrumpido por oxígeno o azufre;

25 R₁₂ y R₁₃ independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₂₅, alcanilo C₁-C₄, fenilalquilo C₇-C₉, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; o R₁₂ y R₁₃, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo heterocíclico de 5, 6 o 7 miembros que no está sustituido o está sustituido con alquilo C₁-C₄ o está interrumpido por oxígeno, azufre o



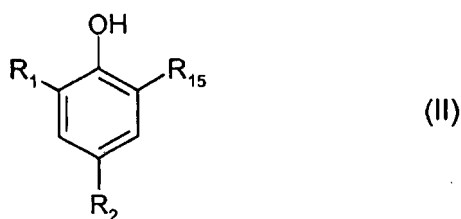
R₁₄ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈ o bencilo, y

n es 1 o 2

30 pueden prepararse por oxidación de los compuestos de fórmula Ia.

Por ejemplo, los compuestos de fórmula Ib, en la que n es 1, pueden prepararse por oxidación del compuesto de fórmula Ia con peryodato de sodio. Por ejemplo, los compuestos de fórmula Ib, en la que n es 2 pueden prepararse por oxidación del compuesto de fórmula Ia con ácido 3-cloroperoxibenzoico (m-CPBA).

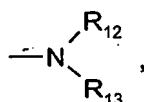
Por tanto, la presente invención se refiere también a compuestos de fórmula II



en la que

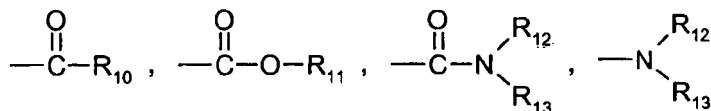
R₁ y R₂ independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₂₅, alquenilo C₂-C₂₅, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; fenilalquilo C₇-C₉ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; -CH(R₇)-S(O)_n-CH₂-CH(R₇)-R₉,

R₇ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂,



fenilo no sustituido o sustituido con halógeno o con alquilo C₁-C₄;

R₉ es -CN, -S(O)_n-R₁₀,

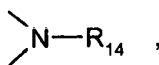


o -NO₂,

R₁₀ es hidrógeno, alquilo C₁-C₂₅, fenilalquilo C₇-C₉, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; cicloalquilo C₅-C₈ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄;

R₁₁ es hidrógeno, metal alcalino, alquilo C₁-C₂₅, fenilalquilo C₇-C₉, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; cicloalquilo C₅-C₈ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; o alquilo C₃-C₂₅ que está interrumpido por oxígeno o azufre;

R₁₂ y R₁₃ independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₂₅, alcanilo C₁-C₄, fenilalquilo C₇-C₉, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; o R₁₂ y R₁₃, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo heterocíclico de 5, 6 o 7 miembros que no está sustituido o está sustituido con alquilo C₁-C₄ o está interrumpido por oxígeno, azufre o



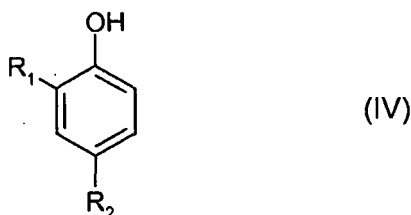
R₁₄ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈ o bencilo,

R₁₅ es -CH(R₇)-S(O)_n-CH₂-CH(R₇)-R₉, y

n es 0, 1 o 2.

Los símbolos generales son idénticos a los de los compuestos de fórmula I divulgados en la composición con un material orgánico. Además, para los compuestos de fórmula II n es preferentemente 0.

Los fenoles de fórmula II se preparan de acuerdo con procedimientos de síntesis convencionales, por ejemplo, los compuestos de fórmula II en la que n es 0 y R_{7a} es H pueden prepararse haciendo reaccionar el compuesto de fórmula IV



en la que R_1 y R_2 tienen el significado que se indica para los compuestos de fórmula II, con $H-S(O)_n-CH_2-CH(R_{7b})-R_9$, donde n es 0 y R_{7b} y R_9 tienen el significado que se indica para el compuesto de fórmula II, y paraformaldehído.

Además, una realización preferente de la presente invención es un procedimiento para estabilizar un material orgánico frente a la degradación oxidativa, térmica o fotoinducida y/o reducir la energía superficial de materiales orgánicos, que comprende incorporar en los mismos o aplicar a los mismos al menos un compuesto de fórmula I.

Además, una realización preferente de la presente invención es el uso de los compuestos de fórmula I como estabilizadores frente a la degradación oxidativa, térmica o fotoinducida y/o como reductores de la energía superficial para materiales orgánicos.

Los compuestos preferentes de fórmula I para el procedimiento y el uso son los mismos que se han descrito para las composiciones con un material orgánico.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden usarse ventajosamente para la preparación de artículos de formas diversas. Ejemplos son:

I-1) Dispositivos de flotación, aplicaciones marinas, pontones, boyas, troncos plásticos para muelles, embarcaderos, botes, kayaks, remos y refuerzos para playas.

I-2) Aplicaciones en automoción en particular parachoques, salpicaderos, baterías, recubrimientos posteriores y frontales, partes moldeadas bajo la cabina, bandejas, recubrimientos para camiones, recubrimientos interiores, cubiertas para bolesa de aire, piezas moldeadas electrónicos para acoples (luces), paneles para salpicaderos, cristales para lámparas, panel de instrumentos, recubrimientos exteriores, tapicería, luces para automóviles, luces de lectura, luces de aparcamiento, luces posteriores, luces de detención, rebordes interiores y exteriores; paneles para puertas; depósitos de gas; ventanillas delanteras, ventanillas traseras; respaldos para asientos, paneles exteriores, asilamiento de cables, extrusión de perfiles para sellado, revestimientos, recubrimientos para pilares, partes de chasis, sistema de expulsión de gases, filtros para combustibles/agentes de relleno, bombas para combustible, depósitos de combustible, piezas moldeadas de la parte lateral de la carrocería, cubiertas convertibles, espejos exteriores, guarnecidos exteriores, ajustadores/fijadores, módulo de extremo frontal, cristales, ganchos, sistemas de aseguramiento, plataformas para equipaje/techo, partes prensadas / estampadas, sellos, protección contra impactos laterales, amortiguadores de sonido/aislamiento y techos solares.

I-3) Dispositivos para tráfico en carretera, en particular señales de carretera, señales para marcas viales, accesorios para automóviles, triángulos de advertencia, estuches médicos, cascos, ruedas.

I-4) Dispositivos para aeronaves, trenes, vehículos a motor (automóviles, motocicletas, camiones) incluyendo accesorios.

I-5) Dispositivos para aplicaciones espaciales, en particular cohetes y satélites, por ejemplo, pantallas de protección para reentrada.

I-6) Dispositivos para arquitectura y diseño, aplicaciones para minería, sistemas para control acústico, refugios en calles y refugios en general.

II-1) Electrodomésticos, carcasas y recubrimientos en general y dispositivos eléctricos/electrónicos (ordenadores personales, teléfonos, teléfonos portátiles, impresoras, aparatos de televisión, dispositivos de audio y vídeo), floreros, antenas para TV de satélite y dispositivos de panel.

II-2) Encamisado para otros materiales tales como acero o textiles.

II-3) Dispositivos para la industria electrónica, en particular aislamiento para conectores, especialmente conectores para ordenador, carcasas para partes eléctricas y electrónicas, placas impresas, y materiales para almacenamiento electrónico de datos tales como chips, tarjetas o tarjetas de crédito.

II-4) Electrodomésticos eléctricos, en particular máquinas lavadoras, secadoras, hornos (hornos microondas), lavavajillas, mezcladoras y planchas.

II-5) Recubrimientos para luces (por ejemplo, luces de calle, farolas).

- II-6) Aplicaciones en alambres y cables (semiconductores, aislamiento y camisas para cable).
- II-7) Láminas para condensadores, refrigeradores, dispositivos de calentamiento, acondicionadores de aire, encapsulación de aparatos electrónicos, semiconductores, máquinas para café y aspiradoras de vacío.
- 5 III-1) Artículos técnicos tales como ruedas dentadas (engranajes), acoples de deslizamiento, espaciadores, tornillos, tuercas, asas y botones.
- III-2) Alabes de rotor, ventiladores y palas de molinos de viento, dispositivos solares, piscinas, cubiertas para piscinas, recubrimientos de piscinas, recubrimientos para pozos, armarios, guardarropas, paredes divisorias, paneles de pared para colgar, paredes plegables, techos, obturadores (por ejemplo, obturadores enrollables), acoplamientos, conexiones entre tuberías, manguitos y cintas transportadoras.
- 10 III-3) Artículos sanitarios, en particular cubículos para duchas, sillas, cubiertas y drenajes para sanitarios.
- III-4) Artículos higiénicos, en particular pañales (bebés, incontinencia de adultos), artículos para higiene femenina, cortinas para ducha, cepillos, tapetes, bañeras, sanitarios móviles, cepillos de dientes, protectores para camas.
- 15 III-5) Tuberías (reticuladas o no) para agua, agua residuales y productos químicos, tuberías para protección de alambres y cables, tuberías para gas, aguas y desechos, canalones, tuberías de descenso y sistemas de drenaje.
- III-6) Perfiles de cualquier geometría (paneles para ventanas) y chapas
- III-7) Sustitutos para el vidrio, en particular placas extrudidas o coextrudidas, recubrimientos para edificios (monolíticos, gemelos o multiparedes), aparatos aéreos, escuelas, láminas extrudidas, películas para ventanas para recubrimiento arquitectónico, trenes, transporte, artículos sanitarios, e invernaderos.
- 20 III-8) Placas (paredes, tableros de recubrimiento), recubrimiento por extrusión (papel fotográfico, tetrapack y recubrimiento para tuberías), silos, sustitutos de la madera, troncos plásticos, composiciones de madera, paredes, superficies, muebles, láminas decorativas, recubrimientos para el suelo (aplicaciones interiores y exteriores), suelos, tableros y baldosas.
- 25 III-9) Repartidores de entrada y salida.
- III-10) Aplicaciones para cemento, hormigón y materiales compuestos, cubiertas, chapas y revestimientos, pasamanos, balaustradas, recubrimientos para superficies de cocina, techos, láminas para techos, baldosas y toldos.
- 30 IV-1) Placas (paredes y tableros cortados), bandejas, césped artificial, astroturf, recubrimiento artificial para pistas en estadios (atléticas), suelo artificial para pistas de estadios (atléticas) y cintas.
- IV-2) Textiles tejidos continuos y discontinuos, fibras (alfombras/artículos higiénicos/geotextiles/monofilamentos; filtros; limpiadores/ cortinas (de oscurecimiento) / aplicaciones médicas), fibras en volumen (aplicaciones tales como recubrimiento/protección de indumentaria), redes, lazos, cables, cuerdas, cordeles, trenzados, cinturones de seguridad, vestimenta, ropa interior, guantes; botas; botas de goma, vestimenta íntima, adornos, trajes de baño, trajes deportivos, paraguas (parasol, de sombra), paracaídas, parapentes, velas ("ballon-silk", artículos para acampar, tiendas, camas de aire, camas de sol, bolsas en bruto y bolsas. Textiles no tejidos tales como textiles médicos y vestimenta relacionada, vestimenta industrial, tejidos para exteriores, mobiliario doméstico y textiles para construcción.
- 35 IV-3) Membranas, aislamientos, recubrimientos y sellos para techos, túneles, perforaciones, pozos, vertederos, membranas para techos y paredes, geomembranas, piscinas, cortinas (oscurecimiento) /protectores solares, marquesinas, cubiertas, papel de pared, embalajes y envoltura para alimentos (flexible y sólido), embalajes médicos (flexible y sólido), bolsas de aires/cinturones de seguridad, reposabrazos y reposacabezas, alfombras, consolas centrales, salpicaderos, cabinas, módulo de consola sobre cabezas, guarnecido de puertas, recubrimientos de cabeza, iluminación interior, espejos interiores, bandeja para paquetes, recubrimiento de equipaje posterior, sillas, columna de dirección, volante, textiles y guarnecido de maletero.
- 40 V) Películas (embalaje, envoltura, laminación, agrícola y horticultura, invernaderos, cubierta orgánica, túnel, silos), envolturas en balas, piscinas, bolsas para desechos, papel de pared, película estirable, rafia, película de desalinización, baterías y colectores.
- 45 VI-1) Embalaje y envoltura de alimentos (flexible y sólido), botellas.
- 50 VI-2) Sistemas de almacenamiento tales como cajas (jaulas), equipaje, cestas, cajas para uso doméstico, paletas, estantes, bases, cajas de atornillar, embalajes y latas.

