



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 308 783**

51 Int. Cl.:
D06M 13/358 (2006.01)
D06M 13/248 (2006.01)
D06P 1/642 (2006.01)
C07D 251/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **97810121 .0**
96 Fecha de presentación : **04.03.1997**
97 Número de publicación de la solicitud: **0795640**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.09.1997**

54 Título: **Combinación de estabilizadores.**

30 Prioridad: **13.03.1996 CH 663/96**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2008

73 Titular/es: **Huntsman Advanced Materials
(Switzerland) GmbH
Klybeckstrasse 200
4057 Basel, CH**

72 Inventor/es: **Tittmann, Rolf;
Fuso, Francesco;
Reinert, Gerhard y
Härri, Hans Peter**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 308 783 T3

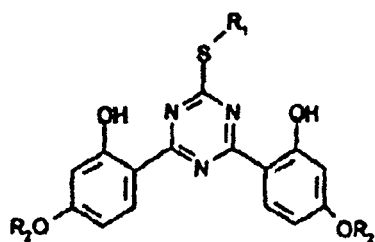
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

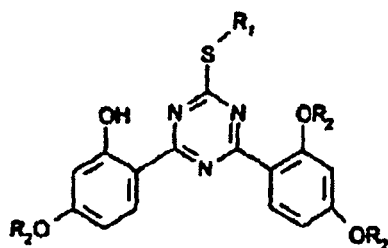
Combinación de estabilizadores.

5 La presente invención se refiere a nuevas mezclas de estabilizadores que contienen mono y bis-resorcilniltiazinas, al procedimiento para su obtención, así como a su empleo para la estabilización fotoquímica y química de materiales orgánicos, de preferencia, materiales de fibras textiles sin teñir o teñidos.

Objeto de la invención son las mezclas de estabilizadores que contienen esencialmente compuestos de fórmula:

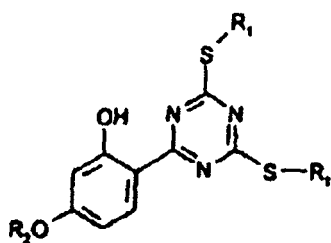


(1a).



(1b)

y



(2a).

en donde

50 R_1 es alquilo de 1 a 18 átomos de carbono lineal o ramificado, cicloalquilo de 3 a 8 átomos de carbono, alqueno de 3 a 6 átomos de carbono, arilo eventualmente sustituido o aralquilo de 7 a 12 átomos de carbono,

55 R_2 significa alquilo de 1 a 12 átomos de carbono lineal o ramificado, eventualmente sustituido, alquilo de 4 a 28 átomos de carbono, lineal o ramificado, interrumpido mediante uno o varios átomos de N, S u O, el cual eventualmente está además sustituido, o un radical $-CO-R_6$ ó $-SO_2-R_6$, y R_6 es alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, eventualmente fenilo sustituido con alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o aralquilo de 7 a 12 átomos de carbono.

60 En el caso de que R_1 represente alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, se trata de radicales alquilo de cadena lineal o ramificada como p. ej. metilo, etilo, n- ó iso-propilo, n-, iso-, sec.- ó terc.-butilo, 2-etilbutilo, n- ó iso-pentil, 1-metilpentil, 1,3-dimetilbutilo, n-hexilo, 1-metilhexilo, n- ó iso-heptilo, 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, dodecilo, 1,1,3,3,5,5-hexametilhexilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo u octadecilo. Cuando R_1 está como radical alquilo, representa de preferencia alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, con particular preferencia alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y con más particular preferencia, metilo.

65 En el caso de que R_1 represente un radical cicloalquilo, se trata de un anillo carbocíclico saturado p. ej. de 3 a 8 miembros, el cual está eventualmente sustituido con uno o varios grupos alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, de preferencia, grupos metilo. Ejemplos son ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo o cicloheptilo. De preferencia cuando R_1 representa un radical cicloalquilo se trata de ciclohexilo sin sustituir o sustituido con grupos 1-3 metilo.

ES 2 308 783 T3

Ejemplos de radicales alqueno R_1 apropiados son alilo, isopropenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, isobutenilo, n-penta-2,4-dienilo ó 3-metil-but-2-enilo. R_1 significa como radical alqueno, de preferencia, alilo o isopropenilo y con particular preferencia, alilo.

5 R_1 como radical arilo, significa p. ej. un radical bifenilo, naftilo o en particular fenilo, en donde éste puede estar además substituido con alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono o halógeno. Significados preferidos de R_1 como radical arilo son fenilo sin substituir o substituido con alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, y con particular preferencia, fenilo.

10 Ejemplos de radicales aralquilo apropiados para R_1 son el bencilo, α -metilbencilo, febitililo, fenilpropilo, fenilbutilo, fenilpentilo o fenilhexilo, R_1 como radical aralquilo de preferencia bencilo o α -metilbencilo y con particular preferencia, bencilo.

15 Una versión preferida de la presente invención se refiere a mezclas de estabilizadores que contienen los compuestos de las fórmulas anteriormente citadas, en donde R_1 significa alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, ciclohexilo sin substituir o substituido con grupos 1-3 metilo, alilo, isopropenilo, fenilo sin substituir o substituido con alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono o halógeno, bencilo o α -metilbencilo.

20 Una versión particularmente preferida de la presente invención se refiere a mezclas de estabilizadores que contienen por lo menos un compuesto de las fórmulas anteriormente citadas, en donde R_1 significa alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, ciclohexilo, alilo, fenilo o bencilo.

