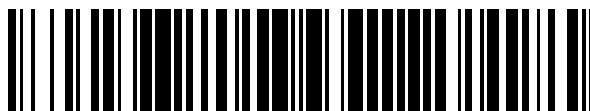


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 560 957**

51 Int. Cl.:

C07D 401/14 (2006.01)

C08K 5/3492 (2006.01)

C09K 15/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2011** **E 11775964 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.12.2015** **EP 2632914**

54 Título: **Nuevas aminas poliméricas estéricamente impedidas y su uso como estabilizantes de polímeros**

30 Prioridad:

28.10.2010 IT MI20102006

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

23.02.2016

73 Titular/es:

3V SIGMA S.P.A (100.0%)
Via Fatebenefratelli 20
20121 Milano, IT

72 Inventor/es:

MAESTRI, FRANCESCO;
DEL SORDO, SIMONE y
BERTE', FERRUCCIO

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 560 957 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

Nuevas aminas poliméricas estéricamente impedidas y su uso como estabilizantes de polímeros

5 La presente invención se refiere a novedosos compuestos de polipiperidina, de tipo polimérico, que son capaces de impartir a materiales poliméricos sintéticos, en particular a poliolefinas, una alta estabilidad ante la fotodegradación y la oxidación por aire. La invención se refiere además a procesos para la preparación de los compuestos de acuerdo con la invención.

Se conoce que los materiales poliméricos sintéticos se someten a deterioro debido a la acción del calor, la luz solar y el aire, los cuales pueden causar degradación, pérdida de propiedades mecánicas, descoloramiento y otros efectos no deseados.

10 Para la estabilización de materiales poliméricos, principalmente frente a la radiación ultravioleta de la luz solar, se han propuesto diversas clases de compuestos, algunos de los cuales tienen un rango amplio de aplicabilidad tales como, por ejemplo, benzofenonas y benzotriazoles. Estos compuestos confieren a los polímeros una estabilidad aceptable que, sin embargo, no es suficiente aún para las necesidades prácticas con referencia a las fibras, películas y rafas hechas de polímeros olefínicos.

15 Los derivados de polialquilpiperidina, normalmente denominados HALS (por Hindered Amine Light Stabilizers o estabilizantes de luz de aminas impedidas) son muy efectivos para la estabilización de materiales poliméricos. Una cantidad de patentes describen su preparación, uso y los resultados obtenidos, tales como, por ejemplo, US 4,477,615, US 4,331,586, US 4,086,204.

20 Sin embargo, dichos estabilizantes conocidos no siempre dan resultados satisfactorios y los materiales siguen sometiéndose a un deterioro no deseado debido al calor, la luz y el aire con las consecuencias negativas mencionadas antes. Una de las razones para este deterioro es la difusión y la migración de los estabilizantes de polipiperidina dentro del material polimérico, cuya estabilidad frente a la acción oxidativa y a la fotodegradación tiene que mejorarse. Una migración reducida de los derivados de polipiperidina puede ser, por lo tanto, un factor para incrementar la estabilidad de material polimérico sintético frente a la acción oxidativa y a la fotodegradación, 25 causadas por calor, luz y aire. Otro inconveniente de los compuestos estabilizantes de acuerdo con el estado de la técnica anterior es que su síntesis requiere el uso de condiciones de trabajo industrialmente costosas.

30 Es objeto de la presente invención proporcionar nuevos compuestos de polipiperidina de tipo polimérico, de alto peso molecular, que sean capaces de conferir a los materiales poliméricos sintéticos las características de estabilidad mejorada ya mencionadas. Dicho objeto se obtiene con los compuestos de polipiperidina poliméricos cuyas características principales se especifican en la reivindicación 1, y con un proceso para la fabricación de los mismos cuyas características principales se especifican en la reivindicación 8. Otras características de la invención se especifican en las demás reivindicaciones.

35 Otras ventajas y características de los compuestos según la presente invención se aclararán para las personas versadas en la materia a partir de la siguiente descripción detallada y no limitante de algunas modalidades de la misma, con referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales:

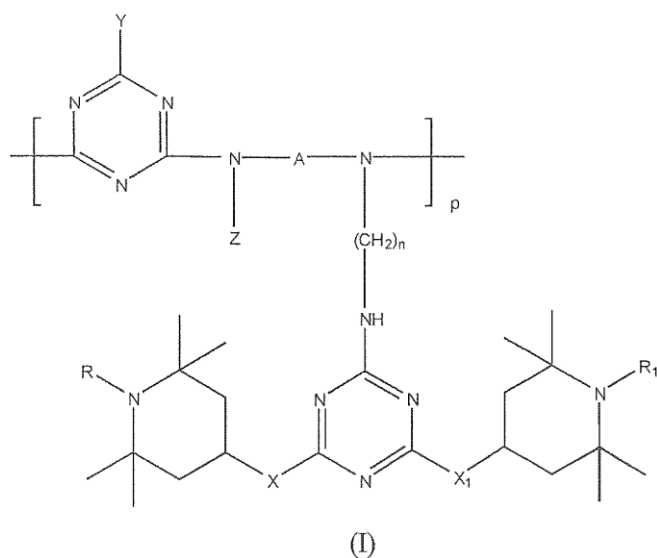
- la figura 1 muestra un cromatograma que se refiere a un compuesto de polipiperidina polimérico de alto peso molecular según la invención, obtenido tal como se describe en el siguiente ejemplo 1;

- la figura 2 muestra un cromatograma que se refiere a un compuesto de polipiperidina polimérico de alto peso molecular según la invención, obtenido tal como se describe en el siguiente ejemplo 2;

40 - la figura 3 muestra un cromatograma que se refiere a un compuesto de piperidina oligomérico, obtenido tal como se describe en el siguiente ejemplo comparativo 3; y

- la figura 4 muestra un cromatograma que se refiere a un compuesto de piperidina oligomérico, obtenido tal como se describe en el siguiente ejemplo comparativo 4.

45 De acuerdo con la presente invención, es posible conferir a los materiales poliméricos sintéticos una estabilidad particularmente alta frente a la fotodegradación y a la acción oxidante del aire usando HALS poliméricos, que son capaces de garantizar una migración reducida dentro de los materiales poliméricos que se van estabilizar, los cuales tienen la siguiente fórmula general (I):

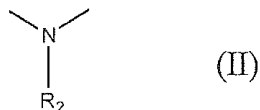


En la cual p es desde 3 hasta 20;

n es desde 2 hasta 12;

5 R y R₁, que son iguales o diferentes, se seleccionan del grupo consistente en hidrógeno, grupos alquilo de C₁-C₁₂, lineales o ramificados, grupos alquenoilo que tienen 3 a 8 átomos de carbono y grupos aralquilo que tienen 7 a 19 átomos de carbono;

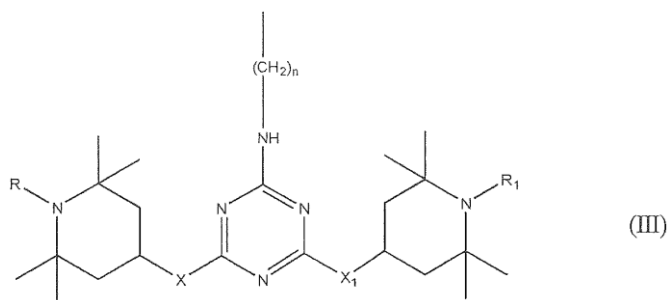
X y X₁, los cuales son iguales o diferentes, se seleccionan del grupo consistente en oxígeno y grupos de fórmula (II)



10 en la cual R₂ se selecciona del grupo consistente en hidrógeno, grupos alquilo de C₁-C₁₂, lineales o ramificados, grupos cicloalquilo que tienen 5 a 12 átomos de carbono y grupos aralquilo que tienen 7 a 12 átomos de carbono;

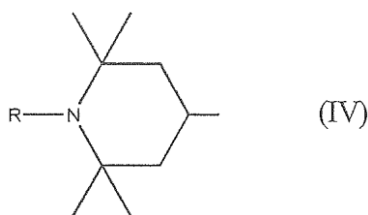
A representa un grupo $-(CH_2)_a-$ en el cual a es desde 2 hasta 12, con la condición de que sea diferente de n;

Z se selecciona del grupo que consiste en grupos alquilo de C₁-C₁₈, grupos de fórmula (III)



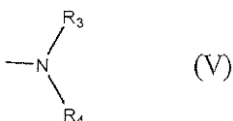
en la cual n, X, X₁, R y R₁ son tal como se definieron antes,

15 y grupos de fórmula (IV)



en la cual R es tal como se definió antes;

Y representa un sustituyente seleccionado del grupo consistente en los grupos de fórmula general (V)



5 Los grupos O-R₃ y S-R₄,

en los cuales R₃ y R₄, que pueden ser iguales o diferentes, se seleccionan del grupo consistente en hidrógeno, grupos alquilo de C₁-C₁₈, lineales y ramificados, grupos cicloalquilo que tienen 5 a 12 átomos de carbono, grupos aralquilo que tienen 7 a 12 átomos de carbono, grupos arilo que tienen 6 a 12 átomos de carbono, o pueden formar, conjuntamente con el átomo de nitrógeno al cual están enlazados, un heterociclo que contiene 5 a 7 átomos de carbono; o son un anillo de morfolino.