VI-3) Cartuchos, jeringas, aplicaciones médicas, contenedores para cualquier transporte, cestas para basuras y papeleras para basuras, bolsas para residuos, papeleras, papeleras para polvo, recubrimientos para papeleras, papeleras con ruedas, contenedores en general, depósitos para agua/agua usada/ productos químicos/gas/aceite/gasolina/diesel/gas; recubrimientos para depósitos, cajas, jaulas, estuches para baterías, bandejas, dispositivos médicos tales como pistón, aplicaciones oftálmicas, dispositivos para diagnóstico y embalaje de ampollas farmacéuticas.

VII-1) Recubrimientos para extrusión (papel para fotografía, tetrapack; recubrimientos para tuberías), artículos domésticos de cualquier clase (por ejemplo, electrodomésticos, botellas térmicas/perchas para ropa), sistemas de aseguramiento tales como conectores, pinzas para alambres y cables, cremalleras, cierres, cerrojos y cierres a presión.

VII-2) Dispositivos de soporte, artículos para descanso, tales como deportes y dispositivos para ejercicios, tapetes gimnásticos, botas para esquí, patines para interior, esquíes, botas para andar por la nieve, superficies atléticas (por ejemplo pistas para tenis), recubrimientos para tacos, tapas y tapones para botellas y latas.

VII-3) Muebles en general, artículos espumados (cojines, absorbedores de impacto), espumas, esponjas, paños para vajillas, tapetes, sillas para jardín, sillas para estadio, mesas, capa base, juguetes, juegos para construcción (tableros / figuras / bolas), casas de juegos, guías de deslizamiento y vehículos de juguete.

VII-4) Materiales para almacenamiento óptico y magnético de datos.

VII-5) Artículos de cocina (para comer, beber, cocinar, almacenar).

VII-6) Cajas para cedes, casetes y videocintas; artículos electrónicos DVD, suministros de oficina de cualquier clase (bolígrafos, sellos y almohadillas para entintar, ratones, estantes, soportes), botellas de cualquier volumen y contenido (bebidas, detergentes, cosméticos incluyendo perfumes) y cintas adhesivas.

VII-7) Calzado (zapatos / suelas para zapatos), plantillas, polainas, adhesivos, adhesivos estructurales, cajas para alimentos (frutas, vegetales, carne, pescado), papel sintético, etiquetas para botellas, capa base, articulaciones artificiales (humanas), placas para impresión (flexográficas), circuitos impresos y tecnologías de visualización.

VII-8) Dispositivos de polímeros rellenos (talco, tiza, arcilla para porcelana (caolín), wollastonita, pigmentos, negro de carbón, TiO_2 , mica, nanocompuestos, dolomitas, silicatos, vidrios, amianto).

Así, una realización adicional de la presente invención se refiere a un artículo conformado, en particular una película, tubería, perfil, botella, depósito o contenedor, una fibra que contiene una composición como se ha descrito antes.

Una realización adicional de la presente invención se refiere a un artículo moldeado que contiene una composición tal como se ha descrito antes. El moldeado es en particular efectuado por inyección, soplado, compresión, rotomoldeado, moldeo en hueco o extrusión.

Como ya se mencionó, los materiales orgánicos que se van a proteger son preferentemente polímeros orgánicos, especialmente sintéticos. En este contexto, los materiales termoplásticos se protegen con ventaja particular. Debe ponerse atención en este contexto con respecto a la actividad sobresaliente de los estabilizadores de fórmula I como estabilizadores de procesado (estabilizadores térmicos). Para este propósito se añaden ventajosamente al polímero antes o durante su procesado. Sin embargo, también pueden estabilizarse frente a la degradación otros polímeros (por ejemplo elastómeros) o lubricantes o fluidos hidráulicos, por ejemplo, degradación fotoinducida o termooxidativa. Los elastómeros pueden tomarse de la lista anterior de posibles materiales orgánicos.

La invención también se refiere a composiciones que comprenden un fluido funcional, preferentemente de la serie de lubricantes, fluidos hidráulicos y fluidos para el trabajo de metales y también combustibles para alimentar motores de 4 tiempos, Otto, de 2 tiempos, diesel, Wankel y tipos orbitales, y al menos un compuesto de fórmula I.

Los compuestos de fórmula I pueden utilizarse preferentemente en lubricantes y combustibles como estabilizadores multifuncionales, es decir combinan en sí mismos acciones antioxidativas, reductoras de la fricción, protección a la presión extrema y protección al desgaste y también propiedades anticorrosión.

Lubricantes y combustibles preferentes y productos relacionados son aceites para motor, aceites para turbinas, aceites para engranajes, fluidos hidráulicos, combustibles diesel u Otto, fluidos para el trabajo de metales y grasas lubricantes.

Lubricantes especialmente preferentes son aceites minerales, aceites sintéticos y mezclas de los mismos.

Productos conocidos *per se* utilizan como fluidos funcionales de la serie de lubricantes, fluidos hidráulicos y fluidos para el trabajo de metales.

Los lubricantes y fluidos hidráulicos que entran en consideración serán familiares para los expertos en la técnica y se

describen en la literatura especializada relevante, tal como, por ejemplo, en Dieter Klamann, "Schmierstoffe und verwandte Produkte" [Lubricantes y productos relacionados] (Verlag Chemie, Weinheim, 1982), en Schewe-Kobek, "Das Schmiermittel-Taschenbuch" [El manual de los lubricantes] (Dr. Alfred Hüthig-Verlag, Heidelberg, 1974) y en "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie" [Enciclopedia Ullmann de Química Industrial], Vol. 13, páginas 85-94 (Verlag Chemie, Weinheim, 1977)

Los lubricantes son especialmente aceites y grasas, por ejemplo basados en un aceite mineral. Se prefieren los aceites.

Un grupo adicional de lubricantes que pueden ser utilizados son aceites vegetales o animales, grasas, sebos y ceras o mezclas de los mismos entre sí o mezcla con los aceites minerales o sintéticos mencionados.

Aceites vegetales y animales, grasas, sebos y ceras son, por ejemplo, aceite de coco, aceite de palma, aceite de oliva, aceite de colza, aceite de cártamo, aceite de linaza, aceite de cacahuete, aceite de soja, aceite de algodón, aceite de girasol, aceite de semilla de calabaza, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de ricino, aceite de nuez y mezclas de los mismos, aceites de pescados, sebos obtenidos de animales sacrificados, tales como sebo de res, aceite de pata y aceite de hueso, y formas modificadas epoxidizadas y sulfoxidadas de los mismos, por ejemplo aceite de soja epoxidado.

Los aceites minerales se basan especialmente en compuestos hidrocarbonados.

Ejemplos de lubricantes sintéticos incluyen lubricantes basados en carboxiésteres alifáticos o aromáticos, ésteres poliméricos, óxidos de polialquileno, ésteres del ácido fosfórico, polialfaolefinas o siliconas, un diéster de un ácido divalente con un alcohol monohidroxilado, tales como, por ejemplo, sebacato de dioctilo o adipato de dinonilo, un triéster de trimetilol propano con un ácido monovalente o con una mezcla de tales ácidos, tales como, por ejemplo, tripelargonato de trimetilolpropano, tricapilato de trimetilolpropano o mezclas de los mismos, un tetraéster de pentaeritritol con un ácido monovalente o con una mezcla de tales ácidos, tales como, por ejemplo, tetracapilato de pentaeritritol, o un éster complejo de ácidos monovalentes y divalentes con alcoholes polihidroxilados, por ejemplo un éster complejo de trimetilol propano con ácido caprílico y ácido sebácico, o una mezcla de los mismos. Aparte de los aceites minerales son adecuados especialmente, por ejemplo, polialfaolefinas, lubricantes basados en ésteres, fosfatos, glicoles y poliglicoles y polialquilenglicoles, y también mezclas de los mismos con agua.

Fluidos para el trabajo de metales y fluidos hidráulicos pueden prepararse sobre la base de las mismas sustancias que se han descrito antes para los lubricantes, siendo tales fluidos frecuentemente emulsiones de tales sustancias en agua u otros líquidos.

Composiciones lubricantes y combustibles de acuerdo con la invención se utilizan, por ejemplo, en motores de combustión interna, por ejemplo, en vehículos motorizados equipados con, por ejemplo, motores del tipo Otto, diesel, de 2 tiempos, Wankel u orbital.

Los compuestos de fórmula I son fácilmente solubles en lubricantes y combustibles, fluidos para el trabajo de metales y fluidos hidráulicos y por lo tanto son especialmente adecuados como aditivos para lubricantes y combustibles, fluidos para el trabajo de metales y fluidos hidráulicos.

Como aditivos en lubricantes, los compuestos de fórmula I son efectivos incluso en cantidades muy pequeñas. Pueden ser mezclados con los lubricantes ventajosamente en una cantidad que va desde 0,01 hasta 5% en peso, preferentemente en una cantidad que va desde 0,05 a 3% en peso y muy especialmente en una cantidad que va de 0,1 a 2% en peso, en cada caso basado en el lubricante.

Los compuestos de fórmula I pueden mezclarse con los lubricantes y combustibles de una manera conocida *per se*. Los compuestos de fórmula I son fácilmente solubles, por ejemplo, en aceites. También es posible preparar lo que se denomina mezcla madre, la cual puede ser diluida, en función del uso, con el lubricante o combustible apropiado hasta las concentraciones adecuadas para uso. En tales casos son posibles concentraciones por encima de 1% en peso.

Los lubricantes y combustibles, fluidos para el trabajo de metales y fluidos hidráulicos pueden comprender adicionalmente otros aditivos que se añaden con el fin de mejorar adicionalmente sus propiedades básicas; tales aditivos incluyen: antioxidantes adicionales, pasivadores de metales, inhibidores de oxidación, mejoradores del índice de viscosidad, depresores del punto de vertido, dispersantes, detergentes, reductores del coeficiente de fricción, aditivos adicionales para presiones extremas y aditivos antidesgaste. Tales aditivos adicionales se agregan ventajosamente en una cantidad que va desde 0,01 a 5% en peso.

Una serie de tales compuestos puede encontrarse por ejemplo, en la lista anterior "1. Antioxidantes", especialmente los puntos 1.1 a 1.19. Además, pueden mencionarse aditivos adicionales a manera de ejemplo:

Ejemplos de antioxidantes adicionales:

Fosfitos alifáticos o aromáticos, ésteres de ácido tiodipropiónico o ácido tiodiacético o sales de ácido ditiocarbámico

o ditiofosfórico, 2,2,12,12-tetrametil-5,9-dihidroxi-3,7,11-tritridecano y 2,2,15,15-tetrametil-5,12-dihidroxi-3,7,10,14-tetradecano.

Ejemplos de desactivadores de metales, por ejemplo cobre, son:

- 5 a) Benzotriazoles y derivados de los mismos, por ejemplo, 2-mercaptobenzotriazol, 2,5-dimercaptobenzotriazol, 4- o 5-alquilbenzotriazoles (por ejemplo, tolutriazol) y derivados de los mismos, 4,5,6,7-tetrahidrobenzotriazol, 5,5'-metilenebisbenzotriazol; bases de Mannich de benzotriazol o tolutriazol, tal como 1-[di (2-etilhexil) aminometil]tolutriazol y 1-[di(2-etilhexil)aminometil]benzotriazol; alcoxilalquilbenzotriazoles, tal como 1-(noniloximetil) benzotriazol, 1- (1-butoxietil)benzotriazol y 1-(1-ciclohexiloxibutil) tolutriazol.
- 10 b) 1,2,4-Triazoles y derivados de los mismos, por ejemplo, 3-alquil- (o -aril-)1,2,4-triazoles, Bases de Mannich de 1,2,4-triazoles, tales como 1-[di (2-etilhexil) aminometil]-1,2,4-triazol; alcoxilalquil-1,2,4-triazoles, tales como 1-(1-butoxietil) 1,2,4-triazol; 3-amino-1,2,4-triazoles acilados.
- c) Derivados de Imidazol, por ejemplo, 4,4'-metilenbis(2-undecil-5-metil)imidazol y bis[(N-metil)imidazol-2-il]carbinol-octil éter.
- 15 d) Compuestos heterocíclicos que contienen azufre, por ejemplo, 2-mercaptobenzotriazol, 2, 5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, 2,5-dimercaptobenzotiadiazol y derivados de los mismos; 3,5-bis[di (2-etilhexil)aminometil]-1,3,4-tiadiazolin-2-ona.
- e) Compuestos de amino, por ejemplo, saliciliden-propilendiamina, salicilaminoguanidina y sales de los mismos.