25 Una versión particularmente preferida de la presente invención se refiere a mezclas de estabilizadores de compuestos de las fórmulas anteriormente citadas, en donde R_1 significa alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, en particular, metilo.

30 Cuando R_2 representa un radical alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, éste puede ser un radical alquilo de 1 a 12 átomos de carbono de los citados para R_1 ó un correspondiente radical alquilo de 1 a 12 átomos de carbono el cual está p. ej. substituido con halógeno, ciano, hidroxilo, amino, alcocarbonilo de 1 a 4 átomos de carbono, carbamoilo, N-mono- ó N,N-di-alquilcarbamoilo de 1 a 4 átomos de carbono, glicidilo o fenilo substituido. Substituyentes apropiados de alcocarbonilo de 1 a 4 átomos de carbono son p. ej. el metoxicarbonilo o el etoxicarbonilo. Entre los glicidilos está comprendido el radical 2,3-epoxipropilo.

35 R_2 como radical alquilo representa de preferencia, alquilo de 1 a 6 átomos de carbono con particular preferencia alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, y con mayor preferencia, metilo, etilo ó n- ó iso-propilo.

40 Cuando R_2 significa un radical alquilo interrumpido por un heteroátomo, entonces se trata p. ej. de un alquilo de 4 a 28 átomos de carbono de cadena lineal o ramificada, el cual está interrumpido por uno o varios grupos -O-, -NH- ó -S- y eventualmente está además substituido con hidroxilo o un radical -OR₆, en donde R₆ tiene el significado dado anteriormente; los grupos de heteroátomos presentes, -O-, -NH-, ó -S- no son vecinos entre sí. De preferencia, R_2 significa como radical alquilo interrumpido con heteroátomos, un radical alquilo de 4 a 28 átomos de carbono, de cadena lineal o ramificada, el cual está interrumpido por uno o varios grupos -O- y está substituido con hidroxilo o un radical -OR₆. R_2 corresponde como radical heteroalquilo de preferencia a la fórmula -(CH₂CHR₇-O)_n-H, en donde R₇ significa metilo o en particular hidrógeno, y n significa un número entero de 1 a 9.

45 Cuando R₆ representa un radical alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, éste puede ser uno de los radicales alquilo de 1 a 12 átomos de carbono citados anteriormente para R_1 . R₆ significa como radical alquilo, de preferencia alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, con particular preferencia metilo o etilo y con más preferencia metilo. Cuando R₆ significa un radical fenilo, entonces se trata de preferencia, de fenilo, o-, m- ó p-tolilo y con particular preferencia, de fenilo. Cuando R₆ significa un radical aralquilo, entonces se trata de preferencia, de bencilo.

50 R_2 representa de preferencia, alquilo de 1 a 6 átomos de carbono o alquilo de 4 a 28 átomos de carbono de cadena lineal o ramificada, el cual está interrumpido por uno o varios grupos -O-, y está substituido con hidroxilo o un radical -OR₆, en donde R₆ es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, o-, m-, ó p-tolilo o bencilo, ó benzoilo sin substituir o substituido con alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, ó fenilsulfonilo. Significados de R_2 particularmente preferidos son alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, un radical de fórmula -(CH₂CHR₇-O)_n-H, en donde R₇ es metilo o en particular, hidrógeno, y n es un número entero de 1 a 9, y benzoilo. R_2 representa con particular preferencia, metilo, etilo ó n- ó iso-propilo.

60 Los compuestos de fórmula (1) son ya conocidos p. ej. a partir de la patente EP-A-0584044 ó pueden obtenerse mediante los procedimientos que allí se describen, p. ej. mediante condensación de 1 equivalente molar de cloruro de cianuro con aproximadamente 1 equivalente molar de un compuesto R₁-SH, en donde R₁ tiene el significado dado anteriormente, y posterior reacción del producto de condensación con dos equivalentes molares del correspondiente compuesto bencénico en presencia de un ácido Lewis.

65 Los compuestos de fórmula (2a) son en parte, nuevos. Otro objeto de la invención se refiere a compuestos de la fórmula (2) anteriormente citada, en donde los R₁, independientemente entre sí, significan cada uno alquilo de 1 a 18 átomos de carbono lineal o ramificado, cicloalquilo de 3 a 8 átomos de carbono, alqueno de 3 a 6 átomos de carbono

ES 2 308 783 T3

ó aralquilo de 7 a 12 átomos de carbono, y R_2 significa un alquilo de 1 a 12 átomos de carbono lineal o ramificado eventualmente sustituido, alquilo de 4 a 28 átomos de carbono lineal o ramificado, interrumpido por uno o varios átomos de N-, S-, u O-, el cual eventualmente está además sustituido, o un radical $-CO-R_6$ ó $-SO_2-R_6$, y

5 R_6 es alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, fenilo eventualmente sustituido con alquilo de 1 a 4 átomos de carbono ó aralquilo de 7 a 12 átomos de carbono.

Los compuestos de fórmula (2a) pueden obtenerse en analogía a los compuestos ya conocidos de fórmula (1), p. ej. haciendo reaccionar 1 equivalente molar de cloruro de cianuro con aproximadamente 1 equivalente molar de un compuesto R_1-SH , y aproximadamente 1 equivalente molar de un compuesto $R_1'-SH$, y en un paso siguiente haciendo reaccionar con aproximadamente 1 equivalente molar del correspondiente compuesto bencénico en presencia de un ácido Lewis, de preferencia cloruro de aluminio, en donde R_1 y R_1' tienen cada vez el significado dado anteriormente y son diferentes o de preferencia, iguales.