10

Se ha encontrado y se reivindica por parte de los presentes inventores que los derivados de polipiperidina de fórmula (I), en la cual p está incluida entre 3 y 20, son capaces de conferir una estabilidad mejorada a los materiales poliméricos sintéticos frente a la acción oxidante y la fotodegradación. De hecho, la difusión reducida dentro del material polimérico sintético del HALS polimérico novedoso de fórmula (I) (de acuerdo con la legislación REACH) garantiza una menor degradación por la exposición a la luz solar y al calor. Además, el proceso según la presente invención para la preparación del mismo es simple y no es muy costoso industrialmente.

15

Preferiblemente, los derivados de polipiperidina de acuerdo con la presente invención pertenecen a la fórmula general (I), en la cual p es desde 3 hasta 8, y más preferiblemente de 3 a 6.

20

Se ha notado que los derivados de polipiperidina de tipo polimérico de acuerdo con la fórmula (I), en particular con n = 3 y A = -(CH₂)_a- con a = 2 confieren a los materiales poliméricos una mejor estabilidad frente a la fotodegradación y a la acción oxidante del aire.

Además, se ha encontrado que la estabilidad también se mejora cuando el grupo Z corresponde al grupo de fórmula (III), donde R y R₁ son iguales y particularmente hidrógeno o metilo y cuando X y X₁, iguales uno al otro, son grupos de fórmula (II) en la cual R₂ es particularmente un grupo butilo.

25

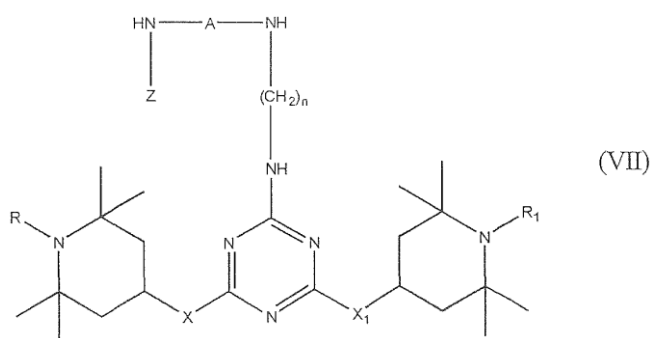
Otros mejoramientos en la estabilidad conferida a los materiales poliméricos se observan cuando Y es un grupo morfolino.

Los compuestos de polipiperidina de fórmula (I) en la cual Y es un grupo morfolino muestran ventajosamente un desempeño particularmente bueno en la estabilización de poliamidas (PA) y de copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS).

30

La presente invención también se refiere a los procesos para la separación de compuestos poliméricos de polipiperidina de fórmula (I).

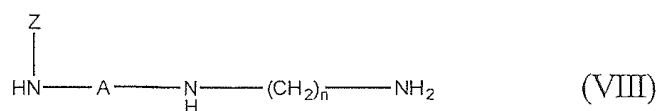
Obtener los compuestos poliméricos de polipiperidina (I) es posible de acuerdo con la presente invención mediante una reacción de policondensación entre un intermediario de fórmula general (VII)



en la cual Z, A, R, R₁, X, X₁ y n son tal como se definen antes,

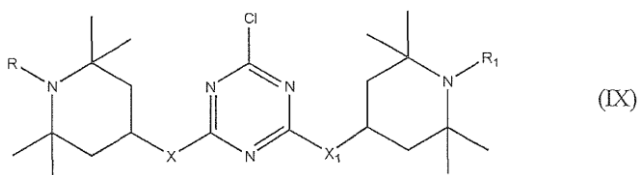
y cloruro cianúrico.

- 5 Cuando Z es un grupo alquilo de C₁-C₁₈, el grupo de fórmula (VII) puede obtenerse por medio de un proceso que consiste en hacer reaccionar una amina que tiene la siguiente fórmula general (VIII)



en la cual Z, A y n son tal como se han definido antes,

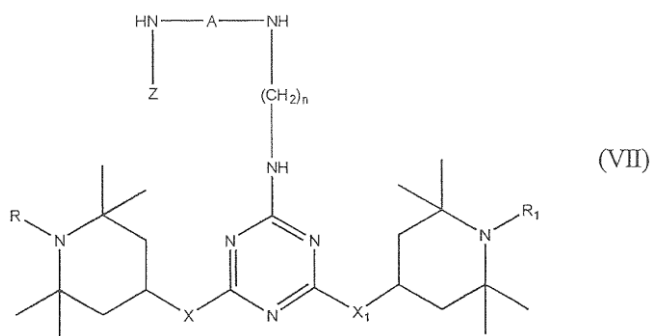
con un equivalente del derivado que tiene la siguiente fórmula general (IX), cuya preparación es bien conocida en la bibliografía (por ejemplo, ejemplo 3 de WO2007/057265A2)



10

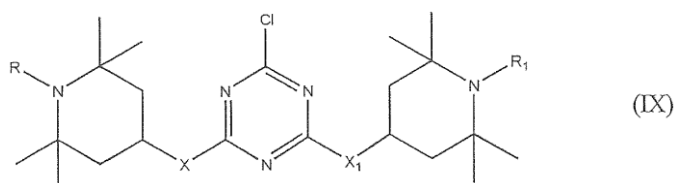
donde R, R₁, X y X₁ son tal como se han definido antes.

De esta manera, se obtiene un derivado que puede representarse mediante la siguiente fórmula simplificada (VII):



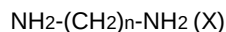
en la cual Z = C₁-C₁₈ y A, R, R₁, X, X₁ y n son tal como se han definido antes.

- 15 Como alternativa, el derivado de fórmula general (IX)



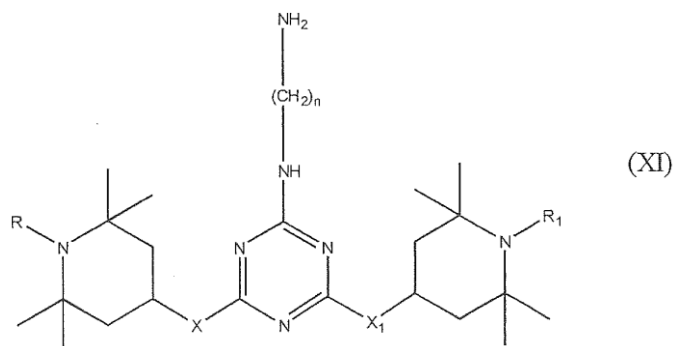
en la cual R, R₁, X y X₁ son tal como se han definido antes,

se hace reaccionar en cantidades equimolares con una diamina genérica de fórmula (X)



5 en la cual n es tal como se ha definido antes,

y se obtiene un derivado de fórmula (XI), cuya preparación también se describe en el ejemplo 1 de US 4,322,337,

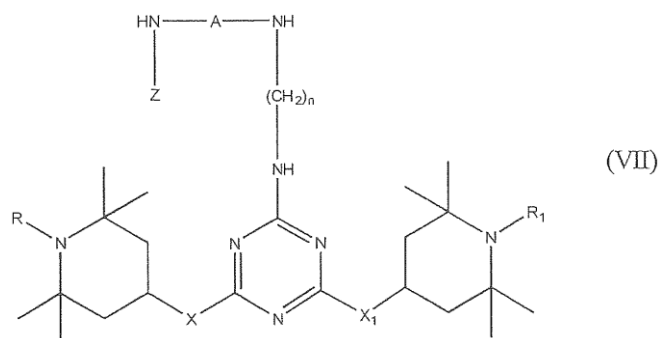


en la cual R, R₁, X, X₁ y n son tal como se han definido antes.

Por reacción de dos moles equivalentes del derivado de la fórmula general (XI) con un grupo de la fórmula (XII)

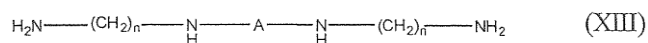
10 B-A-B (XII)

En la cual A es tal como se ha definido antes y B representa un halógeno seleccionado entre cloro y bromo puede obtenerse el derivado de fórmula general (VII)



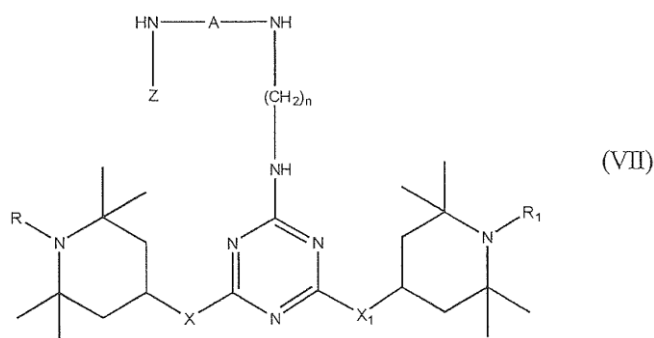
en la cual Z = grupo de fórmula (III) y A, R, R₁, X, X₁ y n son tal como se han definido antes.