Ejemplo de inhibidores de oxidación son:

- 20 a) Ácidos orgánicos, sus ésteres, sales metálicas, sales de amina y anhídridos, por ejemplo, ácidos alquil y alquil succínicos y sus ésteres parciales con alcoholes, dioles o ácidos dihidroxicarboxílicos, amidas parciales o ácidos alquil y alquenal succínicos, ácido 4-nonilfenoxiacético, ácidos alquiloxy y alcoxi etoxicarboxílicos, tales como ácido dodeciloxiacético, ácido dodeciloxi-(etoxi) acético y sales de amina de los mismos, y también N-oleoil-sarcosina, monooleato de sorbitano, naftenato de plomo, anhídridos de ácidos alquenal succínicos, por ejemplo, anhídrido de ácido dodecenilsuccínico, 2-(2-carboxietil)-1-dodecil-3-metilglicerol y sales de los mismos, especialmente sales de sodio y trietanolamina de los mismos.
- 25 b) Compuestos que contienen nitrógeno, por ejemplo:
 - i. Aminas primarias, secundarias o terciarias, alifáticas o cicloalifáticas y sales de amina de ácidos orgánicos o inorgánicos, por ejemplo, carboxilatos de alquilamonio solubles en aceite, y 1-[N,N-bis (2-hidroxietil)amino]-3-(4-nonilfenoxi)propan-2-ol.
 - 30 ii. Compuestos heterocíclicos, por ejemplo, imidazolin y oxazolin sustituidas por ejemplo, 2-heptadecenil-1-(2-hidroxietil)-imidazolina.
- c) Compuestos que contienen fósforo, por ejemplo:

Sales de amina de ésteres parciales de ácido fosfórico o ésteres parciales de fosfónico, dialquilditiofosfatos de zinc.
- 35 d) Compuestos que contienen azufre, por ejemplo:

Dinonilnaftalenos sulfonatos de bario, petroleosulfonatos de calcio, ácidos alifático carboxílicos alquiltio sustituidos, ésteres de ácidos 2-sulfocarboxílicos alifáticos y sales de los mismos.
- e) Derivados de glicerol, por ejemplo:
- 40 Glicerol monooleato, 1-(alquilfenoxi)-3-(2-hidroxietil)glicerol, 1-(alquilfenoxi)-3-(2,3-dihidroxipropil) glicerol, 2-carboxialquil-1,3-dialquiliglicerol.

Ejemplos de mejoradores del índice de viscosidad son:

Poliacrilatos, polimetilacrilatos, copolímeros de vinilpirrolidona/metacrilato, polivinilpirrolidonas, polibutenos, copolímeros de olefina, copolímeros de estireno/acrilato, poliéteres.

Ejemplos de depresores del punto de vertido son:

- 45 Poli (met) acrilatos, copolímeros de etileno/acetato de vinilo, alquilpoliestirenos, copolímeros de fumarato, derivados de naftaleno alquilado.

Ejemplos de dispersantes/tensioactivos son:

Amidas o imidas de ácido polibutenilsuccínico, derivados del ácido polibutenilfosfónico, magnesio básico, sulfonatos y fenolatos de calcio y bario.

Ejemplos de aditivos frente a la presión extrema y antidesgaste son:

- 5 Compuestos que contienen azufre y/o fósforo y/o halógeno, tales como, por ejemplo parafinas cloradas, olefinas o aceites vegetales sulfurados (aceite de soja/de colza), di o trisulfuros de alquilo o arilo, dialquilditiofosfatos de zinc, ditiocarbamatos de zinc tal como diamilditiocarbamato de zinc, ditioatos de molibdeno tales como ditiocarbamatos de molibdeno, fosfatos de triarilo tales como fosfato de tritolilo, fosfato de tricresilo, isopropiléster del fosfato de fenilo, sales de amina de ácidos mono o dialquilfosfórico, tales como las sales de amina de mono-/di-hexilfosfato, sales de amina de ácidos alquilfosfónicos tales como la sal de amina de ácido metilfosfónico, triarilfosfitos tales como tris [nonilfenil] fosfito, fosfitos de dialquilo tales como fosfito de dioctilo, monotiofosfatos de triarilo tales como tionofosfato de trifenilo o tris[isononilfenil] tionofosfato o tionofosfato de trifenil terc-butilado, trialquilmono o diotofosfatos sustituidos tales como diisopropoxifosfinotioil] tio]propionato o butilen-1,3-bis[(diisobutoxifosfinotioil] propionato, tritiofosfatos tales como ácidos tritiofosfórico S,S,S-tris (isooctil-2-acetatos), sales de amina de 3-hidroxi-1,3-tiafosfetano-3-óxido, benzotriazoles o derivados de los mismos tales como bis(2-etilhexil) aminometiltolutriazol, ditiocarbamatos tales como metilen-bis-dibutilditiocarbamato, derivados de 2-mercaptobenzotiazol tales como 1-[N,N-bis(2-etilhexil)aminometil]-2-mercapto-1H-1,3-benzotiazol, derivados de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol tal como 2,5-bis (terc-nonilditio)-1,3,4-tiadiazol.
- 10
- 15

Ejemplos de reductores del coeficiente de fricción son:

- 20 Aceite de cebo, ácido oleico, cebo, aceite de colza, grasa sulfuradas, aminas. Ejemplos adicionales se dan en el documento EP-A0 565 487.

Ejemplos de aditivos especiales para uso en fluidos para el trabajo de metales en agua /aceite y fluidos hidráulicos son:

- Emulsionantes: petróleo, sulfonatos, aminas, tales como aminas grasas polioxietiladas, sustancias con actividad superficial no iónicas;
- 25 Reguladores: alcanolaminas;
- Biocidas: triazinas, tiazolinonas, tris-nitrometano, morfolina, piridenetol de sodio;
- Mejoradores de la velocidad: sulfonatos de calcio y bario;

Ejemplos de aditivos para combustibles:

- 30 Los aditivos para combustibles se describen en Kirk-Othmer, Enciclopedia de Chemical Technology, Vol 12, 1994 y en este caso son esencialmente petróleo y aditivos para diesel:

- Petróleo: colorantes, especialmente colorantes azoicos;
- Antioxidantes: amínicos, especialmente para-fenileneaminas o fenólicos, por ejemplo, 2-6-di-terc-butilfenol, como se describió más arriba;
- Desactivadores de metales: especialmente N, N'-disalicilidano-1, 2-propano, benzotriazol, EDTA;
- 35 Inhibidores de la corrosión: por ejemplo ácidos carboxílicos, sulfonatos, aminas o sales de amina:
- Dispersantes: por ejemplo, ésteres, aminas de alto peso molecular, bases de Mannich, succinimidas, succinimidas boradas;
- Detergentes: por ejemplo amidas de ácidos grasos, aminas no poliméricas, polibuten succinimidas, poliéter aminas, aminas de bajo peso molecular, sulfonatos, derivados de ácido salicílico;
- 40 Desemulsionantes: por ejemplo, alcoholes o fenoles de cadena larga que contienen grupos polietileno o polibutileno;
- Agentes antidetonantes: tetraalquil plomo, metilciclopentadieniltricarbonil manganeso;
- Compuestos de oxígeno: ésteres de aceites vegetales, éteres, alcoholes para mejorar el comportamiento a la combustión;
- 45 Diesel: mejoradores de la ignición (mejoradores del índice de cetano); por ejemplo nitratos de alquilo, éter nitratos, nitratos de alquil diglicol, peróxidos orgánicos;
- Estabilizadores para, especialmente, diesel sometido a craqueo: aminas y otros compuestos que contienen N que actúan como trampas para radicales.

Aditivos especialmente preferentes adicionales son antioxidantes amínicos, especialmente mezclas de terc-butil-/terc-octil-difenilaminas mono- y di- alquiladas.

La presente invención se refiere también al uso de los componentes de fórmula I para estabilizar materiales orgánicos frente a la degradación oxidativa, térmica o fotoinducida, especialmente como aditivos y lubricantes en combustibles, fluidos hidráulicos y fluidos para el trabajo de metales, preferentemente en aceites hidráulicos y aceites para engranajes. El uso de acuerdo con la invención incluye la protección de los componentes metálicos que se van a lubricar frente a la atrición (protección frente al desgaste) y actividad de protección frente la corrosión y también actividad antioxidación - con respecto tanto al lubricante como a los componentes metálicos.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención con más detalle. Las partes y porcentajes están en peso.

10 **Ejemplo 1: Preparación del compuesto 101 (Tabla 1).**

Se disuelven 2,00 g (5,91 mmol) de éster butílico del ácido 3-(3-terc-butil-2-hidroxi-5-metil-bencilsulfanil)-propiónico [compuesto 201, Tabla 2] en 22 ml de sulfolano al que se añaden a temperatura ambiente 7,93 g (29,6 mmol) de diyodometano, seguido por la adición de 0,59 g (14,8 mmol) de hidróxido de sodio pulverizado. La reacción se agita a temperatura ambiente durante 5 horas. Se añade hexano y la fase orgánica se lava repetidas veces con agua, NH_4Cl 1M y salmuera hasta pH neutro. La fase orgánica se seca sobre sulfato de magnesio, se filtra y se concentra usando un evaporador rotatorio de vacío dando 6,0 g de un líquido amarillo pálido. Los volátiles se destilan en un Kugelrohr (0,5 x 10^2 Pa; temperatura: 80-95 °C) y luego se purifica el residuo por cromatografía ultrarrápida (hexano/acetato de etilo: 40:1) dando 0,95 g del compuesto 101 como un sólido blanco, p.f. 63-66 °C. RMN de ^1H : (300 MHz, CDCl_3): δ = 7,01 (s, ArH, 1H); 6,76 (s, ArH, 1H); 5,27 (s, OCH_2S , 2H); 3,93 (s, ArCH_2 , 2H); 2,28 (s, CH_3 , 3H); 1,39 (s, terc-butilo, 9H). RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): 150,89 (s); 139,16 (s); 129,16 (s); 127,86 (d); 126,57 (d); 119,53 (s); 68,13 (t); 34,93 (s); 30,01 (q); 28,82 (t); 20,84 (q).

De forma análoga al Ejemplo 1 partiendo de los compuestos 202, 203, 204, 205, 206 y 207 (véase la Tabla 2) se preparan los compuestos 102, 103, 104, 105, 106 y 107. De forma análoga al Ejemplo 1 partiendo del compuesto 210 (véase la Tabla 2) se prepara el compuesto 102. De forma análoga al Ejemplo 1 partiendo del compuesto 211 (véase la Tabla 2) se prepara el compuesto 101. De forma análoga al Ejemplo 1 partiendo del compuesto 212 (véase la Tabla 2) se prepara el compuesto 104.

Compuesto 102: Sólido blanco; p.f. 50-51 °C. RMN de ^1H : (400 MHz, CDCl_3): δ = 6,88 (s, ArH, 1H); 6,73 (s, ArH, 1H); 5,29 (s, OCH_2S , 2H); 3,89 (s, ArCH_2 , 2H); 2,25 (s, CH_3 , 3H); 2,18 (s, CH_3 , 3H). RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): 149,86 (s); 130,38 (d); 129,21 (s); 127,45 (s); 127,19 (d); 118,65 (s); 68,89 (t); 28,71 (t); 20,33 (q); 16,02 (q).

Compuesto 103: Sólido amarillo pálido; p.f. 103-104 °C. RMN de ^1H : (400 MHz, CDCl_3): δ = 7,55-7,20 (m, ArH, 5H); 6,97 (s, ArH, 1H); 6,63 (s, ArH, 1H); 5,31 (d, J = 11,2 Hz, OCHHS , 1H); 5,24 (s, ArCHAr , 1H); 5,12 (d, J = 11,2 Hz; OCHHS , 1H); 2,28 (s, CH_3 , 3H); 2,22 (s, CH_3 , 3H). RMN de ^{13}C : (100 MHz, CDCl_3): δ = 150,10 (s); 143,54 (s); 130,98 (d); 129,11 (s); 128,82 (d); 128,36 (d); 128,30 (d); 127,49 (s); 127,24 (d); 120,68 (s); 65,26 (t); 44,03 (d); 20,43 (q); 16,44 (q).

Compuesto 104: Sólido blanco; p.f. 122-124 °C. RMN de ^1H : (300 MHz, CDCl_3): δ = 7,30-7,10 (m, ArH, 6H); 6,70 (d, J = 2,4 Hz, ArH, 1 H); 5,20 (d, J = 10,8 Hz, OCHHS , 1 H); 5,18 (s, ArCHAr , 1H); 4,97 (d, J = 10,8 Hz, OCHHS , 1H); 1,35 (s, terc-butilo, 9H); 1,14 (s, terc-butilo, 9H). RMN de ^{13}C : (100 MHz, CDCl_3): δ = 150,77 (s); 143,92 (s); 141,99 (s); 138,39 (s); 128,79 (d); 128,28 (d); 127,09 (d); 125,36 (d); 123,46 (d); 120,56 (s); 64,53 (t); 44,54 (d); 35,33 (s); 34,24 (s); 31,47 (q); 30,06 (q).