15 Las mezclas de estabilizadores según la invención pueden obtenerse mediante métodos de por sí ya conocidos a partir de los compuestos individuales, p. ej. mediante mezclado, molienda conjunta o cristalizado en común. También, la mezcla mediante la incorporación efectuada simultáneamente, o uno a continuación de otro, de los compuestos de las fórmulas (1) y (2), en el sustrato de fibras textiles que hay que estabilizar.

20 Otro objeto de la invención se refiere a la obtención de las mezclas de estabilizadores según la invención, mediante síntesis conjunta, lo cual se prefiere en particular para aquellas mezclas que contienen por lo menos un compuesto de las fórmulas (1a), (1b) y (2a) anteriormente mencionadas, en donde los radicales R_1 son idénticos. Conforme a ello, las mezclas de estabilizadores según la invención se obtienen:

25 (i) condensando un haluro de cianuro, p. ej. fluoruro de cianuro o de preferencia cloruro de cianuro, en solución acuosa o solución orgánico-acuosa, con un exceso de un compuesto de fórmula



30 en donde X es hidrógeno o un catión y R_1 tiene el significado mencionado anteriormente, eventualmente en presencia de un receptor de haluro de hidrógeno, el cual debe estar presente en el caso de $X = \text{hidrógeno}$,

35 (ii) haciendo reaccionar la mezcla que contiene los compuestos obtenidos según (i), de fórmulas

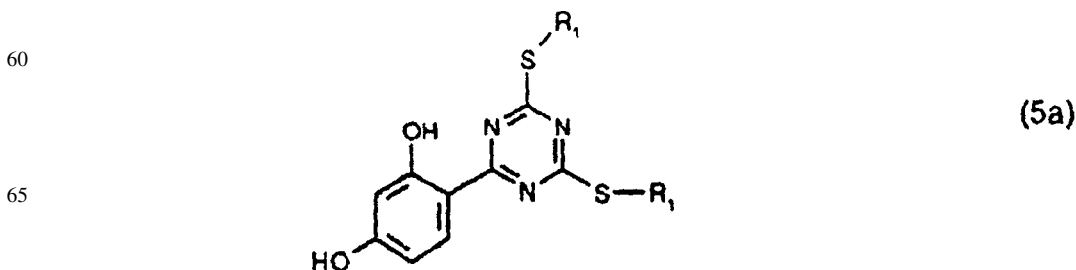


45 y

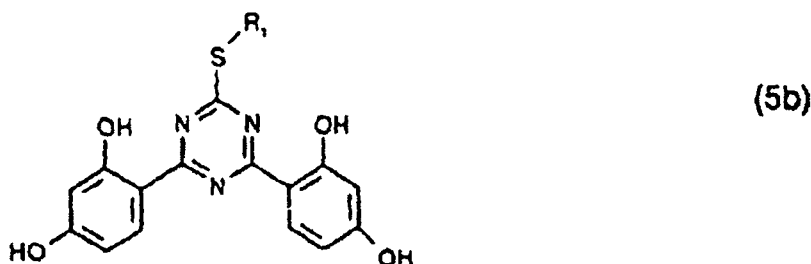


55 en presencia de un ácido Lewis con resorcina, y

(iii) transformando la mezcla que contiene los compuestos obtenidos según (ii), de fórmulas



y



20 eventualmente con uno o varios agentes de alquilación o acilación conteniendo los radicales R_2 , en una mezcla de estabilizadores según la invención.

25 La reacción del compuesto de fórmula (3) con el haluro de cianuro en el paso (i) es ya conocida, p. ej. a partir de la patente GB-A-1.176.770, o bien puede deducirse en analogía a la misma. La reacción se efectúa p. ej. a una temperatura de -5 a 100°C y de preferencia de 0 a 50°C en un medio conteniendo agua y eventualmente un disolvente orgánico, p. ej. un alquilbenceno como p. ej. tolueno, xileno, un benceno sustituido como p. ej. clorobenceno, nitro-

30 benceno o anisol o un hidrocarburo alifático o cicloalifático eventualmente sustituido como p. ej. pentano, hexano, ciclohexano, dibutiléter, cloruro de metileno, cloroformo. Preferidos como disolventes orgánicos son los alquilbencenos, en particular el tolueno, o-, m- ó p-xileno o una mezcla de diferentes xilenos. Receptores apropiados de haluro de hidrógeno en el paso (i) son p. ej. los carbonatos de metal alcalino o alcalinotérreo, los bicarbonatos o hidróxidos y de preferencia, los hidróxidos de metal alcalino como el hidróxido de sodio o de potasio. La adición de un receptor de haluro de hidrógeno puede suprimirse cuando se emplea un compuesto de fórmula (3a), en donde X significa un catión, p. ej., un catión de metal alcalino, alcalinotérreo o amonio y de preferencia un catión de metal alcalino como el potasio o en particular el catión sodio. La relación de cantidades en la que se encuentran los compuestos de fórmulas

35 (4a) y (4b) en el paso (i), depende p. ej. de la relación estequiométrica de los reactantes empleados, el haluro de cianuro y el compuesto de fórmula (3), y puede variar p. ej., entre 95 y 5% en peso del compuesto de fórmula (4a) y 5 y 95% en peso del compuesto de fórmula (4b).