15 Como otra alternativa, haciendo reaccionar una amina de fórmula general (XIII)



en la cual A y n son tal como se han definido antes

con el derivado descrito antes que tiene la fórmula general (IX) puede obtenerse un derivado representado por la fórmula simplificada (VII)

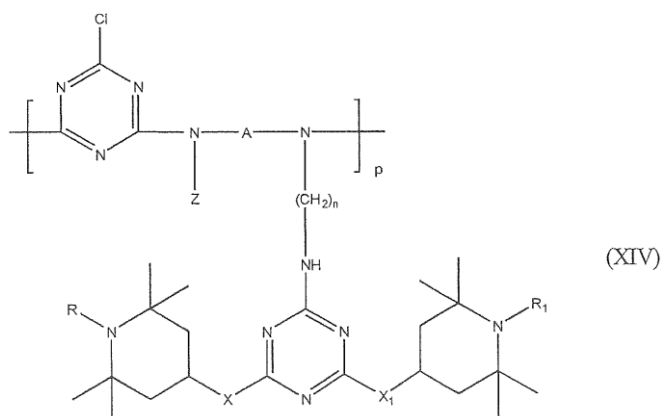


en la cual Z = grupo de fórmula (III) y A, R, R₁, X, X₁ y n son tal como se han definido antes.

- 5 El paso de policondensación sintética que involucra como reactantes al reactante de fórmula (VII) y cloruro cianúrico, tiene lugar en un solvente aprótico o inerte seleccionado entre tolueno, xileno, mesitileno, tetralina, decalina, acetona, dimetilformamida u otros solventes apróticos. La reacción se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un aceptador de acidez; las bases inorgánicas hidrosolubles son particularmente preferibles, tales como, por ejemplo, hidróxidos o carbonatos de metal alcalino. Normalmente se usan hidróxido de sodio o hidróxido de potasio
- 10 y la reacción se lleva a cabo utilizando soluciones acuosas de estas bases inorgánicas a una concentración porcentual en peso desde 20% hasta 50%, preferiblemente desde 25% hasta 50%. La reacción tiene lugar en un rango de temperaturas entre 5°C y 140°C, preferiblemente entre 10°C y 130°C y más preferiblemente entre 25°C y 120°C.

- 15 La reacción involucra el mezclado inicial de una solución del compuesto de fórmula (VII) con cloruro cianúrico (en solución o sólido). El mezclado se lleva a cabo a una temperatura entre 5°C y 60°C, preferiblemente entre 20°C y 35°C. La adición de cloruro cianúrico (en solución o sólido) a una solución del compuesto de fórmula (VII) así como también la adición de una solución del compuesto de fórmula (VII) a una solución de cloruro cianúrico provoca la formación de especies reactivas capaces de iniciar a continuación el proceso de policondensación. En cualquier caso se ha encontrado que es preferible la adición de una solución de cloruro cianúrico a una solución del
- 20 compuesto de fórmula (VII).

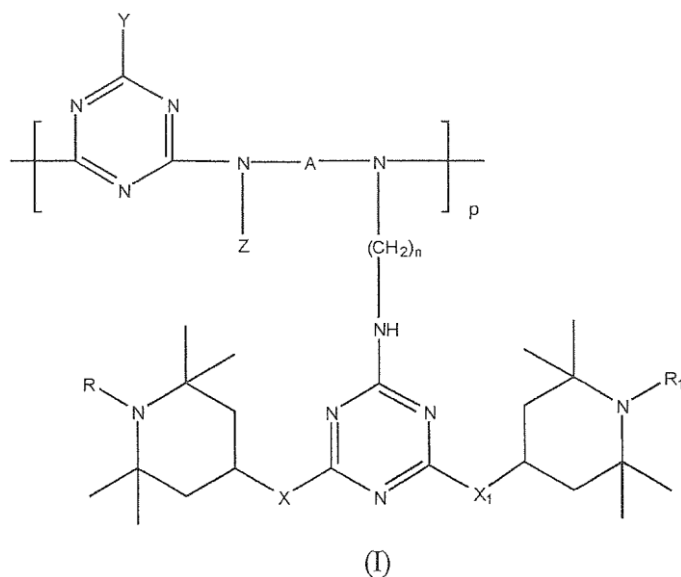
La adición de un corrector de acidez y el calentamiento progresivo de la mezcla de reacción a una temperatura entre 80°C y 120°C, preferiblemente entre 90°C y 110°C produce la formación del derivado polimérico de polipiperidina de la fórmula (XIV)



- 25 en la cual p = 3-20 y Z, A, R, R₁, X, X₁ y n tienen el significado definido antes.

Se ha encontrado que el uso de un ligero exceso del compuesto de fórmula (VII) durante el paso de policondensación es ventajoso. Un exceso entre 5 y 25 % molar, y preferiblemente entre 10 y 20 % molar ha permitido un grado de polimerización p incluido entre 3 y 20, preferiblemente entre 3 y 8 y aún más preferiblemente entre 3 y 6.

Mediante reacción del derivado polimérico de fórmula (XIV) con los grupos adecuados H-Y, donde Y corresponde al grupo de fórmula (V) o a los grupos OR₄ y SR₄, en cuyo caso R₃ y R₄ son tal como se han definido antes, se ha obtenido un nuevo HALS polimérico de fórmula (I):



5 en la cual p, Y, Z, A, X, X₁, R, R₁ y n tienen los significados definidos antes.

La reacción del derivado polimérico de fórmula (XIV) con H-Y, donde H-Y es morfolino, es particularmente simple y económica ya que procede en condiciones suaves y proporciona el compuesto de polipiperidina deseado de fórmula (I) con altos rendimientos.

10 Los grupos terminales del HALS de fórmula (I) pueden ser H, OH, OR₅ donde R₅ = grupo alquilo o amino, particularmente un grupo amino derivado de la fórmula (VII).

Las secuencias del paso del proceso según la invención pueden utilizarse a fin de obtener altos valores de policondensación en otros derivados de polipiperidina (HALS) en la unidad repitente, de la cual está presente una unidad de triazina.

15 Las cantidades de HALS de acuerdo con la presente invención que son necesarias para una estabilización eficiente de los materiales poliméricos dependen de diferentes factores tales como el tipo y las características del material polimérico que va a estabilizarse, el uso para el cual dicho material está destinado, la intensidad de las radiaciones y la duración de la exposición prevista a la que el material tiene que someterse.

20 En una modalidad particular, la presente invención consiste en adicionar los compuestos de fórmula (I) al material polimérico que tiene que estabilizarse en cantidades entre 0.01 y 5% en peso con respecto al material polimérico, preferiblemente entre 0.1 y 1.0 %. Se obtienen resultados particularmente ventajosos si el material polimérico es una poliolefina.

En otras modalidades de la presente invención, la composición antes mencionada comprende en calidad de material de poliolefina, además del HALS de fórmula (I), otros HALS monoméricos, poliméricos o macromoleculares de diferente naturaleza.

25 Los polímeros que pueden estabilizarse ventajosamente según la presente invención son polietileno, polipropileno, poliestireno, polibutadieno, poliisopreno y copolímeros de los mismos tales como el copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno; poli(cloruro de vinilo), cloruro de polivinilideno y copolímeros del mismo, poliacetato de vinilo y copolímeros del mismo, en particular con etileno, poliésteres tales como politereftalato de etileno; poliamidas tales como, por ejemplo, nailon 6 y nailon 6.6; poliuretanos.

30 Los compuestos de la presente invención pueden incorporarse a los materiales poliméricos mediante cualquier método conocido para mezclar aditivos y materiales poliméricos, tal como:

- mezclar con el polímero que puede estar en forma de polvo o granulado en un mezclador o extrusor adecuados;

- adicionar en la forma de una solución o suspensión a un solvente adecuado y a continuación retirar el solvente del polímero, el cual puede estar en forma de polvo, granulado o en suspensión, después de mezclar meticulosamente;

- adicionar al polímero durante su preparación, por ejemplo durante la última etapa de preparación.

Los compuestos de fórmula (I) pueden adicionarse a los materiales poliméricos que van a estabilizarse conjuntamente con HALS de tipo diferente como se mencionó antes, así como también antioxidantes a base de fenoles, aminas, fosfitos; absorbentes de radiación ultravioleta a base de benzofenonas, benzotriazoles; estabilizantes de níquel; plastificantes, lubricantes, agentes antiestáticos, retardantes de llama, inhibidores de corrosión, desactivadores de metal, materiales minerales de relleno tales como dióxido de titanio, óxido de aluminio y similares. Algunos ejemplos de dichos aditivos son los siguientes:

10 A. Antioxidantes

1. Fenoles alquilados tales como: 2,6-di-ter-butil-4-metilfenol; 2-(ter-butil)-4,6-dimetilfenol; 2,6-di-ter-butil-4-etilfenol; 2,6-di-ter-butil-4-butilfenol; 2,6-di-ter-butil-4-isobutilfenol; 2,6-di-ciclopentil-4-metilfenol; 2-(α -metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol; 2,6-di-octadecil-4-metilfenol; 2,4,6-triciclohexilfenol; 2,6-di-terbutil-4-(metoximetil)fenol; nonilfenoles lineales o ramificados, tales como 2,6-di-ciclononil-4-metilfenol; 2,4-dimetil-6-(1'-metilundecil)fenol; 2,4-dimetil-6-(1'-heptadecil)fenol y mezclas de los mismos.

2. Alquil-tiometil fenoles, tales como, por ejemplo, 2,4-di-octiltiometil-6-ter-butilfenol, 2,4-di-octiltiometil-6-metilfenol, 2,4-di-octiltiometil-6-etilfenol, 2,6-di-dodeciltiometil-4-nonilfenol.

3. Hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas, tales como por ejemplo: 2,6-di-ter-butil-4-metoxifenol; 2,5-di-terbutil-hidroquinona; 2,5-di-ter-amil-hidroquinona; 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol; 2,6-di-ter-butil-hidroquinona; 2,5-di-ter-butil-4-hidroxianisol; 3,5-di-ter-butil-4-hidroxianisol; estearato de 3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil; adipato de bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenilo).