Compuesto 105: Líquido amarillo pálido. RMN de ^1H : (300 MHz, CDCl_3): δ = 6,97 (s, ArH, 1 H); 6,81 (s, ArH, 1H); 5,27 (s, OCH_2S , 2H); 3,88 (s, ArCH_2S , 2H); 3,72 (s, ArCH_2S , 2H); 2,75-2,55 (m, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$, 2H); 2,45-2,20 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$, 2H); 2,26 (s, CH_3 , 3H). RMN de ^{13}C : (100 MHz, CDCl_3): δ = 149,38 (s); 130,04 (d); 129,73 (s); 129,12 (d); 127,11 (s); 119,53 (s); 69,02 (t); 31,98 (t, $^2J(\text{C}, \text{F})$ = 22 Hz); 29,87 (t); 28,69 (t); 22,03 (t); 20,33 (q).

Compuesto 106: Líquido incoloro. RMN de ^1H : (300 MHz, CDCl_3): δ = 6,99 (s, ArH, 1H); 6,78 (s, ArH, 1 H); 5,28 (s, OCH_2S , 2H); 4,20-4,05 (t, J = 6,6 Hz, CO_2CH_2 , 2H); 3,82 (s, ArCH_2S , 2H); 3,63 (s, ArCH_2S , 2H); 2,85-2,55 (m, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$, 4H); 2,26 (s, ArCH_3 , 3H); 1,80-1,55 (m, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 2H); 1,50-1,30 (m, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 2H); 0,95 (t, J = 7,2 Hz, CH_3 , 3H). RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): 172,15 (s); 149,43 (s); 129,96 (d); 129,55 (s); 128,85 (d); 127,58 (s); 119,31 (s); 68,97 (t); 64,53 (t); 34,81 (t); 30,66 (t); 29,94 (t); 28,66 (t); 26,73 (t); 20,41 (q); 19,15 (t); 13,73 (q).

Compuesto 107: Líquido incoloro. RMN de ^1H : (400 MHz, CDCl_3): δ = 7,00 (s, ArH, 1H); 6,84 (s, ArH, 1H); 5,30 (s, OCH_2S , 2H); 3,89 (s, ArCH_2S , 2H); 3,66 (s, ArCH_2S , 2H); 2,70-2,60 (m, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$, 2H); 2,45-2,15 (m, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$, 2H); 2,19 (s, CH_3 , 3H). RMN de ^{13}C : (100 MHz, CDCl_3): δ = 151,32 (s); 130,02 (d); 128,71 (s); 128,25 (s); 127,20 (d); 119,10 (s); 69,01 (t); 35,86 (t); 31,77 (t, J = 22 Hz); 28,75 (t); 21,94 (t); 16,10 (q).

Ejemplo 2: Preparación del compuesto 108 (Tabla 1).

Se disuelven 2,00 g (6,75 mmol) de éster butílico del ácido 3-(2-hidroxi-3,5-dimetil-bencilsulfanil)-propiónico

[compuesto 202, Tabla 2] y 5,43 g (33,8 mmol) de cloruro de benzal en 25 ml de sulfolano al que se añaden a temperatura ambiente 0,68 g (16,9 mmol) de hidróxido de sodio pulverizado. La reacción se agita a 60 °C durante 3 horas. Se añade hexano y la fase orgánica se lava repetidas veces con agua, NH_4Cl 1M y salmuera hasta pH neutro. La fase orgánica se seca sobre sulfato de magnesio, se filtra y se concentra usando un evaporador rotatorio de vacío dando 6,70 g de un líquido naranja. Los volátiles se destilan en un Kugelrohr (0,3 x 10^2 Pa; temperatura: 60-80 °C) y luego se purifica el residuo por cromatografía ultrarrápida (hexano/acetato de etilo: 9:1) dando 0,35 g del compuesto 108 como un sólido blanco, p.f. 109-110 °C. RMN de ^1H : (300 MHz, CDCl_3): δ = 7,65-7,55 (m, ArH, 2H); 7,50-7,30 (m, ArH, 3H); 6,93 (s, ArH, 1H); 6,80 (s, ArH, 1H); 6,22 (s, OCHS, 1H); 4,16 (d, J = 16 Hz, ArCHHS, 1H); 3,70 (d, J = 16 Hz, ArCHHS, 1H); 2,28 (s, CH_3 , 3H); 2,26 (s, CH_3 , 3H). RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): 150,58 (s); 138,57 (s); 130,40 (d); 129,43 (s); 128,64 (d); 128,53 (d); 127,70 (s); 126,93 (d); 126,25 (d); 118,36 (s); 81,60 (d); 30,09 (t); 20,44 (q); 16,25 (q).

De forma análoga al Ejemplo 2 partiendo del compuesto 206 (véase la Tabla 2) se prepara el compuesto 109.

Compuesto 109: Líquido amarillo pálido. RMN de ^1H : (400 MHz, CDCl_3): δ = 7,70-7,60 (m, ArH, 2H); 7,50-7,35 (m, ArH, 3H); 7,06 (s, ArH, 1 H); 6,87 (s, ArH, 1 H); 6,23 (s, OCHS, 1 H); 4,33 (d, J = 16 Hz, ArCHHSCHO, 1 H); 4,11 (t, J = 13 Hz, CO_2CH_2 , 2H); 3,79 (t, J = 13 Hz, ArCH $_2$ S, 2H); 3,70 (d, J = 16 Hz, ArCHHSCHO, 1H); 2,85-2,50 (m, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$, 4H); 2,31 (s, ArCH $_3$, 3H); 1,70-1,55 (m, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 2H); 1,50-1,30 (m, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 2H); 0,96 (t, J = 7,2 Hz, CH_3 , 3H). RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): 172,09 (s); 150,19 (s); 138,22 (s); 129,92 (d); 129,72 (s); 128,76 (d); 128,56 (d); 127,78 (s); 126,36 (d); 119,02 (s); 81,88 (d); 64,49 (t); 34,82 (t); 30,65 (t); 30,20 (t); 30,00 (t); 26,77 (t); 20,48 (q); 19,15 (t); 13,74 (q).

Ejemplo 3: Preparación del compuesto 110 (Tabla 1).

Se disuelven 3,84 g (8,40 mmol) de éster butílico del ácido 3-[(3,5-di-*terc*-butil-2-hidroxi-fenilo)-fenil-metilsulfanil]-propiónico [compuesto 204, Tabla 2] y 6,76 g (42,0 mmol) de cloruro de benzal en 47 ml de sulfolano al cual se añaden a temperatura ambiente 0,84 g (21,0 mmol) de hidróxido de sodio pulverizado. La reacción se agita a 55 °C durante 15 horas. Se añade hexano y la fase orgánica se lava repetidas veces con agua y salmuera hasta pH neutro. La fase orgánica se seca sobre sulfato de magnesio, se filtra y se concentra usando un evaporador rotatorio de vacío dando 9,80 g de un líquido naranja. Los volátiles se destilan en un Kugelrohr (0,08 x 10^2 Pa; temperatura: 120 °C) y luego se cristaliza el residuo en acetonitrilo dando 1,30 g de los compuestos 110a y 110b como una mezcla de diastereoisómeros, sólido amarillo pálido. Ambos diastereoisómeros se separan seguidamente por cristalización múltiple dando el diastereoisómero principal 110a como un sólido amarillo pálido, p.f. 161-164 °C y el diastereoisómero minoritario 110b como un sólido amarillo pálido, p.f. 120-125 °C.

Diastereoisómero principal (compuesto 110a): RMN de ^1H : (300 MHz, CDCl_3): δ = 7,60-7,50 (m, ArH, 2H); 7,45-7,10 (m, ArH, 9H); 6,64 (d, J = 2,4 Hz, ArH, 1H); 6,30 (s, OCHS, 1H); 5,69 (s, ArCHAr, 1H); 1,33 (s, *terc*-butilo, 9H); 1,07 (s, *terc*-butilo, 9H). RMN de ^{13}C : (100 MHz, CDCl_3): δ = 152,24 (s); 142,47 (s); 141,28 (s); 138,79 (s); 137,93 (s); 129,13 (d); 128,76 (d); 128,60 (d); 128,58 (d); 127,67 (d); 126,53 (d); 124,38 (d); 123,45 (s); 122,91 (d); 82,79 (d); 48,93 (d); 35,33 (s); 34,31 (s); 31,35 (q); 30,20 (q).

Diastereoisómero minoritario (compuesto 110b): RMN de ^1H : (300 MHz, CDCl_3): δ = 7,55-7,45 (m, ArH, 2H); 7,45-7,20 (m, ArH, 9H); 6,93 (d, J = 2,4 Hz, ArH, 1H); 5,95 (s, OCHS, 1H); 5,30 (s, ArCHAr, 1H); 1,45 (s, *terc*-butilo, 9H); 1,29 (s, *terc*-butilo, 9H). RMN de ^{13}C : (100 MHz, CDCl_3): δ = 151,68 (s); 145,21 (s); 142,36 (s); 138,72 (s); 138,03 (s); 128,61 (d); 128,58 (d); 128,42 (d); 128,27 (d); 126,91 (d); 126,72 (d); 125,49 (d); 123,56 (d); 119,55 (s); 77,49 (d); 46,45 (d); 35,38 (s); 34,28 (s); 31,50 (q); 30,17 (q).

Ejemplo 4: Preparación del compuesto 111 (Tabla 1).

A una mezcla de 5,97 g (5,46 mmol) del compuesto 208 [preparación véase el documento WO-A-2007/144283, Ejemplo 1] y 11,1 g (131 mmol) de diclorometano se añaden a temperatura ambiente 16 ml de 1-metil-2-pirrolidinona (NMP) y 0,55 g (13,6 mmol) de hidróxido de sodio pulverizado. La reacción se agita a 60 °C durante 5 h. Se añaden acetato de etilo y tetrahidrofurano y la fase orgánica se lava repetidas veces con agua y salmuera hasta pH neutro. La fase orgánica se seca sobre sulfato de magnesio, se filtra y se concentra usando un evaporador rotatorio de vacío. El aceite marrón residual se purifica por cromatografía ultrarrápida (hexano) dando 0,30 g del compuesto 111 como un sólido blanco, p.f. 68-69 °C. RMN de ^1H : (400 MHz, CDCl_3): δ = 6,98 (s, ArH, 1H); 6,81 (s, ArH, 1H); 5,27 (s, OCH $_2$ S, 2H); 3,88 (s, ArCH $_2$ S, 2H); 3,72 (s, ArCH $_2$ S, 2H); 2,75-2,65 (m, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$, 2H); 2,50-2,25 (m, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$, 2H); 2,26 (s, CH_3 , 3H). RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 149,78 (s); 130,42 (d); 130,11 (s); 129,49 (d); 127,51 (s); 119,93 (s); 69,40 (t); 32,51 (t, $^2J(\text{C}, \text{F})$ = 22 Hz); 30,28 (t); 29,07 (t); 22,47 (t); 20,68 (q).

De forma análoga al Ejemplo 4 partiendo del compuesto 209 (véase la Tabla 2) se prepara el compuesto 112.

Compuesto 112: Sólido blanco; p.f. 68-69 °C. RMN de ^1H : (300 MHz, CDCl_3): δ = 6,99 (s, ArH, 1H); 6,84 (s, ArH, 1H); 5,30 (s, OCH $_2$ S, 2H); 3,89 (s, ArCH $_2$ S, 2H); 3,66 (s, ArCH $_2$ S, 2H); 2,75-2,55 (m, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$, 2H); 2,45-2,10 (m, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$, 2H); 2,19 (s, CH_3 , 3H). RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 151,70 (s); 130,40 (d); 129,09 (s); 128,62 (s); 127,59 (d); 119,58 (s); 69,37 (t); 36,20 (t); 32,21 (t, $^2J(\text{C}, \text{F})$ = 22 Hz); 29,11 (t); 22,32 (t); 16,45 (q).

Ejemplo 5: Preparación del compuesto 113 (Tabla 1).