40 La reacción del producto obtenido según (i) con resorcina tiene lugar en general en las condiciones habituales para las reacciones de Friedel-Crafts, p. ej., a una temperatura de 10 a 50°C y de preferencia 25 a 40°C en presencia de un ácido Lewis, de preferencia cloruro de aluminio. La resorcina y el ácido Lewis están presentes cada vez de preferencia en por lo menos cantidades equimolares o de preferencia en un determinado exceso molar referido a la cantidad molar del halógeno a substituir en el haluro de cianuro. Por ejemplo, se ha demostrado que es favorable tanto para la relación molar de resorcina/halógeno a substituir como también para la relación molar de ácido Lewis/halógeno a substituir,

45 tanto para un caso como para el otro, un valor de 1:1 a 2:1 y de preferencia, 1,1:1 a 1,5:1.

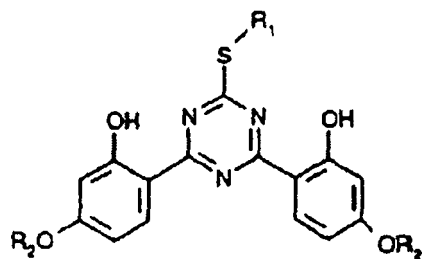
Los pasos (i) e (ii) del procedimiento según la invención, pueden efectuarse separadamente o bien pueden efectuarse simultáneamente como una reacción de un solo paso. En la versión preferida mediante una reacción de un solo paso, se seca la fase orgánica que se encuentra de preferencia en la fase (i) mediante destilación azeotrópica y sin ninguna posterior purificación se hace reaccionar de nuevo según el paso (ii).

50

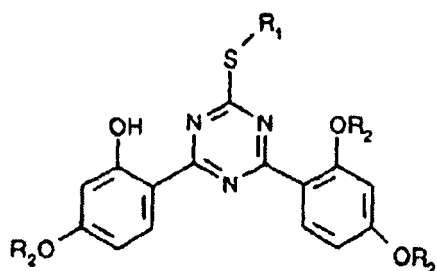
Agentes de alquilación apropiados en el paso facultativo (iii) son p. ej., los haluros de alquilo R-Hal, en donde R significa un radical alquilo cualquiera y Hal, halógeno, p. ej., cloro, bromo o yodo, carbonato de dialquilo como p. ej., carbonato de dimetilo, mono o sulfato de dialquilo de fórmula general $\text{R-O-SO}_2\text{-OH}$, $\text{R-O-SO}_2\text{-O-R}$ ó $\text{R-O-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$, alquilfosfonatos de fórmula R-O-P(O)(Z)-O-R en donde R significa siempre un radical alquilo cualquiera y Z p. ej., significa alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o hidroxilo o acetato de amido como p. ej., dimetilformamida-dimetilacetato. Ejemplos de un agente de metilación son el sulfato de dimetilo, tosilato de metilo o metanfosfonato de dimetilo (DMMP). La introducción de un radical etilo R_2 tiene lugar p. ej., con sulfato de dietilo. La reacción de alquilación se efectúa en general a temperaturas de p. ej., 10 a 200°C y de preferencia de 80 a 150°C , en presencia de una base, como p. ej., un carbonato de alquilo o hidróxido alcalino, p. ej., carbonato de sodio, carbonato de potasio o hidróxido de sodio con un exceso de agente de alquilación, en donde p. ej., la estequiometría y el tiempo de reacción tienen influencia sobre el grado de alquilación. Los grupos hidroxilo que se encuentran en la posición p- unidos al anillo de triazinilo, en los compuestos de fórmula (5a) y (5b), son en general más fácilmente accesibles que los que están en la posición o-, y por consiguiente se alquilan en primer lugar. Agentes apropiados de acilación son compuestos p. ej. de

65 fórmula, $\text{R}_6\text{-CO-Y}$ ó $\text{R}_6\text{-SO}_2\text{-Y}$, en donde R_6 tiene el significado dado anteriormente e Y es halógeno, de preferencia, cloro.

Una mezcla de estabilizadores obtenida mediante la síntesis general según la invención, contiene esencialmente los compuestos de fórmula:

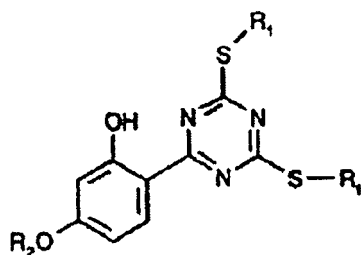


(1a),



(1b)

y



(2a),

35

en donde R_1 y R_2 representan cada vez los significados y prioridades dados anteriormente. Son particularmente preferidas las mezclas de estabilizadores que contienen del 50 al 95% en peso de compuestos de las fórmulas dadas más arriba (1a) y (1b) y 50 al 5% en peso del compuesto de fórmula (2a) mencionado más arriba.

40

45

Son particularmente preferidas, las mezclas de estabilizadores que contienen del 50 al 80% en peso de compuestos de las fórmulas mencionadas más arriba (1a) y (1b) y del 50 al 20% en peso del compuesto de fórmula (2a) más arriba mencionado, en donde R_1 , es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, ciclohexilo, alilo, fenilo o bencilo y R_2 es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, un radical de fórmula $-(CH_2CHR_4-O)_n-H$ en donde R_4 es metilo o en particular, hidrógeno y n es un número entero de 1 a 9 ó benzoilo.

50

55

La mezcla de estabilizadores según la invención puede emplearse como estabilizador para materiales orgánicos, en particular contra los efectos perjudiciales de la luz, oxígeno o calor. Muy particularmente, los compuestos según la invención y las mezclas de estabilizadores, son adecuados como estabilizadores contra la luz (absorbedores de UV).