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

5. Tiodifeniléteres hidroxilados, tales como 2,2'-tiobis(6-ter-butil-4-metilfenol); 2,2'-tiobis(4-octilfenol); 4,4'-tiobis(6-ter-butil-3-metilfenol); 4,4'-tiobis(6-ter-butil-2-metil-fenol); 4,4'-bis[2,6-dimetil-4-hidroxifenil] disulfuro.

6. Bisfenoles de alquilideno, tales como 2,2'-metilen-bis(6-ter-butil-4-metilfenol); 2,2'-metilen-bis(6-ter-butil-4-etilfenol); 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-(α -metilciclohexil)fenol); 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-ciclohexilfenol); 2,2'-metilen-bis(6-nonil-4-metilfenol); 2,2'-metilen-bis-(4,6-di-ter-butilfenol); 2,2'-etiliden-bis(4,6-di-ter-butilfenol); 2,2'-etiliden-bis(6-ter-butil-4-isobutilfenol); 2,2'-metilen-bis(6-(α -metilbencil)-4-nonilfenol); 2,2'-metilenebis(6-(α - α -dimetilbencil)-4-nonilfenol); 4,4'-metilenebis(2,6-diter-butil-fenol); 4,4'-metilenebis(6-ter-butil-2-metil-fenol); 1,1-bis(5-ter-butil-4-hidroxil-2-metilfenil)butano; 2,6-bis(3-ter-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metil fenol; 1,1,3-tris(5-ter-butil-4-hidroxil-2-metilfenil)butano; 1,1-bis(5-ter-butil-4-hidroxil-2-metilfenil)-3-n-dodecilmercaptobutano; etilen glicol bis-(3,3-bis-(3'-ter-butil-4'-hidroxifenil)-butirato); bis(2-(3'-ter-butil-2'-hidroxil-5'-metilbencil)-6-ter-butil-4-metilfenil)tereftalato; bis(3-ter-butil-4-hidroxil-5-metilfenil)diciclopentadieno; 1,1-bis(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)butano; 2,2-bis-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil)propano; 2,2-bis-(5-ter-butil-4-hidroxil-2-metilfenil)-4-n-dodecil-mercaptobutano, 1,1,5,5-tetra-(5-ter-butil-4-hidroxil-2-metilfenil)pentano.

7. Derivados de O-, N- y S-bencilo tales como: éter de 3,5,3',5'-tetra-ter-butil-4-4'-dihidroxidibencilo; octadecil-4-hidroxil-3,5-dimetilbencil-mercapto acetato; tridecil-4-hidroxil-3,5-di-ter-butil-bencilmercapto acetato; tri(3,5-di-terbutil-4-hidroxibencil)amina; bis(4-ter-butil-3-hidroxil-2,6-dimetilbencil)ditiotereftalato; bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)disulfuro; isooctil-3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencilmercaptoacetato.

8. Malonatos que contienen los grupos hidroxibencilo tales como; malonato de dioctadecil-2,-2,2-bis(3,5-di-ter-butil-2-hidroxibencilo); malonato de dioctadecil-2,-(3-ter-butil-4-hidroxil-5-metilbencilo); malonato de di-dodecilmercaptoetil-2,2'-bis-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencilo); malonato de bis-(4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil)-2,2-bis-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencilo).

9. Compuestos aromáticos de hidroxibencilo, tales como 1,3,5-tris-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno; 1,4-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno; 2,4,6-tris-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)-fenol.

10. Derivados de triazina tales como 2,4-bis(octilmercapto)-6-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina; 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina; 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenoxi)-1,3,5-triazina; 2,4,6-tris(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenoxi)-1,3,5-triazina; 1,3,5-tris(3,5-di-terbutil-4-hidroxibencil)-isocianurato; 1,3,5-tris-(4-ter-butil-3-hidroxil-2,6-dimetilbencil)isocianurato; 2,4,6-tris(3,5-di-ter-butil-4-

hidroxifeniletíl)-1,3,5-triazina; 1,3,5-tris-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenilpropionil)hexahidro-1,3,5-triazina; 1,3,5-tris-(3,5-diciclohexil-4-hidroxibencil)isocianurato.

11. Bencilfosfonatos, tales como por ejemplo: fosfonato de dimetil-2,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil; fosfonato de dietil-3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil; fosfonato de dioctadecil-3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil; fosfonato de dioctadecil-5-ter-butil-4-hidroxil-3-metilbencil; sal de calcio del éster monoetílico de ácido 3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencilfosfónico.

12. Acilaminofenoles tales como 4-hidroxianilida de ácido láurico, 4-hidroxianilida de ácido esteárico, carbamato de octil N-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenilo).

13. Ésteres de ácido β-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos tales como: metanol, etanol, n-octanol, iso-octanol, octadecanol; 1,6-esandiol, 1,9-nonadiol, glicol etilénico, 1,2-propandiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tri-(hidroxietil)isocianurato; N,N'-bis(hidroxietil)oxamida; 3-tioundecanol; 3-tiopentadecanol; trimetilhexandiol; trimetilolpropano; 4-hidroximetil-1-fosfo-2,6,7-trioxabicyclo(2,2,2)octano.

14. Ésteres de ácido β-(5-ter-butil-4-hidroxil-3-metilfenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos tales como: metanol, etanol, n-octanol, iso-octanol, octadecanol; 1,6-esandiol, 1,9-nonadiol, etilenglicol, 1,2-propandiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tri-(hidroxietil)isocianurato; N,N'-bis(hidroxietil)oxamida; 3-tioundecanol; 3-tiopentadecanol; trimetilhexandiol; trimetilolpropano; 4-hidroximetil-1-fosfo-2,6,7-trioxabicyclo(2,2,2)octano.

15. Ésteres de ácido β-(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos tales como: metanol, etanol, n-octanol, iso-octanol, octadecanol; 1,6-esandiol, 1,9-nonadiol, etilenglicol, 1,2-propandiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tri-(hidroxietil)isocianurato; N,N'-bis(hidroxietil)oxamida; 3-tioundecanol; 3-tiopentadecanol; trimetilhexandiol; trimetilolpropano; 4-hidroximetil-1-fosfo-2,6,7-trioxabicyclo(2,2,2)octano.

16. Ésteres de ácido 3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil acético con alcoholes mono- o polihídricos tales como: metanol, etanol, n-octanol, iso-octanol, octadecanol; 1,6-esandiol, 1,9-nonadiol, etilenglicol, 1,2-propandiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tri-(hidroxietil)isocianurato; N,N'-bis(hidroxietil)oxamida; 3-tioundecanol; 3-tiopentadecanol; trimetilhexandiol; trimetilolpropano; 4-hidroximetil-1-fosfo-2,6,7-trioxabicyclo(2,2,2)octano.

17. Amidas de ácido β-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil)propiónico tales como: N,N'-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexametildiamida; N,N'-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenilpropionil)-trimetildiamida; N,N'-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazida; N,N'-bis(2-(3-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil)propionilo)etil)-oxamida.

18. Ácido ascórbico (Vitamina C).

19. Antioxidantes de amina tales como: N,N'-diisopropil-p-fenilendiamina; N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina; N,N'-bis(1,4-dimetil-pentil)-p-fenilendiamina; N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamina; N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilendiamina; N,N'-diciclohexil-p-fenilendiamina; N,N'-difenil-p-fenilendiamina; N,N'-bis(2-naftil)-p-fenilendiamina; N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina; N-(1,3-dimetil-butil)-N'-fenil-p-fenilendiamina; N-1-metilheptil-N'-fenil-p-fenilendiamina; N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilendiamina; 4-(p-toluensulfamoil)-difenilamina; N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina; difenilamina; N-alil-difenilamina; 4-isopropoxi-difenilamina; N-fenil-1-naftilamina; N-(4-ter-octilfenil)-1-naftilamina; N-fenil-2-naftilamina; p,p'-di-ter-octildifenilamina; 4-n-butil-aminofenol; 4-butil-aminofenol; 4-nonanoilaminofenol; 4-dodecanoil-aminofenol; 4-octadecanoil-aminofenol; bis(4-methoxifenil)amina; 2,6-di-ter-butil-4-dimetilaminometilfenol; 2,4'-diaminodifenilmetano; 4,4'-diaminodifenilmetano; N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilmetano; 1,2-bis-((2-metilfenil)amino)etano; 1,2-bis(fenilamino)propano; o-tolil-biguanida; bis(4-(1',3'-dimetilbutil)fenil)amina; ter-octil-N-fenil-1-naftilamina; mezclas de ter-butil/ter-octil-difenilaminas dialquiladas; mezclas de mono- y di-alquil nonildifenilaminas; mezclas de mono- y di-alquil dodecildifenilaminas; mezclas de mono- y di-alquil isopropil/isohehexildifenilaminas; mezclas de mono- y di-alquil terbutildifenilaminas; 2,3,3,3-tetrametil-4H-1,4-benzotiazina; fenotiazina; mezclas de mono- y di-alquil ter-butil/ter-octilfenotiazina; mezclas de mono- y di-alquil ter-octilfenotiazina; N-alilfenotiazina; N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diamino-2-butenol; N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-piperidinil)-4-hexametilenediamina; bis(2,2,6,6-tetrametil-piperid-4-il)sebacato; 2,2,6,6-tetrametil-piperid-4-ona; 2,2,6,6-tetrametil-piperid-4-ol.