Se añaden 0,87 g (1,55 mmol) de una solución acuosa al 10% de carbonato de potasio gota a gota a temperatura ambiente a una mezcla de 0,35 g (1,03 mmol) de éster butílico del ácido 3-(6-metil-4H-1-oxa-3-tia-naftalen-8-ilmetilsulfanil)-propiónico [compuesto 106, Tabla 1, Ejemplo 1] y 2 ml de metanol. La reacción se agita a temperatura ambiente durante 5 horas, luego se añade HCl 1 M hasta que el pH es 1. Se añade acetato de etilo y la fase orgánica se lava repetidas veces con agua y salmuera hasta pH neutro. La fase orgánica se seca sobre sulfato de magnesio, se filtra y se concentra usando un evaporador rotatorio de vacío dando un material bruto que se purifica por cromatografía ultrarrápida (hexano/acetato de etilo: 1:1) dando 0,17 g del compuesto 113 como un sólido blanco, p.f. 86-88 °C. RMN de ^1H : (400 MHz, CDCl_3): δ = 7,00 (s, ArH, 1H); 6,80 (s, ArH, 1H); 5,29 (s, OCH_2S , 2H); 3,89 (s, ArCH_2S , 2H); 3,72 (s, ArCH_2S , 2H); 2,85-2,60 (m, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$, 4H); 2,27 (s, CH_3 , 3H). RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): 177,95 (s); 149,43 (s); 129,98 (d); 129,63 (s); 128,94 (d); 127,40 (s); 119,37 (s); 69,01 (t); 34,54 (t); 29,95 (t); 28,67 (t); 26,27 (t); 20,41 (q).

Ejemplo 6: Preparación del compuesto 114 (Tabla 1).

Se añaden 1,19 g (5,55 mmol) de peryodato de sodio en 5 ml de agua gota a gota a 0-5 °C a una solución de 1,00 g (5,55 mmol) de 6,8-dimetil-4H-1-oxa-3-tia-naftaleno [compuesto 102, Tabla 1, Ejemplo 1] en 15 ml de metanol. La reacción se agita a 0 °C durante 30 minutos y a temperatura ambiente durante 12 horas. Se añade diclorometano y se separa el sólido blanco por filtración. El filtrado se concentra usando un evaporador rotatorio de vacío y el residuo se disuelve en diclorometano. La fase orgánica se lava repetidas veces con agua y salmuera, se seca sobre sulfato de magnesio, se filtra y se concentra usando un evaporador rotatorio de vacío dando un material bruto que se purifica por cromatografía ultrarrápida (diclorometano/metanol: 19:1) dando 0,23 g del compuesto 114 como un sólido blanco, p.f. 215-220 °C. RMN de ^1H : (300 MHz, CDCl_3): δ = 6,95 (s, ArH, 1H); 6,77 (s, ArH, 1H); 4,96 (s, OCH_2SO , 2H); 4,11 (d, J = 15,6 Hz, ArCHHSO , 1H); 3,98 (d, J = 15,6 Hz, ArCHHSO , 1H); 2,27 (s, CH_3 , 3H); 2,24 (s, CH_3 , 3H). RMN de ^{13}C : (100 MHz, CDCl_3): δ = 148,76 (s); 132,11 (s); 131,71 (d); 129,02 (d); 127,10 (s); 113,01 (s); 80,12 (t); 49,32 (t); 20,47 (q); 15,85 (q).

De forma análoga al Ejemplo 6 partiendo del compuesto 104 (véase la Tabla 1) se preparan los compuestos 115a y 115b como una mezcla de diastereoisómeros, sólido blanco. Se separan a continuación ambos diastereoisómeros por HPLC preparativa (fase normal, gradiente de disolvente: 15% de acetato de etilo/85% de heptano hasta 100% de acetato de etilo) dando el diastereoisómero principal 115a como un sólido blanco, p.f. 184-186 °C y diastereoisómero minoritario 115b como un sólido blanco, p.f. 172-174 °C.

Diastereoisómero principal (compuesto 115a): RMN de ^1H : (400 MHz, CDCl_3): δ = 7,50-7,20 (m, ArH, 6H); 6,88 (s, ArH, 1 H); 5,30 (s, ArCHAr , 1 H); 5,00 (d, J = 11,2 Hz, OCHHSO , 1 H); 4,79 (d, J = 11,2 Hz, OCHHSO , 1 H); 1,47 (s, terc-butilo, 9H); 1,25 (s, terc-butilo, 9H). RMN de ^{13}C : (100 MHz, CDCl_3): δ = 149,75 (s); 145,05 (s); 138,33 (s); 135,34 (s); 129,76 (d); 129,22 (d); 128,55 (d); 126,77 (d); 124,57 (d); 116,48 (s); 75,43 (t); 65,34 (d); 35,16 (s); 34,47 (s); 31,41 (q); 30,02 (q).

Diastereoisómero minoritario (compuesto 115b): RMN de ^1H : (400 MHz, CDCl_3): δ = 7,55-7,20 (m, ArH, 6H); 6,88 (s, ArH, 1 H); 5,21 (d, J = 10,4 Hz, OCHHSO , 1 H); 5,16 (s, ArCHAr , 1 H); 4,66 (d, J = 10,4 Hz, OCHHSO , 1H); 1,45 (s, terc-butilo, 9H); 1,22 (s, terc-butilo, 9H). RMN de ^{13}C : (100 MHz, CDCl_3): δ = 150,56 (s); 145,30 (s); 138,47 (s); 132,49 (s); 130,82 (d); 128,77 (d); 128,54 (d); 126,04 (d); 124,54 (d); 119,12 (s); 79,48 (t); 62,22 (d); 35,08 (s); 34,52 (s); 31,37 (q); 30,07 (q).

Ejemplo 7: Preparación del compuesto 116 (Tabla 1).

Se añaden 0,25 g (1,02 mmol) de ácido 3-cloroperoxibenzoico (*m*-CPBA) en 5 ml de diclorometano a 0 °C a una solución de 0,20 g (1,02 mmol) de 3-óxido de 6,8-dimetil-4H-1-oxa-3-tia-naftaleno [compuesto 114, Tabla 1, Ejemplo 6] en 20 ml de diclorometano. La reacción se agita a 0 °C durante 3 horas. Se añade acetato de etilo y la fase orgánica se lava repetidas veces con sulfito de sodio acuoso, agua y salmuera. La fase orgánica se seca sobre sulfato de magnesio, se filtra y se concentra usando un evaporador rotatorio de vacío dando un material bruto que se purifica por cromatografía ultrarrápida (diclorometano/metanol: 19:1) dando 0,15 g del compuesto 116 como un sólido blanco, p.f. 115-117 °C. RMN de ^1H : (400 MHz, CDCl_3): δ = 7,00 (s, ArH, 1H); 6,74 (s, ArH, 1H); 4,89 (s, OCH_2SO_2 , 2H); 4,34 (s, ArCH_2SO_2 , 2H); 2,29 (s, CH_3 , 3H); 2,26 (s, CH_3 , 3H). RMN de ^{13}C : (100 MHz, CDCl_3): δ = 148,83 (s); 133,84 (s); 132,17 (d); 128,34 (s); 128,18 (d); 116,35 (s); 81,25 (t); 53,06 (t); 20,48 (q); 15,88 (q).

Ejemplo 8: Preparación del compuesto 117 (Tabla 1).

A una solución de 2,50 g (10,5 mmol) del compuesto 120 [Ejemplo 11, Tabla 1] en 80 ml de diclorometano se añade una solución en MgSO_4 seca de 2,17 g (12,6 mmol) de ácido 3-cloroperoxibenzoico (*m*-CPBA) en 20 ml de diclorometano a 0-5 °C. La reacción se agita a temperatura ambiente durante 3 h. A continuación se añade agua y la fase orgánica se lava con una solución acuosa de sulfito de sodio y agua. La fase orgánica se seca sobre sulfato de magnesio, se filtra y se concentra usando un evaporador rotatorio de vacío dando 3,10 g de un líquido incoloro. El producto bruto se purifica por cromatografía ultrarrápida (diclorometano/metanol: 19 : 1) dando 2,50 g del compuesto 117 como sólido blanco, p.f. 113-114 °C. RMN de ^1H : (400 MHz, CDCl_3): δ = 7,15 (s, ArH, 1H); 6,89 (s, ArH, 1H); 4,85 (s, OCH_2SO_2 , 2H); 4,30 (s, ArCH_2SO_2 , 2H); 2,33 (s, CH_3 , 3H); 1,38 (s, terc-butilo, 9H). RMN de ^{13}C : (100 MHz, CDCl_3): δ = 151,65 (s); 140,78 (s); 134,80 (s); 128,68 (d); 128,55 (d); 120,50 (s); 83,91 (t); 53,62 (t); 34,55 (s); 30,00

(q); 21,01 (q).

Ejemplo 9: Preparación del compuesto 118 (Tabla 1).

Se añaden, gota a gota, 5,28 g (24,7 mmol) de peryodato de sodio en 50 ml de agua a 50 °C a una suspensión de 4,00 g (15,6 mmol) de 6,8-dimetil-4-fenil-4H-1-oxa-3-tia-naftaleno [compuesto 103, Tabla 1, Ejemplo 1] en 120 ml de isopropanol. La reacción se agita a 70 °C durante 18 horas. Se añade diclorometano y la fase orgánica se lava repetidas veces con agua y salmuera, se seca sobre sulfato de magnesio, se filtra y se concentra usando un evaporador rotatorio de vacío dando un material bruto que se purifica por cristalización en acetato de etilo dando 2,10 g del compuesto 118 como un sólido blanco, p.f. 226-229 °C. RMN de ¹H: (300 MHz, CDCl₃): δ = 7,45-7,30 (m, ArH, 3H); 7,25-7,15 (m, ArH, 2H); 7,04 (s, ArH, 1H); 6,71 (s; ArH; 1 H); 5,31 (s; ArCHAR; 1 H); 5,04 (d, J = 11,1 Hz; OCHHSO; 1 H); 4,66 (d, J = 11,1 Hz, OCHHSO; 1H); 2,34 (s; CH₃, 3H); 2,24 (s; CH₃, 3H). RMN de ¹³C: (100 MHz, CDCl₃): δ = 148,30 (s); 135,77 (s); 132,14 (d); 131,72 (s); 130,29 (d); 129,67 (d); 129,24 (d); 128,61 (d); 126,99 (s); 114,16 (s); 72,51 (t); 63,78 (d); 20,48 (q); 16,26 (q).

Ejemplo 10: Preparación del compuesto 119 (Tabla 1).

Se añaden 10,1 g (40,9 mmol) de ácido 3-cloroperoxibenzoico (m-CPBA) en 70 ml de diclorometano a 20 °C a una solución de 4,00 g (15,6 mmol) de 6,8-dimetil-4-fenil-4H-1-oxa-3-tia-naftaleno [compuesto 103, Tabla 1, Ejemplo 1] en 100 ml de diclorometano. La reacción se agita a temperatura ambiente durante 10 horas. La fase orgánica se lava repetidas veces con sulfato de sodio acuoso, agua y salmuera. La fase orgánica se seca sobre sulfato de magnesio, se filtra y se concentra usando un evaporador rotatorio de vacío dando un material bruto que se purifica por una cromatografía ultrarrápida (hexano/acetato de etilo: 2:1) dando 2,30 g del compuesto 119 como un sólido blanco, p.f. 195-197 °C. RMN de ¹H: (400 MHz, CDCl₃): δ = 7,50-7,40 (m, ArH, 3H); 7,40-7,30 (m, ArH, 2H); 7,01 (s, ArH, 1H); 6,54 (s, ArH, 1H); 5,47 (s, ArCHAR, 1H); 5,01 (d, J = 12,0 Hz, OCHHSO₂ 1H); 4,93 (d, J = 12,0 Hz, OCHHSO₂, 1H); 2,31 (s, CH₃, 3H); 2,20 (s, CH₃, 3H). RMN de ¹³C: (100 MHz, CDCl₃): δ = 148,53 (s); 133,13 (s); 132,29 (d); 131,72 (s); 131,00 (d); 129,39 (d); 128,83 (d); 128,83 (d); 128,04 (s); 119,59 (s); 77,17 (t); 67,78 (d); 20,45 (q); 16,24 (q).

Ejemplo 11: Preparación del compuesto 120 (Tabla 1).

A una solución de 9,00 g (40,4 mmol) del compuesto 101 [Tabla 1, Ejemplo 1] en 100 ml de metanol se añade, gota a gota, una solución de 8,70 g (40,4 mmol) de peryodato de sodio en 50 ml de agua. La reacción se detiene después de 2 días. Se añade diclorometano y la fase orgánica se lava con agua. La fase orgánica se seca sobre sulfato de magnesio, se filtra y se concentra usando un evaporador rotatorio de vacío dando 10,5 g de un líquido púrpura. El producto bruto se purifica por cromatografía ultrarrápida (diclorometano/metanol: 40 : 1) dando 6,00 g del compuesto 120 como sólido blanco, p.f. 127-128 °C. RMN de ¹H: (400 MHz, CDCl₃): δ = 7,11 (s, ArH, 1H); 6,91 (s, ArH, 1H); 5,16 (d, J = 10,8 Hz, OCHHSO, 1H); 4,66 (d, J = 10,8 Hz, OCHHSO, 1H); 4,11 (d, J = 14 Hz, ArCHHSO, 1H); 3,93 (d, J = 14 Hz, ArCHHSO, 1H); 2,32 (s, CH₃, 3H); 1,39 (s; terc-butilo; 9H). RMN de ¹³C: (100 MHz, CDCl₃): δ = 151,60 (s); 139,70 (s); 133,17 (s); 129,12 (d); 127,92 (d); 118,40 (s); 85,33 (t); 49,63 (t); 34,45 (s); 29,99 (q); 21,01 (q).