60

Particulares ventajas de las mezclas según la invención son entre otras la magnífica estabilidad del material empleado contra la influencia de las inclemencias del tiempo y la luz así como la magnífica fotoestabilidad de las mezclas de estabilizadores incorporados. También merece citarse la magnífica compatibilidad del substrato de las mezclas según la invención. En particular las mezclas según la invención se caracterizan por un alto grado de fijación.

65

Los materiales a estabilizar pueden ser p. ej., aceites, grasas, ceras, productos cosméticos o biocidas. De particular interés es el empleo en materiales polímeros, como p. ej., en materiales plásticos, cauchos, pinturas, materiales fotográficos o adhesivos. Ejemplos de polímeros y otros substratos que pueden estabilizarse de esta forma son los que siguen:

1. Polímeros de mono y diolefinas, por ejemplo polipropilenos, poliisobutilenos, polibuten-1, poli-4-metilpenteno-1, poliisopreno o polibutadieno así como polimerizados de cicloolefinas como p. ej., ciclopentenos o norbornenos;

ES 2 308 783 T3

además, el polietileno (el cual puede estar eventualmente reticulado), p. ej., polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de alta densidad y alta masa molar (HDPE-HMW), polietileno de alta densidad y masa molar super alta (HDPE-UHMW), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno ramificado de baja densidad (VLDPE).

5

Las poliolefinas, es decir, polímeros de monoolefinas, como se han mencionado por ejemplo en el párrafo anterior, en particular el polietileno y el polipropileno, pueden obtenerse por distintos procedimientos, en particular de acuerdo con los siguientes métodos:

10

a) radicalmente (habitualmente, a alta presión y alta temperatura),

15

b) mediante un catalizador, en donde el catalizador contiene habitualmente uno o varios metales del grupo IVb, Vb, VIb ó VIII. Estos metales poseen habitualmente uno o varios ligandos como óxidos, haluros, alcoholatos, ésteres, éteres, aminas, alquilos, alquenilos, y/o arilos, los cuales pueden estar o bien π -coordinados ó bien σ -coordinados. Estos complejos metálicos pueden estar libres o fijados sobre soportes, como por ejemplo, sobre cloruro de magnesio activado, cloruro de titanio (III), óxido de aluminio u óxido de silicio. Estos catalizadores pueden ser solubles o insolubles en el medio de polimerización. Los catalizadores pueden ser en sí mismos activos en la polimerización o pueden emplearse otros activadores, como por ejemplo, alquilos metálicos, hidruros metálicos, alquilhaluros metálicos, metalalquilóxidos o metalalquinoxano, en donde los metales son elementos de los grupos Ia, IIa y/o IIIa. Los activadores pueden modificarse por ejemplo con otros grupos ésteres, éteres, aminos o sililéteres. Estos sistemas catalizadores son llamados comúnmente como catalizadores Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler(-Natta), TNZ (DuPont), metallocenos o catalizadores de sitio único (SSC).

20

25

2. Mezclas de los polímeros citados en 1), p. ej., mezclas de polipropileno con poliisobutileno, polipropileno con polietileno (p. ej., PP/HDPE, PP/LDPE) y mezclas de diferentes tipos de polietileno (p. ej., LDPE/HDPE).

30

3. Copolímeros de mono y diolefinas entre sí o con otros monómeros de vinilo, como p. ej., copolímeros etileno-propileno, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y mezclas de los mismos con polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros propileno - buteno-1, copolímeros propileno - isobutileno, copolímeros etileno - buteno-1, copolímeros etileno - hexeno, copolímeros etileno - metilpenteno, copolímeros etileno-hepteno, copolímeros etileno - octeno, copolímeros propileno - butadieno, copolímeros isobutileno - isopreno, copolímeros etileno - alquilacrilato, copolímeros etileno - alquilmetacrilato, copolímeros etileno - acetato de vinilo y sus copolímeros con monóxido de carbono, o copolímeros de etileno - ácido acrílico y sus sales (ionómeros), así como terpolímeros de etileno con propileno y un dieno, como hexadieno, dicitlopentadieno o etilidennorborneno; además, mezclas de dichos copolímeros entre sí y con los polímeros mencionados en 1), p. ej., copolímeros polipropileno/etileno - propileno, copolímeros LDPE/etileno - acetato de vinilo, copolímeros LDPE/etileno ácido acrílico, copolímeros LLDPE/etileno - acetato de vinilo, copolímeros LLDPE/etileno - ácido acrílico y copolímeros polialquilenos/monóxido de carbono construidos alternadamente o estáticamente, y sus mezclas con otros polímeros como p. ej., poli-amidas.

35

40

4. Resinas de hidrocarburos (p. ej., de 5 s 9 átomos de carbono), inclusive modificaciones hidrogenadas de las mismas (p. ej., resinas para fabricar adhesivos) y mezclas de polialquilenos y almidón.

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

45

6. Copolímeros de estireno ó (α -metilestireno con dienos o derivados acrílicos como p. ej., estireno - butadieno, estireno - acrilonitrilo, estireno - alquilmetacrilato, estireno - butadieno - alquilacrilato y -metacrilato, estireno - anhídrido maleico, estireno - acrilonitrilo-metil-acrilato; mezclas de alta resistencia al choque de copolímeros de estireno y otro polímero, como p. ej., un poliacrilato, un polímero de dieno o un terpolímero etileno-propileno-dieno; así como copolímeros de bloque de estireno como p. ej., estireno - butadieno- estireno, estireno - isopreno - estireno, estireno - etileno/butileno- estireno o estireno - etileno/propileno-estireno.