B. Adsorbentes de ultravioleta y estabilizantes de luz

1. 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazoles, tales como: 2-(2'-hidroxil-5-metilfenil)benzotriazol; 2-(3',5'-di-ter-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol; 2-(5'-ter-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol; 2-(2'-hidroxil-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil)benzotriazol; 2-(3',5'-di-ter-butil-2'-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol; 2-(3'-ter-butil-2'-hidroxil-5'-

- metilfenil)-5-cloro-benzotriazol; 2-(3'-sec-butil-5'-ter-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol; 2-(2'-hidroxi-4'-octiloxifenil)benzotriazol; 2-(3',5'-di-ter-amil-2'-hidroxifenil)-benzotriazol; 2-(3',5'-bis-(α,α -dimetilbencil)-2'-hidroxifenil)benzotriazol; 2-(3'-ter-butil-5'-(2-(2-etilhexiloxi)-carboniletil)-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol; 2-(3'-ter-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxycarboniletil)fenil)-5-clorobenzotriazol; 2-(3'-ter-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxycarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol; 2-(3'-terbutil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxycarbonil-etil)fenil)-benzotriazol; 2-(3'-ter-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxycarbonil-etil)fenil)-benzotriazol; 2-(3'-ter-butil-5'-(2-(2-etilhexiloxi)-carboniletil)-2'-hidroxifenil)-benzotriazol; 2-(3'-dodecil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol; 2-(3'-ter-butil-2'-hidroxi-5'-(2-isooctiloxycarboniletil)-fenil-benzotriazol; 2,2'-metilen-bis-(4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-ilfenol); el producto de trans esterificación de 2-(3'-ter-butil-5'-(2-metoxycarboniletil)-2'-hidroxifenil)-2H-benzotriazol con polietilenglicol 300; (R-CH₂-CH₂-COO-CH₂-CH₂)₂ donde R puede ser: 3'-ter-butil-4'-hidroxi-5'-2H-benzotriazol-2-ilfenil; 2-(2'-hidroxi-3'-(α,α -dimetilbencil)-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil)benzotriazol; 2-(2'-hidroxi-3'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-5'-(α,α -dimetilbencil)fenil)benzotriazol.
2. 2-hidroxibenzofenonas tales como, por ejemplo, los derivados 4-hidroxi; 4-metoxi; 4-octiloxi; 4-deciloxi; 4-dodeciloxi; 4-benciloxi; 4,2',4'-tri-hidroxi y 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxi.
3. Ésteres de ácidos benzoicos sustituidos y no sustituidos, tales como por ejemplo: 4-terbutil-fenil-salicilato; fenilsalicilato; octilfenilsalicilato; dibenzoilresorcinol; bis-(4-ter-butil-benzoil)-resorcinol; benzoilresorcinol; 2,4-di-ter-butilfenil-3,5-di-ter-butil-4-hidroxibenzoato; hexadecil-3,5-di-ter-butil-4-hidroxibenzoato; octadecil-3,5-di-ter-butil-4-hidroxibenzoato; 2-metil-4,6-di-ter-butilfenil-3,5-di-ter-butil-4-hidroxibenzoato:
4. Acrilatos, tales como por ejemplo: acrilato de etil α -ciano- β,β -difenilo; acrilato de isooctil α -ciano- β,β -difenilacrilato; metil- α -carbometoxicinamato; metil- α -ciano- β -metil-p-metoxi-cinamato; butil- α -ciano- β -metil-p-metoxicinamato; metil- α -carbometoxi-p-metoxicinamato y N-(β -carbometoxi- β -cianovinil)-2-metilindolina.
5. Derivados de níquel tales como, por ejemplo: complejos de níquel 1:1 o 1:2 con 2,2'-tio-bis-(4-(1,1,3,3-tetrametilbutil) fenol, con o sin ligandos tales como n-butilamina, trietanolamina o N-ciclohexildietanolamina; dibutilditiocarbamato de níquel; sales de níquel de ésteres mono-alquílicos (por ejemplo, ésteres de metilo o etilo) de ácido 4-hidroxi-3,5-diter-butilbencilfosfónico; complejos de níquel de ceto-oximas, por ejemplo de 2-hidroxi-4-metilfenil undecilceto-oxima; complejos de níquel de 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxi-pirazol, con o sin ligandos adicionales.
6. Aminas estéricamente impedidas, tales como por ejemplo: bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)sebacato CAS RN=52829-07-9; bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)succinato; bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)sebacato CAS RN=41556-26-7; (1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)metil-sebacato CAS RN=82919-37-7; bis-(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)sebacato CAS RN=129757-67-1; bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil) n-butil-3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencilmalonato; el producto de condensación de 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina con ácido succínico CAS RN=65447-77-0; condensados cíclicos o lineales de N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)hexametilenediamina con 4-ter-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina CAS RN=71878-19-8; tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)nitrilotriacetato; tetra(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-1,2,3,4-butan-tetracarboxilato; 1,1'-(1,2-etanodiol)-bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona); 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina CAS RN=167078-06-0; bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)-2-n-butil-2-(hidroxi-3,5-di-ter-butilbencil)malonato CAS RN=63843-89-0; 3-n-octil-7,7,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro(4,5)decan-2,4-diona; bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)sebacato; bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)succinato; condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-hexametilenediamina con 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina CAS RN=82451-48-7; condensados cíclicos o lineales de N,N'-bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)-hexametilenediamina con 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina CAS RN=193098-40-7; el producto de condensación de 2-cloro-4,6-bis(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)-1,3,5-triazina con 1,2-bis(3-amino-propilamino)etano; el producto de condensación de 2-cloro-4,6-bis(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidinil)-1,3,5-triazina con 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano CAS RN=106990-43-6; 8-acetil-3-dodecil-7,7,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro(4,5)decan-2,4-diona; 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)pirrolidin-2,5-diona; 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)pirrolidin-2,5-diona; mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-octadeciloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; el producto de condensación de N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)hexametilenediamina con 4-ciclohexilamina-2,6-dicloro-1,3,5-triazina; N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)n-dodecil succinimida; 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxo-3,8-diazo-4-oxo-espiro(4,5)decano; el producto de condensación de 7,7,9,9-tetrametil-2-ciclundecil-1-oxo-3,8-diazo-4-oxoespiro(4,5)decano con epiclorodrina; 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)oxocarbonil)-2-(4-metoxifenil)eteno; N,N'-bis-formil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)hexametilenediamina diéster de ácido 4-metoximetilen-malónico con 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxipiperidina; poli(metilpropil-3-oxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil))-siloxano; el producto de reacción del copolímero de ácido maleico/alfa-olefinas con 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-amino-piperidina; producto de condensación de 2-cloro-4,6-bis-(4-n-butilamino-1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)-1,3,5-triazina con 1,2-bis-(3-amino-propilamino)-etano; producto de condensación de 1,6-hexilamina-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)- con el producto de condensación de 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina con di-n-butilamina y N-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina CAS RN=192268-64-7; derivados de 7-oxa-3,20-diaza-diespiro-(5.1.11.2)-eneicosanona identificada mediante CAS RN 64338-16-5; 85099-51-0; 85099-50-9; 202483-55-4; producto de

reacción de 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidina con el polímero obtenible mediante copolimerización de anhídrido maleico con alquenos de C₂₀₋₂₄ CAS RN=152261-33-1; productos descritos en la EP 782994.

7. Oxamidas, tales como, por ejemplo: 4,4'-dioctiloxi-oxalanilida; 2,2'-dietoxi-oxalanilida; 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-terbutil-oxalanilida; 2,2'-didodeciloxi-5,5'-di-ter-butil-oxalanilida; 2-etoxi-2'-etiloxi-oxalanilida; N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)oxalanilida; 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-ter-butil-oxalanilida; mezclas de oxalanilidas o- y p-metoxi disustituidos y mezclas de oxalanilidas o- y p-etoxi disustituidos.

8. 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, tales como, por ejemplo: 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina; 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2,4-bis(2-hidroxi-4-propiloxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis-(4-metil-fenil)-1,3,5-triazina; 2-(2-hidroxi-4-dodeciloxifenil)-4,6-bis-(2,4-dimetil-fenil)-1,3,5-triazina; 2-(2-hidroxi-4-trideciloxifenil)-4,6-bis-(2,4-dimetil-fenil)-1,3,5-triazina; 2-(2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-butiloxi-propoxi)fenil)-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina; 2-(2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-octiloxi-propoxi)-fenil)-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina; 2-(4-(dodeciloxi/trideciloxi-2-hidroxipropoxi)-2-hidroxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2-(2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-dodeciloxi-propoxi)fenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; 2-(2-hidroxi-4-hexiloxi)fenil-4,6-difenil-1,3,5-triazina; 2-(2-hidroxi-4-metoxifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triazina; 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-(3-butoxi-2-hidroxi-propoxi)fenil)-1,3,5-triazina; 2-(2-hidroxifenil)-4-(4-metoxifenil)-6-fenil-1,3,5-triazina; 2-(2-hidroxi-4-(3-(2-etilhexil-1-oxi)-2-hidroxipropiloxi)fenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina.