Ejemplo 12: Preparación del compuesto 210 (Tabla 2).

Se mezclan 7,37 g (60,3 mmol) de 2,4-dimetilfenol, 16,9 g (60,3 mmol) de 1H,1H,2H,2H-perfluorohexano-1-tiol, 0,82 g (60,3 mmol) de dimetilamina (33% en etanol), 3,62 g (120,6 mmol) de paraformaldehído y 2 ml de N,N-dimetilformamida (DMF) y se calientan a reflujo durante 3 horas bajo atmósfera de nitrógeno. Se añade acetato de etilo y la fase orgánica se lava repetidas veces con agua y salmuera hasta pH neutro. La fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio, se filtra y se concentra usando un evaporador rotatorio de vacío dando 24,5 g de un líquido amarillo. El producto bruto se purifica por cromatografía ultrarrápida (hexano/acetato de etilo: 19 : 1) dando 23,3 g del compuesto 210 como líquido incoloro. RMN de ¹H: (400 MHz, CDCl₃): δ = 6,91 (s, ArH, 1H); 6,75 (s, ArH, 1H); 6,15-5,60 (s ancho, OH, 1H); 3,80 (s, ArCH₂, 2H); 2,75-2,60 (m, CH₂CH₂CF₂, 2H); 2,45-2,15 (m, CH₂CH₂CF₂, 2H); 2,26 (s, CH₃, 6H). RMN de ¹³C: (100 MHz, CDCl₃): δ = 150,66 (s); 131,38 (d); 129,65 (s); 128,63 (d).

De forma análoga al Ejemplo 12, partiendo de los materiales de partida correspondientes, se preparan los compuestos 211, 205 y 207 (véase la Tabla 2).

Compuesto 211: Líquido incoloro. RMN de ¹H: (300 MHz, CDCl₃): δ = 7,08 (s, ArH, 1H); 6,78 (s, ArH, 1H); 6,28 (s, OH, 1H); 3,84 (s, ArCH₂S, 2H); 2,70-2,60 (m, CH₂CH₂CF₂, 2H); 2,40-2,10 (m, CH₂CH₂CF₂, 2H); 2,24 (s, CH₃, 3H); 1,43 (s, terc-butilo; 9H). RMN de ¹³C: (100 MHz, CDCl₃): δ = 151,77 (s); 137,99 (s); 129,29 (s); 128,78 (d); 127,79 (d); 121,76 (s); 34,66 (s); 33,71 (t); 31,59 (t, ²J(C, F) = 22 Hz); 29,70 (q); 21,49 (t); 20,66 (q).

Compuesto 205: Líquido amarillo pálido. RMN de ¹H: (300 MHz, CDCl₃): δ = 6,93 (s, ArH, 2H); 6,53 (s, OH, 1 H); 3,82 (s, ArCH₂S, 4H); 2,70-2,60 (m, CH₂CH₂CF₂, 4H); 2,50-2,20 (m, CH₂CH₂CF₂, 4H); 2,26 (s, CH₃, 6H). RMN de ¹³C: (100 MHz, CDCl₃): δ = 151,00 (s); 130,67 (d); 130,21 (s); 123,75 (s); 31,60 (t, ²J(C, F) = 22 Hz); 31,55 (t); 21,53 (t); 20,19 (q).

Compuesto 207: Líquido incoloro. RMN de ¹H: (300 MHz, CDCl₃): δ = 7,06 (s, ArH, 1 H); 6,92 (s, ArH, 1H); 6,04 (s, OH, 1H); 3,83 (s, ArCH₂S, 2H); 3,66 (s, ArCH₂S, 2H); 2,70-2,55 (m, CH₂CH₂CF₂, 4H); 2,45-2,15 (m, CH₂CH₂CF₂,

4H), 2,27 (s, CH₃, 3H). RMN de ¹³C: (100 MHz, CDCl₃): δ = 152,35 (s); 131,15 (d); 129,21 (s); 128,53 (d); 125,88 (s); 121,83 (s); 35,66 (t); 32,38 (t); 31,61 (t, ²J(C, F) = 22 Hz); 31,44 (t, ²J(C, F) = 22 Hz); 21,69 (t); 21,43 (t); 15,65 (q).

Ejemplo 13: Preparación del compuesto 212 (Tabla 2).

Una mezcla de 3,30 g (8,70 mmol) de 2,4-di-terc-butil-6-(fenilpiperidin-1-il-metil)fenol y 4,88 g (17,4 mmol) de 1H,1H,2H,2H-perfluorohexano-1-tiol en 20 ml de tolueno se calienta a reflujo durante 2 días bajo atmósfera de nitrógeno. Se añade tolueno y la fase orgánica se lava repetidas veces con agua, HCl 1 N y salmuera hasta pH neutro. La fase orgánica se seca sobre sulfato de magnesio, se filtra y se concentra usando un evaporador rotatorio de vacío dando 5,90 g de un líquido amarillo-naranja. El producto bruto se purifica por cromatografía ultrarrápida (hexano/acetato de etilo: 40 : 1) dando 2,30 g del compuesto 212 como líquido amarillo. RMN de ¹H: (400 MHz, CDCl₃): δ = 7,50-7,25 (m, ArH, 5H); 6,90 (s, ArH, 1H); 6,80 (s, ArH, 1H); 5,43 (s, ArCH, 1H); 2,72 (t, J = 8,2 Hz, CH₂CH₂CF₂, 2H); 2,35-2,10 (m, CH₂CH₂CF₂, 2H); 1,47 (s, terc-butilo, 9H); 1,25 (s, terc-butilo, 9H). RMN de ¹³C: (100 MHz, CDCl₃): δ = 151,48 (s); 142,51 (s); 138,09 (s); 137,55 (s); 128,72 (d); 128,59 (d); 127,85 (d); 124,89 (d); 124,22 (d); 123,36 (s); 52,94 (d); 35,06 (s); 34,27 (s); 31,43 (q); 31,32 (t, ²J(C, F) = 22,0 Hz); 29,77 (q); 23,09 (t).

De forma análoga al Ejemplo 13, partiendo de los materiales de partida correspondientes, se preparan los compuestos 203 y 204 (véase la Tabla 2).

Compuesto 203: Líquido amarillo. RMN de ¹H: (300 MHz, CDCl₃): δ = 7,50-7,20 (m, ArH, 5H); 6,92 (s, ArH, 1H); 6,68 (s, ArH, 1H); 5,42 (s, ArCHAr, 1H); 4,25-4,05 (m, CO₂CH₂, 2H); 2,95-2,65 (m, SCH₂CH₂CO₂, 4H); 2,27 (s, ArCH₃, 3H); 2,19 (s, ArCH₃, 3H); 1,70-1,55 (m, CO₂CH₂CH₂, 2H); 1,50-1,30 (m, CO₂CH₂CH₂CH₂, 2H); 1,05-0,85 (m, CH₃, 3H).

Compuesto 204: Líquido incoloro. RMN de ¹H: (400 MHz, CDCl₃): δ = 7,55-7,25 (m, ArH, 5H); 7,03 (s, ArH, 1H); 6,76 (d, J = 2,4 Hz, ArH, 1H); 5,39 (s, ArCH, 1H); 4,10 (t, J = 7,2 Hz, CO₂CH₂, 2H); 2,75-2,50 (m, SCH₂CH₂CO₂, 4H); 1,70-1,55 (m, CO₂CH₂CH₂, 2H); 1,44 (s, terc-butilo, 9H); 1,44-1,30 (m, CO₂CH₂CH₂CH₂, 2H); 1,19 (s, terc-butilo, 9H); 0,93 (t, J = 7,2 Hz, CH₃, 3H). RMN de ¹³C: (100 MHz, CDCl₃): δ = 171,82 (s); 151,60 (s); 142,05 (s); 138,68 (s); 137,34 (s); 128,90 (d); 128,62 (d); 127,65 (d); 124,77 (d); 124,21 (s); 123,79 (d); 64,78 (t); 52,10 (d); 35,13 (s); 34,29 (s); 34,12 (t); 31,54 (q); 30,64 (t); 29,87 (q); 27,31 (t); 19,16 (t); 13,75 (q).

Ejemplo 14: Preparación del compuesto 202 (Tabla 2).

Se mezclaron 2,4-dimetilfenol (16,5 g, 135 mmol), 3-mercaptopropionato de butilo (21,9 g, 135 mmol), dimetilamina (33% en etanol) (0,61 g, 0,14 mmol), paraformaldehído (8,11 g, 270 mmol) y *N,N*-dimetilformamida (DMF) (5,0 ml) y se calentó a reflujo durante 2 horas bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadió acetato de etilo y la fase orgánica se lavó repetidas veces con agua y salmuera hasta pH neutro. La fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró y se concentró usando un evaporador rotatorio de vacío dando 61,3 g de un líquido amarillo pálido. El producto bruto se purifica por cromatografía ultrarrápida (hexano/acetato de etilo: 9 : 1) dando 39,2 (98%) del compuesto 202 como un líquido incoloro. RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ = 6,91 (s, ArH, 1H); 6,77 (s, ArH, 1H); 6,27 (s, OH, 1H); 4,12 (t, J = 6,6 Hz, CO₂CH₂, 2H); 3,80 (s, ArCH₂S, 2H); 2,78-2,55 (m, SCH₂CH₂CO₂, 4H); 2,24 (s, ArCH₃, 6H); 1,70-1,55 (m, CO₂CH₂CH₂, 2H); 1,50-1,40 (m, CO₂CH₂CH₂CH₂, 2H); 0,96 (t, J = 7,2 Hz, CH₃, 3H). RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃): 171,95 (s); 151,11 (s); 131,23 (d); 129,24 (s); 128,57 (d); 125,64 (s); 121,52 (s); 64,74 (t); 34,38 (t); 32,89 (t); 30,61 (t); 25,85 (t); 20,39 (q); 19,12 (t); 15,83 (q); 13,68 (q).

De forma análoga al Ejemplo 14, partiendo de los materiales de partida correspondientes, se preparan los compuestos 201 y 206 (véase la Tabla 2).

Compuesto 201: Líquido amarillo. RMN de ¹H: (300 MHz, CDCl₃): δ = 7,06 (s, ArH, 1H); 6,79 (s, ArH, 1 H); 6,59 (s ancho, OH, 1 H); 4,13 (t, J = 6,6 Hz, CO₂CH₂, 2H); 3,82 (s, ArCH₂S, 2H); 2,75-2,50 (m, SCH₂CH₂CO₂, 4H); 2,27 (s, ArCH₃, 3H); 1,70-1,55 (m, CO₂CH₂CH₂, 2H); 1,43 (s, terc-butilo, 9H); 1,45-1,30 (m, CO₂CH₂CH₂CH₂, 2H); 0,96 (t, J = 7,2 Hz, CH₃, 3H). RMN de ¹³C: (100 MHz, CDCl₃): δ = 171,78 (s); 152,12 (s); 137,88 (s); 128,86 (s); 128,86 (d); 127,53 (d); 122,12 (s); 64,71 (t); 34,70 (s); 34,40 (t); 33,75 (t); 30,62 (t); 29,75 (q); 25,82 (t); 20,76 (q); 19,11 (t); 13,68 (q).

Compuesto 206: Líquido incoloro. RMN de ¹H: (400 MHz, CDCl₃): δ = 6,91 (s, ArH, 1H); 6,80 (s, OH, 1H); 4,10 (t, J = 6,8 Hz, CO₂CH₂, 4H); 3,78 (s, ArCH₂S, 4H); 2,80-2,50 (m, SCH₂CH₂CO₂, 8H); 2,24 (s, ArCH₃, 3H); 1,70-1,55 (m, CO₂CH₂CH₂, 4H); 1,50-1,30 (m, CO₂CH₂CH₂CH₂, 4H); 0,93 (t, J = 7,2 Hz, CH₃, 6H). RMN de ¹³C: (100 MHz, CDCl₃): δ = 172,04 (s); 151,20 (s); 130,45 (d); 129,61 (s); 124,12 (s); 64,66 (t); 34,51 (t); 31,70 (t); 30,62 (t); 26,12 (t); 20,45 (q); 19,13 (t); 13,72 (q).