50

55

7. Copolímeros de injerto de estireno oder α -metil-estireno, como p. ej., estireno sobre polibutadieno, estireno sobre copolímeros polibutadieno-estireno- o polibutadieno-acrilonitrilo, estireno y acrilonitrilo (respectivamente metacrilonitrilo) sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y metilmetacrilato sobre polibutadieno; estireno y anhídrido maleico sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y anhídrido maleico o imida del ácido maleico sobre polibutadieno; estireno y anhídrido maleico sobre polibutadieno, estireno y alquilacrilato o respectivamente alquilmetacrilato sobre polibutadieno, estireno y acrilonitrilo sobre terpolímeros etileno - propileno-dieno, estireno y acrilonitrilo sobre polialquilacrilatos o polialquil-metacrilatos, estiereno y acrilonitrilo sobre copolímeros acrilato - butadieno, así como sus mezclas con los copolímeros mencionados en 6), como son conocidos p. ej., como polímeros ABS, MBS, ASA ó AES.

60

65

8. Polímeros que contienen halógenos, como p. ej., policloropreno, clorocaucho, copolímeros clorados y bromados de isobutileno - isopreno (halobutilcaucho), polietileno clorado o clorosulfonado, copolímeros de etileno y etileno clorado, homo y copolímeros de epiclorhidrina, en particular polímeros de compuestos de vinilo conteniendo halógeno como p. ej., cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, fluoruro de polivinilo, fluoruro de polivinilideno; así como sus copolímeros, como cloruro de vinilo - cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo - acetato de vinilo o cloruro de vinilideno - acetato de vinilo.

ES 2 308 783 T3

9. Polímeros que se derivan de ácidos α - , β - no saturados y sus derivados como poliacrilatos y polimetacrilatos, polimetilmetacrilatos modificados con butilacrilato resistente al choque, poliacrilamida o poliacrilonitrilo.

5 10. Copolímeros de los monómeros citados en 9) entre sí, o con otros monómeros no saturados, como p. ej., copolímeros acrílico - nitrilo- butadieno, copolímeros acrílico - nitrilo - acrilacrilato, copolímeros acrilonitrilo - alcóxialquilacrilato, copolímeros acrilonitrilo - haluro de vinilo o terpolímeros acrilonitrilo-alkuilmetaacrilato-butadieno.

10 11. Polímeros que se derivan de alcoholes y aminas sin saturar o respectivamente sus acilderivados o acetales, como polivinilalcohol, polivinilacetato, -estearato, -benzoato-, maleato-, polivinilbutirato, polialilftalato, polialilmelamina; así como sus copolímeros con las olefinas que se citan en el punto 1.

12. Homo y copolímeros de éteres cíclicos, como poli-alkuilenglicoles, óxido de polietileno, óxido de poli-propileno o de sus copolímeros con bisglicidiléteres.

15 13. Poliacetales, como polioximetileno, así como dichos polioximetilenos, los cuales contienen comonómeros como. p. ej., óxido de etileno; poliacetales, los cuales están modificados con poliuretanos termoplásticos, acrilatos o MBS.

20 14. Óxidos y sulfuros de polifenileno y sus mezclas con polímeros de estireno o poliamidas.

15. Poliuretanos, que se derivan de poliéteres, poli-ésteres y polibutadienos con grupos hidroxilo en los extremos por un lado, y poliisocianatos alifáticos o aromáticos por otro lado, así como sus productos precursores.

25 16. Poliamidas y copoliamidas, las cuales se derivan de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos amino-carboxílicos o las correspondientes lactamas, como la poliamida 4, poliamida 6, poliamida 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, poliamida 11, poliamida 12, poliamidas aromáticas a partir de m-xilol, diamina y ácido adípico; poliamidas obtenidas a partir de hexametildiamina e iso y/o ácido tereftálico y eventualmente un elastómero como modificador, p. ej., el poli-2,4,4-trimetilhexametilentereftalamida o poli-m-fenileno-isoftalamida. Copolímeros de bloque de las poliamidas anteriormente citadas, con poliolefinas, copolímeros de olefina, ionómeros o elastómeros químicamente unidos o injertados, o con polietilenos, como p. ej., con polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol. Además con poliamidas o copoliamidas modificadas con EPDM ó ABS así como durante el empleo de poliamidas condensadas ("sistemas de poliamidas RIM").

35 17. Poliureas, poliimidas, poliamidimidadas, poliéterimidadas, poliésterimidadas, polihidantoínas y polibenzimidazoles.

40 18. Poliésteres, derivados de ácidos dicarboxílicos y dialcoholes y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o de las correspondientes lactonas, como el tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, poli-1,4-dimetilolciclo-hexantereftalato, polihidroxibenzoato, así como poliéter-ésteres de bloque, los cuales se derivan de poliéteres con grupos hidroxileno; además, con poliésteres modificados con policarbonatos ó MBS.

18a. Poliésteres, modificados con ácido.

19. Policarbonatos y poliéstercarbonatos.

45 20. Polisulfonas, polietersulfonas y polietercetonas.

21. Polímeros reticulados que derivan por un lado de aldehidos y por otro lado, de fenoles, urea o melamina, como p. ej., resinas de fenol - formaldehído, urea - formaldehído y melamina - formaldehído.

50 22. Resinas alquídicas secantes y no secantes.