C. Desactivadores de metal

Por ejemplo: N,N'-difeniloxamida; N-salicilal-N'-bis-saliciloil-hidrazina; N,N'-bis(saliciloil)hidrazina; N,N'-bis(3,5-di-ter-butyl-4-hidroxifenilpropionil)hidrazina; 3-saliciloilamino-1,2,4-triazol; bis(bencilidene)oxalil dihidrazida; oxalanilida; isoftaloil-dihidrazida; sebacoil-bisfenilhidrazida; N,N'-diacetil-adipoil-dihidrazida; N,N'-bis(saliciloil)oxalil-dihidrazida; N,N'-bis(saliciloil)tiopropionil-dihidrazida.

D. Fosfitos y fosfonitos

Por ejemplo: fosfito de difenilo; fosfitos de difenil-alquilo; fosfitos de fenil-dialquilo; fosfito de tris(nonilfenilo); fosfito de trilauroil; fosfito de trioctadecilo; fosfito de distearil-pentaeritritol; fosfito de tris(2,4-di-ter-butyl-fenilo); difosfito de diisodecil-pentaeritritol; fosfito de bis(2,4-di-ter-butylfenilo); difosfito de diisodecil-pentaeritritol; difosfito de bis(2,4-di-ter-butylfenil)-pentaeritritol; difosfito de bis(2,6-di-ter-butyl-4-metilfenil)-pentaeritritol; difosfito de diisodeciloxi-pentaeritritol; difosfito de bis(2,4-di-ter-butyl-6-metilfenil)pentaeritritol; difosfito de bis(2,4,6-tris(ter-butylfenil)pentaeritritol; trifosfito de tristearil-sorbitol; fosfito de bis(2,4-di-ter-butyl-6-metilfenil)metilo; fosfito de bis(2,4-di-ter-butyl-6-metilfenil)etilo; 2,2',2''-nitrito(fosfito de trietiltris(3,3',5,5'-tetra-ter-butyl-1,1'-bifenil-2,2'-idilo)); 2-etilhexil (fosfito de 3,3',5,5'-tetra-ter-butyl-1,1'-bifenil-2,2'-idilo)); difosfonito de tetra(2,4-di-ter-butylfenil) 4-4'-bifenileno.

E. Hidroxilaminas

Por ejemplo: N,N-dibencilhidroxilamina; N,N-dietilhidroxilamina; N,N-dioctilhidroxilamina; N,N-dilauroilhidroxil-amina; N,N-ditetradecilhidroxilamina; N,N-dihexadecilhidroxilamina; N,N-dioctadecilhidroxilamina; N-hexadecil-N-octadecilhidroxilamina; N-heptadecil-N-octadecilhidroxilamina; N,N-dialquilhidroxilaminas derivadas de las aminas de sebo hidrogenado.

F. Nitronas

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

G. Derivados tiosinérgicos

Por ejemplo, tioldipropionato de dilaurilo o tioldipropionato de estearilo.

H. Agentes antiperóxido

Por ejemplo, ésteres del ácido tioldipropiónico con alcoholes laurílico, estearílico, miristílico o tridecílico; sal de zinc de mercaptobenzimidazol o 2-mercapto-benzimidazol; dibutilditiocarbamato de zinc; disulfuro de dioctadecilo; tetrakis(β-dodecilmercapto)propionato de pentaeritritol.

I. Estabilizantes de poliamida

Por ejemplo, sales de cobre en combinación con yoduros y/o compuestos fosforados y las sales de manganeso bivalente.

L. Co-estabilizantes básicos

- 5 Por ejemplo: melamina; polivinilpolipirrolidona; diciandiamida; trietilcianurato; derivados de urea; derivados de hidrazina; aminas; poliamidas; poliuretanos; sales de metal alcalino y de metal alcalinotérreo de ácidos grasos de cadena larga, tales como estearato de calcio, estearato de zinc, behenato de magnesio, estearato de magnesio, ricinoleato de sodio, palmitato de potasio, pirocatecol de antimonio o sales de zinc.

M. Agentes de nucleación

- 10 Por ejemplo: sustancias inorgánicas tales como talco; óxidos de metal tales como dióxidos de titanio u óxido de magnesio; fosfatos, carbonatos o sulfatos de sales de metal alcalinotérreo; compuestos orgánicos tales como ácidos mono- o policarboxílicos y sales de los mismos, tales como ácido 4-ter-butilbenzoico, ácido adípico, ácido difenilacético, succinato de sodio; benzoato de sodio; compuestos poliméricos tales como copolímeros aniónicos.

N. Benzofuranonas e indolinonas

- 15 Por ejemplo las onas descritas en las USP 4,325,863; USP 4,338,244; USP 5,175,312; USP 5,216,052; USP 5,252,643; DE-A-4316611; DE-A-4316622; DE-A-4316876; EP-A-0589839; EP-A-0591102; 3-(4-(2-acetoetoxi)fenil)-5,7-di-ter-butil-benzofuran-2-ona; 5,7-di-ter-butil-3-(4-(2-steaioiloxietoxi)fenil)benzofuran-2-ona; 3,3'-bis(5,7-di-ter-butil-3-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)benzofuran-2-ona); 5,7-di-ter-butil-3-(4-etoxifenil)benzofuran-2-ona; 3-(4-acetoxi-3,5-dimetilfenil)-5,7-di-ter-butil-benzofuran-2-ona; 3-(3,5-dimetil-4-pivaloiloxifenil)-5,7-di-ter-butil-benzofuran-2-ona; 3-(2,3-di-metilfenil)-5,7-di-ter-butil-benzofuran-2-ona.

- 20 O. Agentes de carga y de refuerzo

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

P. Otros aditivos

- 25 Por ejemplo, plastificantes, lubricantes, emulsionantes, pigmentos, modificadores de reología; catalizadores; agentes de control de flujo; blanqueadores ópticos; agentes ignífugos; agentes antiestáticos, agentes de hinchazón.

- 30 La invención se seguirá describiendo con más detalle con referencia a los ejemplos de trabajo grados más adelante, en los cuales las condiciones de trabajo que se describen permiten derivados poliméricos novedosos de polipiperidina de fórmula general (I), con p incluido entre 3 y 20, que pueden obtenerse de acuerdo con la presente invención.

Aunque es claro que la fórmula general (I) representa la estructura primaria del derivado de polipiperidina, en cuyo caso está es un polímero, puede suceder que estén presentes diferentes tipos de estructuras oligoméricas en mezcla con la estructura primaria (I).

- 35 La caracterización de los productos se dirigió a la determinación de la distribución de peso molecular (MWD) mediante cromatografía de exclusión de tamaño (SEC) convencional. La técnica utilizó un reflectómetro diferencial como sensor de concentración y una calibración relativa construida con estándares de poliestireno (PS) con una estrecha MWD.

Las muestras han sido solubilizadas en la fase móvil de SEC a la concentración deseada. Se utilizó un sistema HPLC/SEC de cromatografía modular de Waters.

- 40 En la caracterización de la muestra, el sistema cromatográfico ha utilizado las siguientes condiciones experimentales:

- Fase móvil: THF + 0,08 M dietanolamina;

- Banquillo de columnas: 2 Mesopore Polymer Laboratories;

- Temperatura: 30°C;

- Flujo: 0.6 l/min;

- Desgasificación: helio

- Concentración: » 10 mg/ml;

5 - Volumen de inyección de 50 µL;

- Tiempo de ensayo: 40 minutos;

- Calibración: polinomial relativa de 3° orden, construida con 8 estándares de poliestireno (PS) con MWD estrecha con peso molecular máximo Mp entre 95000 y 382 g/mol.

Para cada muestra y en comparación entre las muestras se han determinado los siguientes parámetros:

10 - MWD;

- Peso molecular promedio Mn, Mw;

- Índice de polidispersidad: Mw/Mn.

Ejemplos de preparación:

Ejemplo 1

15 Ejemplo de preparación

Se ha preparado un HALS polimérico que tiene una estructura (I) con $p=3-20$, $A=-(CH_2)_a-$ en la cual $a=2$, Z = grupo de fórmula (III), $n=3$, X y X_1 = grupo de fórmula (II) con R_2 = butilo, R y R_1 = H y Y = residuo de morfolino mediante el siguiente procedimiento descrito.

20 0.24 moles de N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-butilamina se adicionaron en 30 minutos, agitando a temperatura ambiente, a una solución obtenida disolviendo 0.12 moles de cloruro cianúrico en 170 g de xileno. Luego se adicionaron 40 g de agua y 0.27 moles de hidróxido de sodio en forma de solución acuosa al 30% y se aplicó un calentamiento lento hasta 95 °C; la temperatura se mantuvo por dos horas y luego se retiró la fase acuosa. La solución de xileno obtenida, que contenía 0.12 moles de un compuesto de fórmula general (IX) en la cual R y R_1 = H y X y X_1 son ambos el grupo de fórmula (II) en el cual R_2 = butilo, fue adicionada con 0.06 moles de N,N'-bis(aminopropil)-etilendiamina, correspondiente a una amina de fórmula general (XIII) en la cual $n=3$ y $A=-(CH_2)_a-$ en la cual $a=2$ y la acidez se neutralizó con un ligero exceso de álcali. La mezcla se calentó gradualmente hasta la temperatura de reflujo completo, se retiró el agua de reacción mediante destilación y luego se mantuvo a la misma temperatura por tres horas. Se permitió que la mezcla se enfriara a 90 °C y se adicionaron 100 g de agua; después de agitar por 30 minutos a 80-90°C, se retiró la fase acuosa.