Tabla 1:

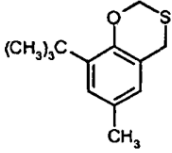
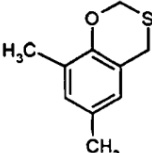
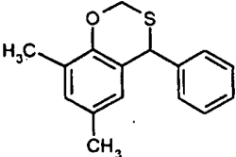
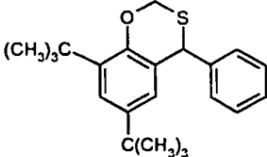
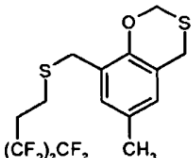
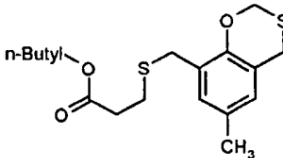
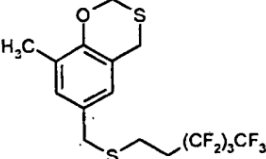
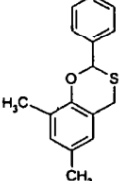
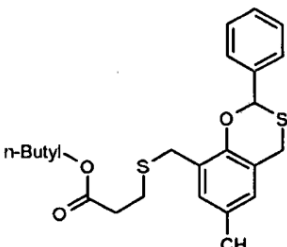
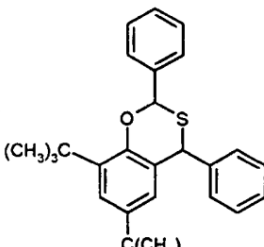
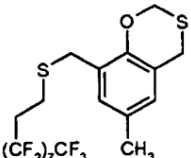
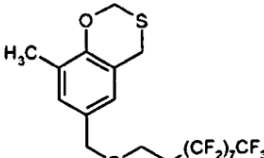
 (101)	 (102)
 (103)	 (104)
 (105)	 (106)
 (107)	 (108)
 (109)	 (110)
 (111)	 (112)

Tabla 1 (continuación):

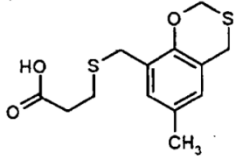
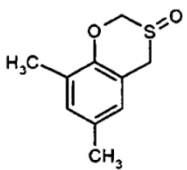
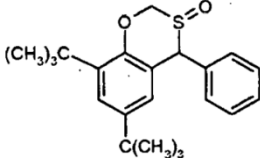
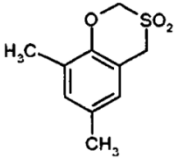
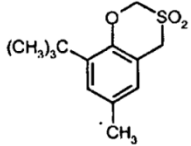
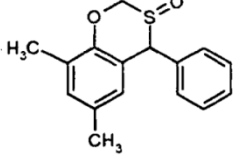
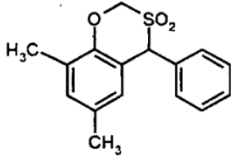
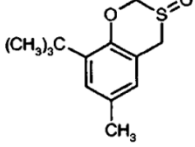
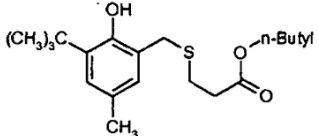
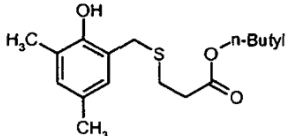
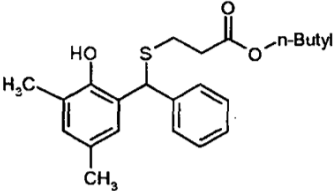
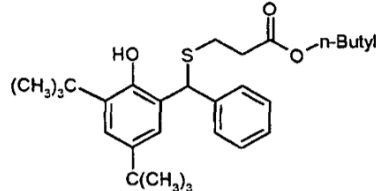
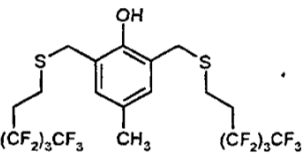
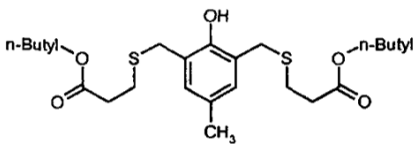
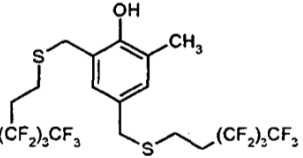
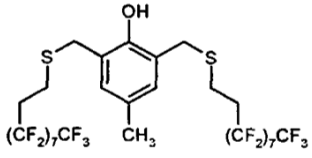
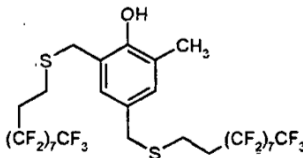
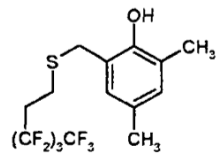
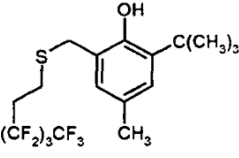
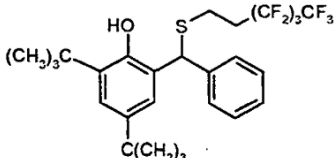
 (113)	 (114)
 (115)	 (116)
 (117)	 (118)
 (119)	 (120)

Tabla 2:

 (201)	 (202)
 (203)	 (204)
 (205)	 (206)
 (207)	 (208)
 (209)	 (210)
 (211)	 (212)

Ejemplo 15: Estabilización de polipropileno multiextrudido.

Se mezclan 1,3 kg de polvo de polipropileno (Moplen HF 500 N) con 0,05 % de Irganox[®]1010 (pentaeritritol tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato]), 0,05 % de estearato de calcio, 0,02 % de Irgafos[®]168 [tris(2,4-diterc-butilfenil)fosfito] y 0,02 % de un compuesto de acuerdo con la invención. Esta mezcla se extrude a continuación en una extrusora que tiene un diámetro de cilindro de 20 mm y una longitud de 400 mm a 100 rpm, estando ajustadas las 3 zonas de calentamiento a las siguientes temperaturas: 260, 270, 280 °C. El extrudido se enfría sumergiéndolo en un baño de agua y a continuación se granula. Este granulado se extrude repetidas veces. Después de 3 extrusiones, se mide el índice de fusión (a 230 °C/2,16 kg). Una disminución sustancial en el índice de fusión denota buena estabilización, por ejemplo, degradación limitada de la cadena polimérica. Los resultados se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3:

Compuesto de la Tabla 1	Índice de fusión después de 3 extrusiones
-	69,0
103	17,7
118	14,8
119	20,3

Ejemplo 16: Repelencia al agua y a la grasa en polipropileno.

Con el fin de determinar las propiedades de repelencia de los compuestos de acuerdo con la invención, estos se ensayaron de acuerdo con el siguiente procedimiento. La preparación de muestra es una combinación de no tejidos de polipropileno y el aditivo y un tratamiento térmico (por ejemplo, 130 °C durante 10 minutos), que permite la migración del aditivo a la superficie y una propicia redistribución superficial de los grupos químicos. Este ciclo adicional de calor es necesario para fundir los compuestos de fórmula I con el fin de obtener una redistribución homogénea sobre la superficie del sustrato. Se sumerge una muestra industrial de no tejido de polipropileno, peso de tejido: 40 g/m², en una solución en isopropanol al 1% del compuesto de ensayo, aplicando de forma simultánea energía durante un minuto. Después de esto, se seca la muestra durante la noche a temperatura ambiente y, a continuación, dos horas a 90 °C en un horno. Se temple seguidamente una parte de la muestra durante 10 minutos a 130 °C.

Las muestras de no tejido tratadas se evalúan en un ensayo de repelencia al agua similar al procedimiento de ensayo INDA 80.8 (99). El comportamiento de humectación de los no tejidos se ensaya con una serie de mezclas de agua/isopropanol. La observación del comportamiento de humectación se valora de 0 (humectado con agua, sin repelencia) hasta 10 (repelencia óptima al agua). Los resultados se resumen en la Tabla 4.

Las muestras de textil no tejido tratadas se evalúan en un ensayo de repelencia a la grasa similar al procedimiento de ensayo AATCC 118-1997 / ISO 14419. Este ensayo sigue los mismos conceptos del procedimiento de ensayo de repelencia al agua ya descrito, pero usando, como disolventes de ensayo, una serie de compuestos hidrocarbonados. La observación del comportamiento de humectación se valora de 0 (sin repelencia) hasta 8 (repelencia óptima).

Tabla 4:

Ejemplo	Compuesto	Repelencia al agua después de secar	Repelencia al agua después de templear
16a	112	7	4

Ejemplo 17: Resistencias al chamuscado de espumas blandas de poliéter/poliuretano

Se disuelven 0,71 g (0,45 %, basado en el polioli) de una composición estabilizadora basada en el compuesto 101 de acuerdo con la invención en 157,1 g de Lupranol 2084® [poliéter polioli trifuncional que contiene predominantemente grupos hidroxilo secundarios; índice de hidroxilo 48 mg KOH/g, contenido en agua menor de 0,1 %, índice ácido menor de 0,06 mg KOH/g] suministrado por Elastogran BASF. A continuación, se añaden 9,84 g de una solución que consiste en 1,88 g de Tegostab® BF 2370 [copolímero de bloques de polisiloxano polioxialquilenos] suministrado por Evonik Industries, Alemania, 0,24 g de Tegoamin® 33 [solución al 33% de trietilamina en dipropilenglicol] suministrado por Evonik Industries, Alemania y 7,70 g de agua desionizada. La mezcla de reacción se agita intensamente durante 10 segundos a 2600 rpm. Se añaden seguidamente 0,31 g de Kosmos® 29 [octanoato estannoso] suministrado por Evonik Industries, Alemania y la mezcla de reacción se agita de nuevo intensamente durante 18 segundos a 2600 rpm. A continuación, se añaden 92,19 g de Lupranat® T80 [mezcla de 2,4- y 2,6-tolueno diisocianato] suministrado por Elastogran BASF con agitación continua durante 5 a 7 segundos a 2600 rpm. Seguidamente, se vierte la mezcla en una caja de molde de 20 x 20 x 20 cm y se mide la temperatura exotérmica durante la espumación hasta un bloque de espuma. Los bloques de espuma se enfrían y almacenan a temperatura ambiente durante 24 horas. Al día siguiente, se cortan las espumas en tubos delgados (2 cm de grosor, 1,5 cm de diámetro).

Como medida de la resistencia al quemado se usa un envejecimiento térmico dinámico de las muestras de espuma (Ensayo Dynamic Alu Block). Las muestras de espuma se calientan típicamente en un horno o se valora un bloque de aluminio y la resistencia al quemado midiendo el cambio de color. En el ensayo de envejecimiento térmico "dinámico" la temperatura aumenta a una velocidad constante y se determina el cambio de color en función de la

temperatura (30 minutos a temperaturas entre 170 y 230 °C). La calidad del cambio de color se expresa en términos de Índice de Amarilleamiento (IA) determinado en las muestras de espuma de acuerdo con el Ensayo de Amarilleamiento ASTM 1926-70. Bajos valores del IA denotan poca decoloración, altos valores de IA una decoloración severa de las muestras. Cuanto más blanca sea la espuma, mejor estabilizada está la espuma. Los resultados se resumen en la Tabla 5.