23. Resinas de poliéster sin saturar, derivadas de copoliésteres saturados y sin saturar con alcoholes polivalentes, así como compuestos de vinilo como agentes reticulantes, como también sus modificaciones ignífugas que contienen halógeno.

55 24. Resinas acrílicas reticulables, que derivan de ésteres de ácido acrílico substituidos, como p. ej., de epoxiacrilatos, uretan-acrilatos o poliéster-acrilatos.

60 25. Resinas alquídicas, resinas de poliéster y resinas acrílicas, las cuales están reticuladas con resinas de melamina, resinas de urea, isocianatos, isocianuratos, poliisocianatos o resinas epoxi.

26. Resinas epoxi reticuladas, las cuales derivan de compuestos de glicidilo alifáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos o aromáticos, p. ej., productos de bisfenol-A-diglicidiléteres, bisfenol-F-diglicidiléteres, los cuales mediante endurecedores convencionales como p. ej., anhídridos o aminas se reticulan con o sin aceleradores.

65 27. Polímeros naturales, como celulosa, caucho natural, gelatina así como sus derivados químicamente modificados homólogos de polímeros, como acetatos, propionatos y butiratos de celulosa o respectivamente los éteres de celulosa como la metilcelulosa; así como resinas de colofonia y derivados.

ES 2 308 783 T3

28. Mezclas ("Polyblends") de los polímeros anteriormente citados como p. ej., PP/EPDM, poliamida/EPDM ó ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrilatos, POM/PUR termoplástico, PC/PUR termoplástico, POM/acrilato, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 y copolímeros, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS ó PBT/PET/PC.

5

Las composiciones según la invención pueden contener además de la mezcla de compuestos según la invención, todavía otros estabilizadores u otras substancias especiales, como p. ej., antioxidantes, otros agentes protectores de la luz, desactivadores de metales, fosfitos o fosfonitos. Ejemplos de los mismos son los siguientes estabilizadores:

10

1. Antioxidantes

1.1. *Monofenoles alquilados*, p. ej., 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2-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-di-ciclopentil-4-metilfenol, 2-(α -metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-octadecil-4-metilfenol, 2,4,6-tri-ciclohexilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenoles lineales o ramificados en la cadena lateral como p. ej., 2,6-di-nonil-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metil-undec-1'-il)-fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metil-heptadec-1'-il)-fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metil-tridec-1'-il)-fenol y mezclas de los mismos.

15

1.2. *Alquiltiometilfenoles*, p. ej., 2,4-di-octiltio-metil-6-terc-butilfenol, 2,4-di-octiltiometil-6-metilfenol, 2,4-di-octiltiometil-6-etilfenol, 2,6-di-dodeciltiometil-4-nonilfenol.

20

1.3. *Hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas*, p. ej., 2,6-di-terc-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-terc-butil-hidroquinona, 2,5-di-tert-amil-hidroquinona, 2,6-difenil-4-octadecil-oxifenol, 2,6-di-terc-butil-hidroquinona, 2,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil-estearato, bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)adipato.

25

1.4. *Tocoferoles*, p. ej., α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol y mezclas de los mismos (vitamina E).

30

1.5. *Tiodifeniléteres hidroxilados*, p. ej., 2,2'-tio-bis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-tio-bis(4-octilfenol), 4,4'-tio-bis(6-terc-butil-3-metilfenol), 4,4'-tio-bis(6-terc-butil-2-metilfenol), 4,4'-tio-bis(3,6-di-sec-amilfenol), 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenil)-disulfuro.

1.6. *Alquiliden-bisfenoles*, p. ej., 2,2'-metilen-bis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilen-bis(6-terc-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-terc-butilfenol), 2,2'-etiliden-bis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etiliden-bis(6-terc-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilen-bis[6-(α -metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilen-bis[6-(α,α -dimetilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilen-bis(2,6-diterc-butilfenol), 4,4'-metilen-bis(6-terc-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-butano, 2,6-bis(3-terc-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-butano, 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, etilenglicol-bis[3,3-bis(3'-terc-butil-4'-hidroxifenil)-butirato], bis(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)-díciclopentadieno, bis[2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-metil-bencil)-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-dodecilmercapto-butano, 1,1,5,5-tetra-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-pentano.

35

40

45

1.7. *O-, N- y S-bencilcompuestos*, p. ej., 3,5,3',5'-tetra-terc-butil-4,4'-dihidroxidibenciléter, octadecil-4-hidroxi-3,5-dimetilbencil-mercaptoacetato, tridecil-4-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencil-mercaptoacetato, tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-amino, bis(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)-ditiotereftalato, bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)sulfuro, isoocilo-3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil-mercaptoacetato.

50

1.8. *Malonatos hidroxibencilados*, p. ej., dioctadecil-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-2-hidroxibencil)-malonato, di-octa-decil-2-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilbencil)-malonato, di-dodecilmercaptoetil-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-malonato, di-[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil]-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-malonato.

55

1.9. *Aromáticos hidroxibencilados*, p. ej., 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-tetra-metilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-fenol.

1.10. *Compuestos de triazina*, p. ej., 2,4-bis-octil-mercapto-6-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-anilino)-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-hidroxifenil)-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.

60

1.11. *Bencilfosfonatos*, p. ej., dimetil-2,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato, di-etil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dioctadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dioctadecil-5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilbencilfosfonato, sal de Ca del éster monoetilico del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil-fosfónico.