30 A la solución de xileno que contenía 0.06 moles de una amina de fórmula general (VII) en la cual Z es el grupo de la fórmula (III) y n, A, R, R_1 , X, X_1 son tal como se han definido antes, se ha adicionado una mezcla que fue obtenida disolviendo 0.054 de cloruro cianúrico en 100 g de xileno, agitando y manteniendo la temperatura por debajo de 30°C. Una vez se completó la adición, la mezcla se mantuvo agitándose por una hora y luego se calentó lentamente a 60 °C. A esta temperatura se adicionó un ligero exceso (0.113 moles) de hidróxido de sodio en solución acuosa al 30% y la mezcla se calentó ligeramente hasta 90 °C; a esta temperatura se mantuvo la agitación por 1 hora. Luego se adicionaron 100 g de agua y la agitación se mantuvo por 30 minutos y luego se retiró la fase acuosa.

40 0.060 moles de morfolino y un exceso ligero de hidróxido de sodio (0.070 moles) en solución acuosa al 30% se adicionaron a la solución de xileno obtenida de esta manera. La mezcla de reacción se calentó lentamente hasta 110 °C, temperatura que se ha mantenido por 1 hora. Se adicionaron 100 g de agua a la mezcla de reacción, una vez ésta se enfrió a 90 °C; después de agitar por 30 minutos a 80-90°C, se retiró la fase acuosa.

De esta manera se obtuvo una solución de xileno que, después de filtración para retirar partículas posibles no disueltas, se secó mediante destilación del solvente al vacío, por lo cual se obtuvieron 77.6 g de un producto sólido después de enfriar el material fundido (HALS 1).

Mn: 4410 g/mol (correspondiente a un índice $p = 3.30$)

MW: 8539 g/mol

Polidispersidad (MW/Mn): 1.94

El análisis GPC muestra un cromatograma tal como se muestra en la Fig. 1.

5 Ejemplo 2

Ejemplo comparativo de preparación

10 Ha sido preparado un HALS oligomérico de estructura (I) con $p < 3$, $A = -(CH_2)_a-$ en la cual $a = 2$, $Z =$ grupo de fórmula (III), $n=3$, X y $X_1 =$ grupo de fórmula (II) con $R_2 =$ butilo, R y $R_1 = H$ y $Y =$ residuo de morfolino (HALS 3), adaptando el procedimiento dado en el Ejemplo 1 de US 4,477,615, usando la amina adecuada (XIII) con $a = 2$ y $n = 3$ en lugar de dietilenetriamina y 2,4-dicloro-6-morfolino-1,3,5-triazina en lugar de 2,4-dicloro-6-[(2',2',6',6'-tetrametilpiperidin-4'-il)-butilamino]-1,3,5-triazina.

Mn: 2586 g/mol (correspondiente a un índice $p = 1.94$)

MW : 3553 g/mol

Polidispersidad (Mw/Mn): 1.37

15 El análisis de GPC muestra un cromatograma, tal como se muestra en la Fig. 3.

En los siguientes ejemplos de aplicación, los nombres HALS 1 y HALS 3 indican los compuestos preparados según los ejemplos de preparación 1 y 2, respectivamente.

Los nombres HALS 5 y HALS 6 indican compuestos que se prepararon repitiendo el procedimiento descrito en el ejemplo de preparación 2 de US2010/0204371A1 y en el ejemplo de preparación 2 de US4477615, respectivamente.

20 Ejemplos de aplicación

Ejemplo de aplicación 1

25 1000 partes en peso de homopolímero de polipropileno no estabilizado en polvo (índice de fluidez: alrededor de 10-12 g/10' a 230°C-216 kPa) se han mezclado en una mezcladora de laboratorio con 1.0 parte en peso de estearato de calcio, 0.50 partes en peso de tris-(2,4-di-ter-butil-fenil)fosfito, 0.50 partes en peso de 1,3,5-tris-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)isocianurato y 1.5 partes en peso de uno de los estabilizadores HALS 1, 3 y 4, respectivamente.

La mezcla seca obtenida de esta manera fue extendida en un extrusor de laboratorio a 230°C por lo cual se obtuvo un compuesto granulado.

El granulado se transformó luego en una película que tenía un espesor de 100 μm por medio de una prensa de laboratorio para moldeado por compresión a 210 °C.

30 Las muestras obtenidas de las diferentes películas se expusieron luego en Weather-Ometer Ci35A (panel negro T 63 ± 2 °C, ciclo seco). Las muestras se tomaron periódicamente y se sometieron a un control de índice de carbonilo por medio de la técnica espectrofotométrica FT-IR. El crecimiento del valor del índice de carbonilo proporciona una indicación sobre el grado de degradación fotooxidativa del material y puede correlacionarse con la pérdida de propiedades mecánicas que le sigue a la fotooxidación del material.

35 El parámetro usado a fin de comparar la resistencia a la luz de las muestras fue $T_{0.10}$ definida como el "tiempo de exposición de WOM, en horas, cuando se ha alcanzado un valor de índice de carbonilo de 0.10".

Los resultados experimentales obtenidos se resumen en la tabla 1.

Tabla 1. Estabilidad a la luz de una película de PP de 100 µm

Estabilización	$t_{0.10}$
Sin estabilizante	650
0.15% HALS 3	3200
0.15% HALS 1	3400

Ejemplo de aplicación 2

5 La mezcla seca obtenida tal como se describe en el ejemplo de aplicación 1, pero usando en este segundo ejemplo 1.5 partes en peso de uno de los estabilizantes HALS 1 y HALS 4, respectivamente, fue extendida en un extrusor de laboratorio a 230 °C por lo cual se obtuvo un compuesto granulado.

El granulado se transformó luego en una película que tenía un espesor de 100 µm por medio de una prensa de laboratorio para moldeo por compresión a 210°C.

10 Las muestras obtenidas de las diferentes películas se expusieron luego en Weather-Ometer Ci35A (panel negro T 63 ± 2 °C, ciclo seco). Las muestras se tomaron periódicamente se sometieron a un control de índice de carbonilo por medio de la técnica espectrofotométrica de FT-IR. El crecimiento del valor de índice de carbonilo proporciona una indicación acerca del grado de degradación por fotooxidación del material y puede correlacionarse con la pérdida de propiedades mecánicas que le sigue a la foto oxidación del material.

15 El parámetro usado a fin de comparar la resistencia a la luz de las muestras fue $t_{0.10}$ definido como "tiempo de exposición a WOM, en horas, cuando se ha alcanzado un valor de índice de carbonilo de 0.10".

Los resultados experimentales obtenidos se resumen en la tabla 2.

Tabla 2. Estabilidad a la luz de una película de PP de 100 µm

Estabilización	$t_{0.10}$
Sin estabilizante	650
0.15% HALS 1	3400

Ejemplo de aplicación 3

20 1000 partes en peso de poliamida-6 no estabilizada se mezclaron en una mezcladora de laboratorio con 0.25 partes en peso de tris-(2,4-di-ter-butil-fenil)fosfato, 0.50 partes en peso de 1,3,5-tris-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)isocianurato y 5 partes en peso de uno de los estabilizantes HALS 1, HALS 5 y HALS 6, respectivamente.

La mezcla seca fue extendida en un extrusor de laboratorio a 260°C y granulada después de enfriar el extrudido.

El granulado se transformó luego, mediante hilado, en un filamento al por mayor de cuenta 270/60 (4.5 dtex/granel), por medio de un extrusor de laboratorio a 270°C.

30 El filamento fue expuesto en Weather-Ometer Ci65 (panel negro T 63 ± 2 °C, ciclo seco). Resistencia a la luz fue monitoreada tomando periódicamente muestras y sometiendo a evaluación de fuerza de tracción verificando la carga a la ruptura.

El parámetro usado a fin de comparar la resistencia a la luz de las muestras fue t_{50} definida como el "tiempo de exposición a WOM, en horas, cuando se ha alcanzado una carga a ruptura de 50% del valor inicial".

Los resultados experimentales obtenidos se resumen en la tabla 3.

Tabla 3

Estabilización	t_{50} WOM horas
Sin estabilizante	750
0.50% HALS 1	3200
0.50% HALS 5	2950
0.50% HALS 6	3000

5

Ejemplo de aplicación 4

000 partes en peso de ABS (copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno) no estabilizado se mezclaron en un mezclador de laboratorio con 3 partes en peso de uno de los estabilizadores HALS 1, HALS 5 y HALS 6, respectivamente.

- 10 La mezcla seca fue extrudida en un extrusor de laboratorio a 250 °C y fue granulada después de enfriar el material extrudido.

El granulado se transformó luego en placas que tenían un espesor de 2 mm mediante fundición a presión 260°C.

Las placas fueron expuestas en Weather-Ometer Ci35A de acuerdo con SAEJ1885.

Se monitoreó la resistencia a la luz tomando periódicamente las placas y sometiéndolas a evaluación del color.

- 15 El parámetro utilizado a fin de comparar la resistencia a la luz de las placas fue el índice de amarillamiento (E313); un valor bajo de índice de amarillamiento indica un amarillamiento más bajo de la formulación expuesta en WOM y por lo tanto una mejor resistencia de la formulación a la degradación.

Los resultados experimentales obtenidos se resumen en la tabla 4.