5

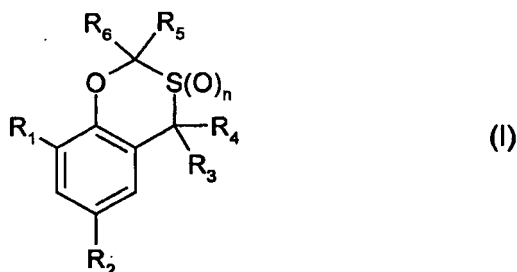
Tabla 5: IA después del envejecimiento térmico dinámico

Compuesto de Tabla 1	170 °C	180 °C	190 °C	200 °C	210 °C	220 °C
-	1,6	9,7	19,4	31,1	52,6	64
composición basada en el compuesto 101	-1,3	0,2	4,4	17,2	34,5	51,1

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende

- a) un material orgánico susceptible a la degradación oxidativa, térmica o fotoinducida, y
- b) al menos un compuesto de fórmula I

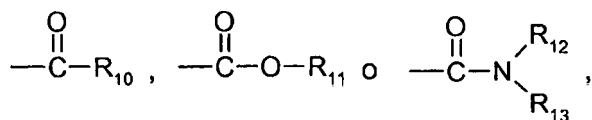


en la que

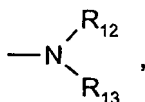
R₁ y R₂ independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₂₅, alquenilo C₂-C₂₅, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; fenilalquilo C₇-C₈ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; -CH(R₇)-S(O)_n-R₈ o -CH(R_{7a})-S(O)_n-CH₂-CH(R_{7b})-R₉,

R₃ y R₄ independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₂₅, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄,

R₅ y R₆ independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₂₅, alquilo C₂-C₂₅ interrumpido por oxígeno; fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; halógeno, -CN, -NO₂,



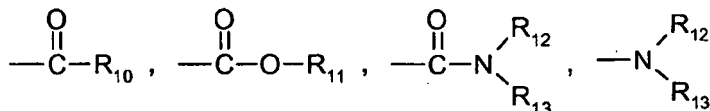
R₇, R_{7a} y R_{7b} independientemente uno de otro, son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂,



fenilo no sustituido o sustituido con halógeno o con alquilo C₁-C₄;

R₈ es un alquilo o alquenilo perfluorado monovalente, un radical orgánico lineal o ramificado que tiene cuatro a doce átomos de carbono totalmente fluorados,

R₉ es -CN, -S(O)_n-R₁₀,



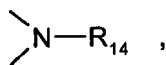
o -NO₂,

R₁₀ es hidrógeno, alquilo C₁-C₂₅, fenilalquilo C₇-C₉, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; cicloalquilo C₅-C₈ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄;

R₁₁ es hidrógeno, metal alcalino, alquilo C₁-C₂₅, fenilalquilo C₇-C₉, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; cicloalquilo C₅-C₈ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; o alquilo C₃-C₂₅ que está interrumpido por oxígeno o azufre;

R₁₂ y R₁₃ independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₂₅, alcanilo C₁-C₄, fenilalquilo C₇-C₉, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; o R₁₂ y R₁₃, junto con el átomo de nitrógeno al que están

unidos, forman un anillo heterocíclico de 5, 6 o 7 miembros que no está sustituido o está sustituido con alquilo C₁-C₄ o está interrumpido por oxígeno, azufre o



R₁₄ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈ o bencilo, y

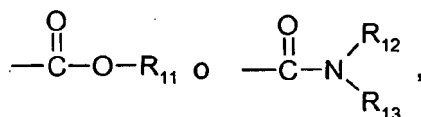
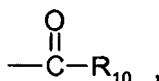
5 n es 0, 1 o 2.

2. Una composición según la reivindicación 1, en la que

R₁ y R₂ independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, alqueno C₂-C₁₈, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; fenilalquilo C₇-C₉ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; -CH(R₇)-S(O)_n-R₈ o -CH(R_{7a})-S(O)_n-CH₂-CH(R_{7b})-R₉,

10 R₃ y R₄ independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄,

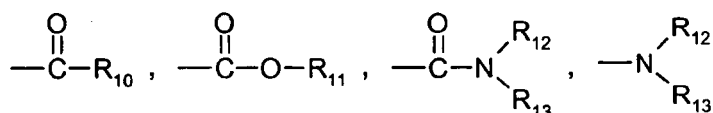
R₅ y R₆ independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, alquilo C₂-C₁₈ interrumpido por oxígeno; fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; halógeno, -CN,



15 R₇, R_{7a} y R_{7b} independientemente uno de otro, son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, o fenilo,

R₈ es un alquilo o alqueno perfluorado monovalente, un radical orgánico lineal o ramificado que tiene cuatro a doce átomos de carbono totalmente fluorados,

R₉ es -CN, -S(O)_n-R₁₀,

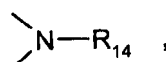


20 o -NO₂,

R₁₀ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, fenilalquilo C₇-C₉, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; cicloalquilo C₅-C₈ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄;

25 R₁₁ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, fenilalquilo C₇-C₉, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; cicloalquilo C₅-C₈ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; o alquilo C₃-C₁₈ que está interrumpido por oxígeno o azufre;

R₁₂ y R₁₃ independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, fenilalquilo C₇-C₉, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; o R₁₂ y R₁₃, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo heterocíclico de 5, 6 o 7 miembros que no está sustituido o está sustituido con alquilo C₁-C₄ o está interrumpido por oxígeno, azufre o



30 R₁₄ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈ o bencilo, y

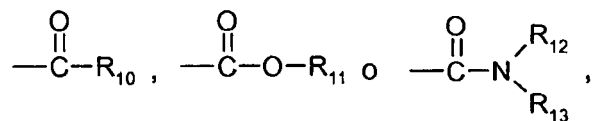
n es 0, 1 o 2.

3. Una composición según la reivindicación 1, en la que

35 R₁ y R₂ independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, fenilo, bencilo, -CH(R₇)-S(O)_n-R₈ o -CH(R_{7a})-S(O)_n-CH₂-CH(R_{7b})-R₉,

R₃ y R₄ independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂ o fenilo,

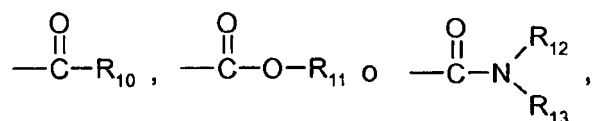
R₅ y R₆ independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, fenilo, halógeno, -CN,



R₇, R_{7a} y R_{7b} independientemente uno de otro, son hidrógeno o alquilo C₁-C₁₂,

5 R₈ es -(CF₂)_mCF₃ o -CH₂-CH₂-(CF₂)_mCF₃,

R₉ es- CN



R₁₀ es alquilo C₁-C₁₂, fenilalquilo C₇-C₉, fenilo o cicloalquilo C₅-C₈,

R₁₁ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, bencilo, fenilo o cicloalquilo C₅-C₈ o alquilo C₃-C₁₈,

10 R₁₂ y R₁₃ independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, bencilo, fenilo; o R₁₂ y R₁₃, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo heterocíclico de 6 miembros,

m es 3 a 12, y

n es 0, 1 o 2.

4. Una composición según la reivindicación 1, en la que

15 R₁ es alquilo C₁-C₄, -CH(R₇)-S(O)_n-R₈ o -CH(R_{7a})-S(O)_n-CH₂-CH(R_{7b})-R₉,

R₂ es alquilo C₁-C₄, -CH(R₇)-S(O)_n-R₈ o -CH(R_{7a})-S(O)_n-CH₂-CH(R_{7b})-R₉,

R₃ es hidrógeno,

R₄ es hidrógeno o fenilo,

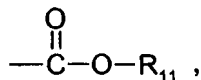
R₅ es hidrógeno,

20 R₆ es hidrógeno o fenilo,

R₇, R_{7a} y R_{7b} independientemente uno de otro, son hidrógeno,

R₈ es -CH₂-CH₂-(CF₂)₃CF₃ o -CH₂-CH₂-(CF₂)₇CF₃,

R₉ es



25 R₁₁ es hidrógeno o alquilo C₁-C₈, y

n es 0, 1 o 2.

5. Una composición según la reivindicación 1, que comprende como componente (a) un polímero natural, semisintético o sintético.

6. Una composición según la reivindicación 1, que comprende como componente (a) un polímero termoplástico.

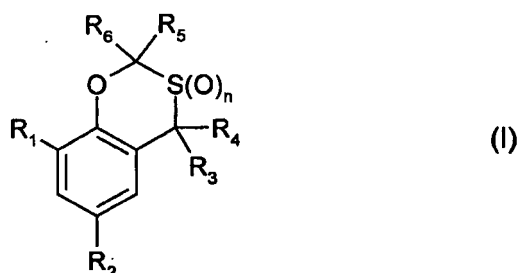
30 7. Una composición según la reivindicación 1, que comprende como componente (a) una poliolefina.

8. Una composición según la reivindicación 1, en la que el componente (b) está presente en una cantidad de 0,0005 a 10 % basado en el peso del componente (a).

9. Una composición según la reivindicación 1, que comprende adicionalmente, además de los componentes (a) y (b), otros aditivos.

10. Una composición según la reivindicación 9, que comprende como otros aditivos antioxidantes fenólicos, fotoestabilizadores y/o estabilizadores de procesado.

5 11. Un compuesto de fórmula I

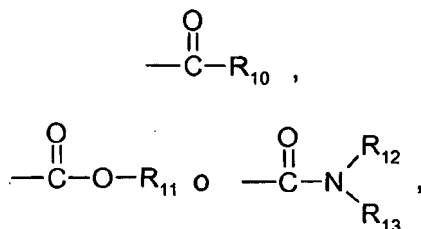


en la que

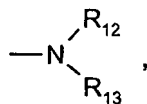
10 R_1 y R_2 independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C_1-C_{25} , alqueno C_2-C_{25} , fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C_1-C_4 ; fenilalquilo C_7-C_9 no sustituido o sustituido con alquilo C_1-C_4 ; $-CH(R_7)-S(O)_n-R_8$ o $-CH(R_{7a})-S(O)_n-CH_2-CH(R_{7b})-R_9$,

R_3 y R_4 independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C_1-C_{25} , fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C_1-C_4 ,

15 R_5 y R_6 independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C_1-C_{25} , alquilo C_2-C_{25} interrumpido por oxígeno; fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C_1-C_4 ; halógeno, $-CN$, $-NO_2$,

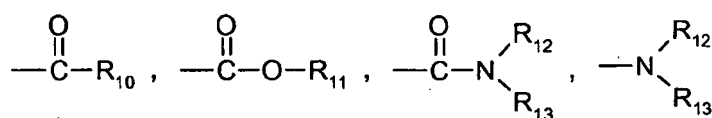


R_7 , R_{7a} y R_{7b} independientemente uno de otro, son hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} ,



20 fenilo no sustituido o sustituido con halógeno o con alquilo C_1-C_4 ;
 R_8 es un alquilo o alqueno perfluorado monovalente, un radical orgánico lineal o ramificado que tiene cuatro a doce átomos de carbono totalmente fluorados,

R_9 es $-CN$, $-S(O)_n-R_{10}$,

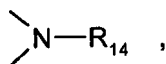


25 o $-NO_2$,

R_{10} es hidrógeno, alquilo C_1-C_{25} , fenilalquilo C_7-C_9 , fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C_1-C_4 ; cicloalquilo C_5-C_8 no sustituido o sustituido con alquilo C_1-C_4 ;

R₁₁ es hidrógeno, metal alcalino, alquilo C₁-C₂₅, fenilalquilo C₇-C₉, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; cicloalquilo C₅-C₈ no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; o alquilo C₃-C₂₅ que está interrumpido por oxígeno o azufre;

5 R₁₂ y R₁₃ independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo C₁-C₂₅, alcanoilo C₁-C₄, fenilalquilo C₇-C₉, fenilo no sustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄; o R₁₂ y R₁₃, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo heterocíclico de 5, 6 o 7 miembros que no está sustituido o está sustituido con alquilo C₁-C₄ o está interrumpido por oxígeno, azufre o



R₁₄ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈ o bencilo, y

10 n es 0, 1 o 2.

con la condición de que

si n es 0 y R₃ y R₄ son hidrógeno, y

(A) R₁, R₂ y R₅ son hidrógeno, entonces R₆ no es hidrógeno o alquilo C₁;

(B) R₂, R₅ y R₆ son hidrógeno, entonces R₁ no es alquilo C₁;

15 (C) R₁ y R₂ son hidrógeno y R₅ es fenilo, entonces R₆ no es fenilo;

(D) R₁ y R₂ son alquilo C₁ y R₅ es fenilo, entonces R₆ no es fenilo; o

(E) R₁ y R₂ son alquilo C₁ y R₅ es hidrógeno, entonces R₆ no es heptilo.

12. Un compuesto según la reivindicación 11, en el que

R₁ es alquilo C₁-C₄, -CH(R₇)-S(O)_n-R₈ o -CH(R_{7a})-S(O)_n-CH₂-CH(R_{7b})-R₉,

20 R₂ es alquilo C₁-C₄, -CH(R₇)-S(O)_n-R₈ o -CH(R_{7a})-S(O)_n-CH₂-CH(R_{7b})-R₉,

R₃ es hidrógeno,

R₄ es hidrógeno o fenilo,

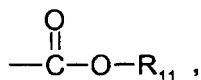
R₅ es hidrógeno,

R₆ es hidrógeno o fenilo,

25 R₇, R_{7a} y R_{7b} independientemente uno de otro, son hidrógeno,

R₈ es -CH₂-CH₂-(CF₂)₃CF₃ o -CH₂-CH₂-(CF₂)₇CF₃,

R₉ es



R₁₁ es hidrógeno o alquilo C₁-C₈, y

30 n es 0, 1 o 2.

13. Un procedimiento para estabilizar un material orgánico frente a la degradación oxidativa, térmica o fotoinducida y/o para reducir la energía superficial de materiales orgánicos, que comprende incorporar en los mismos o aplicar a los mismos al menos un compuesto de fórmula I según la reivindicación 1.

35 14. Uso de los compuestos de fórmula I según la reivindicación 1 como estabilizadores frente a la degradación oxidativa, térmica o fotoinducida y/o como reductores de la energía superficial para materiales orgánicos.