Tabla 4

	<i>Índice de amarillamiento (E313) vs KJl m 2 a 340 nm mediante exposición a WOM Ci35A</i>			
<i>Estabilización</i>	<i>Inicial</i>	<i>112 KJ</i>	<i>224 KJ</i>	<i>448 KJ</i>
Sin estabilizante	17	19	27	40
0.30% HALS 1	14	9.5	13	26
0.30% HALS 5	15.5	11	16	32
0.30% HALS 6	15.5	11	15.7	31

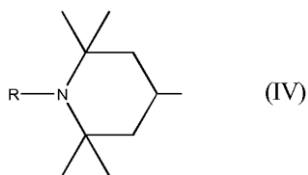
20

Chemical structure (I) consists of two parts. The upper part is a polymer repeat unit enclosed in brackets with a subscript p . It features a pyrimidine ring with a substituent Y at the 2-position. The 4-position of the pyrimidine ring is connected to a nitrogen atom, which is further connected to a group Z . This nitrogen is also part of a chain: $N-A-N$, where A is a linker group. The second nitrogen atom is connected to a $(CH_2)_n$ chain, which is then connected to an NH group. The lower part of the structure shows a substituted pyrimidine ring with an NH group at the 2-position. The 4 and 6 positions of this pyrimidine ring are connected to X and X_1 groups, respectively. These groups are linked to two identical 4,4-dimethyl-1-piperidine rings. Each piperidine ring has a substituent R on the nitrogen atom and two methyl groups on the 4-position.

$$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \text{---} \\ \text{R}_2 \end{array} \quad (\text{II})$$

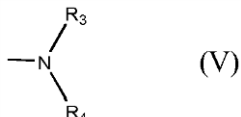
(III)

18



en la cual R es tal como se ha definido antes;

Y representa un sustituyente seleccionado del grupo consistente en los grupos de fórmula general (V)



5 Los grupos O-R₄ y S-R₄,

donde R₃ y R₄, los cuales pueden ser iguales o diferentes, se seleccionan del grupo consistente de hidrógeno, grupos alquilo de C₁-C₁₈, lineales y ramificados, grupos cicloalquilo que tienen 5 a 12 átomos de carbono, grupos aralquilo que tienen 7 a 12 átomos de carbono, grupos arilo que tienen 6 a 12 átomos de carbono o pueden formar conjuntamente con el átomo de nitrógeno al cual están ligados un heterociclo que contienen 5 a 7 átomos de carbono; o es un grupo morfolino.

10

2. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, donde p es desde 3 hasta 8.

3. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 2, donde p es desde 3 hasta 6.

4. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1 donde R y R₁ son iguales y representan hidrógeno.

5. Compuestos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde n = 3 y a = 2.

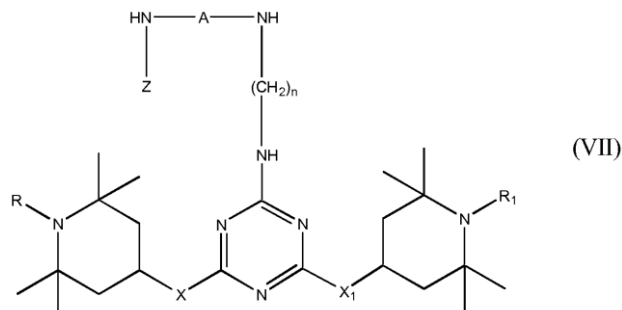
15 6. Compuestos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde Z es el grupo de fórmula (III).

7. Compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde X y X₁ son iguales y corresponden al grupo de fórmula (II), en cuyo caso R₂ es n-butilo.

8. Compuestos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde Y es un grupo morfolino.

9. Un proceso para la preparación de los compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, el cual comprende:

20 - una primera reacción entre cloruros cianúrico y un intermediario de fórmula general (VII)

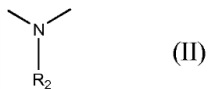


en la cual n está entre 2 y 12;

R y R₁, los cuales son iguales o diferentes, se seleccionan del grupo que consiste de hidrógeno, grupos alquilo de C₁-C₁₂, lineales o ramificados, grupos alquenilo que tienen 3 a 8 átomos de carbono y grupos aralquilo que tienen 7 a 19 átomos de carbono;

25

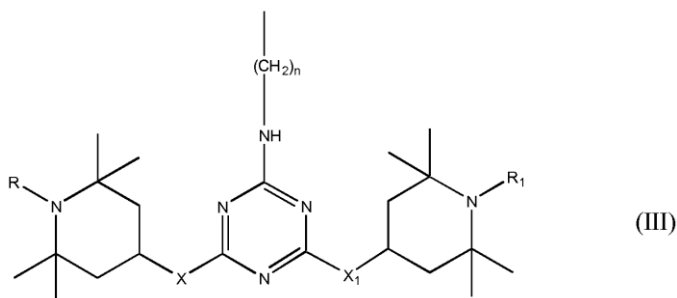
X y X₁, los cuales son iguales o diferentes, se seleccionan del grupo que consiste de oxígeno y grupos de fórmula (II)



en la cual R₂ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo de C₁-C₁₂, lineales y ramificados, grupos cicloalquilo que tienen 5 a 12 átomos de carbono y grupos aralquilo que tienen 7 a 12 átomos de carbono;

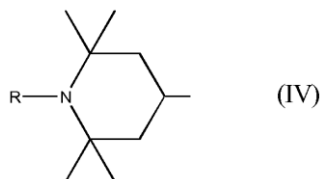
5 A representa un grupo -(CH₂)_a- en el cual a es desde 2 hasta 12, con la condición de que a sea diferente de n;

Z se selecciona del grupo que consiste en grupos alquilo de C₁-C₁₈, grupos de fórmula (III)



en la cual n, X, X₁, R y R₁ son tal como se han definido antes,

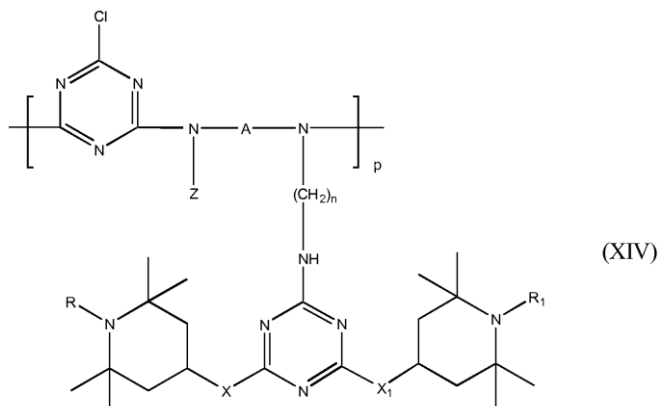
y grupos de fórmula (IV)



10

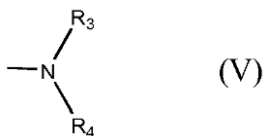
en la cual R es tal como se ha definido antes;

con la formación de un compuesto de la fórmula (XIV)



en la cual p, Z, A, R, R₁, X, X₁ y n tienen los significados definidos antes; y

15 - una segunda reacción del compuesto de fórmula (XIV) con el grupo adecuado H-Y, en el cual Y representa un sustituyente seleccionado entre los grupos de fórmula general (V),



Los grupos O-R₄ y S-R₄,

donde R₃ y R₄, que pueden ser iguales o diferentes, representan hidrógeno, un grupo alquilo de C₁-C₁₈, lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo que tiene 5 a 12 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene 7 a 12 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene 6 a 12 átomos de carbono o pueden formar, conjuntamente con el átomo de nitrógeno al cual están ligados, un heterociclo que contiene 5 a 7 átomos de carbono; o es un grupo morfolino.

- 5 10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación precedente, caracterizado porque dicha primera reacción se lleva a cabo en la presencia de un corrector de acidez.
- 10 11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación precedente, caracterizado porque se usa una solución acuosa de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio a una concentración entre 20% y 50% en peso, preferiblemente entre 25% y 50% en peso como un corrector de acidez.
12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque dicha primera reacción tiene lugar en un rango de temperatura entre 5°C y 140°C, preferiblemente entre 10°C y 130°C y más preferiblemente entre 25°C y 120°C.
- 15 13. Un proceso de acuerdo con la reivindicación precedente, caracterizado porque dicha primera reacción comprende los siguientes pasos:
 - adición de una solución de cloruro cianúrico a una solución del compuesto de fórmula (VII);
 - mezclado a una temperatura entre 5°C y 60°C, preferiblemente entre 20°C y 35°C;
 - adición de un corrector de acidez; y
- 20 - calentamiento progresivo a una temperatura en el rango entre 80°C y 120°C, preferiblemente entre 90°C y 110°C.
14. Composición que comprende un material polimérico y compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque comprende de 0.01% a 5% en peso de uno o más compuestos de acuerdo con la reivindicación 1.
- 25 15. Composición de acuerdo con la reivindicación 14, en la cual el material polimérico se selecciona del grupo de polietileno, polipropileno, poliestireno, polibutadieno, poliisopreno, y copolímeros de los mismos, polivinilcloruro, cloruro de polivinilideno y copolímeros del mismo, acetato de polivinilo y copolímeros del mismo, en particular con etileno, poliésteres tales como tereftalato de polietileno; poliamidas tales como nailon 6 y nailon 6,6, y copolímeros de las mismas, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poliuretanos.
16. Composición de acuerdo con la reivindicación 14 en la cual el material polimérico es una poliolefina.
- 30 17. Composición de acuerdo con la reivindicación 14 que también comprende otro HALS monomérico, polimérico o macromolecular.