65

ES 2 308 783 T3

1.12. *Acilaminofenoles*, p. ej., Anilida del ácido 4-hidroxiáurico, anilida del ácido 4-hidroxiesteárico, éster octílico del ácido N-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-carbámico.

1.13. *Ésteres del ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil)-propiónico* con alcoholes mono o polivalentes, como p. ej., metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritrita, tris(hidroxietyl)-isocianurato, di-amida del ácido N,N'-bis(hidroxietyl)-oxálico, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octano.

1.14. *Ésteres del ácido β -(5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico* con alcoholes mono o polivalentes como p. ej., con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritrita, Tris(hidroxietyl)-isocianurato, diamida del ácido N,N'-bis(hidroxietyl)-oxálico, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octano.

1.15. *Ésteres del ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)-propionico* con alcoholes mono o polivalentes como p. ej., metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritrita, tris(hidroxietyl)-isocianurato, diamida del ácido N,N'-bis(hidroxietyl)-oxálico, 3-tiaundecanol, 3-tiapenta-decanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octano.

1.16. *Ésteres del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilacético* con alcoholes mono o polivalentes como p. ej., metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritrita, tris(hidroxietyl)-isocianurato, diamida del ácido N,N'-bis(hidroxietyl)oxálico, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octano.

1.17. *Amidas del ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propiónico*, como p. ej., la N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexametilendiamida, la 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]-propionil-oxi)etil]oxamida (Naugard®XL-1 de la firma Uniroyal).

1.18. *Ácido ascórbico* (vitamina C).

1.19. *Antioxidantes amínicos*, como p. ej. la N,N'-di-isopropil-p-fenilendiamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1,4-dimetil-pentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-etil-3-metil-pentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-metil-heptil)-p-fenilendiamina, N,N'-diciclohexil-p-fenilendi-amina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, N,N'-di-(2-naftil)-p-fenilendiamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1,3-dimetil-butyl)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1-metil-heptil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilendiamina, 4-(p-toluen-sulfonamid)-difenilamina, N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butyl-p-fenilendiamina, difenilamina, N-alildifenilamina, 4-isopropoxi-difenilamina, N-fenil-1-naftilamina, N-(4-terc-octilfenil)-1-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, difenilamina octilada, p. ej., la p,p'-di-terc-octildifenilamina, 4-n-butilaminofenol, 4-butililaminofenol, 4-nonanoilamino-fenol, 4-dodecanoilmino-fenol, 4-octadecanoilamino-fenol, di-(4-metoxifenil)-amina, 2,6-di-terc-butyl-4-dimetilamino-metil-fenol, 2,4'-diamino-difenilmetano, 4,4'-diamino-difenilmetano, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diamino-di-fenilmetano, 1,2-di-[(2-metil-fenil)-amino]-etano, 1,2-di-(fenilamino)-propano, (o-tolilo)-biguanida, di-[4-(1',3'-dimetil-butyl)-fenil]amina, N-fenil-1-naftilamina terc-octilada, mezcla de terc-butyl/terc-octildifenilaminas mono- y dialquiladas, mezcla de nonildifenilaminas mono- y dialquiladas, mezcla de dodecildifenilaminas mono- y dialquiladas, mezcla de isopropil/isohexil-difenilaminas mono- y dialquiladas, mezcla de terc-butildifenilaminas mono- y dialquiladas, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, mezcla de terc-butyl/terc-octil-fenotiazinas mono- y dialquiladas, mezcla de terc-octil-fenotiazinas mono- y dialquiladas, N-alilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno, N,N-bis-(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-il-hexametilendiamina, bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-sebacato, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol.

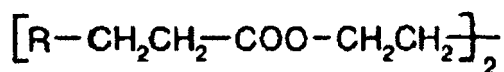
2. Absorbedores de UV y agentes de protección contra la luz

2.1. *2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazoles*, como p. ej., 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-butyl-2'-hidroxifenil)-benzotriazol, 2-(5'-terc-butyl-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-(1,1,3,3-tetrametil-butyl)fenil)-benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-butyl-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-Butyl-2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-sec-butyl-5'-terc-butyl-2'-hidroxifenil)-benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-4'-octoxifenil)-benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-amil-2'-hidroxifenil)-benzotriazol, 2-(3',5'-bis(α,α -dimetilbencil)-2'-hidroxifenil)-benzotriazol, 2-(3'-terc-butyl-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxi-carboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butyl-5'-[2-(2-etilhexiloxi)carboniletil]-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butyl-2'-hidroxi-5'-(2-metoxycarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butyl-2'-hidroxi-5'-(2-metoxycarboniletil)fenil)-benzotriazol, 2-(3'-terc-butyl-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxycarboniletil)fenil)-benzotriazol, 2-(3'-terc-butyl-5'-[2-(2-etilhexiloxi)carbonil-etil]-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-dodecil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol, 2-(3'-terc-butyl-2'-hidroxi-5'-(2-isoocti-

ES 2 308 783 T3

loxicarboniletil)fenil-benzotriazol, 2,2'-metilen-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-il-fenil]; producto de esterificación de 2-[3'-terc-butil-5'-(2-metoxicarboniletil)-2'-hidroxi-fenil]-benzotriazol con polietilenglicol 300;

5



10

con R = 3'-terc-butil-4'-hidroxi-5'-2H-benzotriazol-2-il-fenil; 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 -dimetil-bencil)-fenil]-benzotriazol.

15

2.2. *2-Hidroxibenzofenonas*, como p. ej., el derivado 4-hidroxi-, 4-metoxi-, 4-octoxi-, 4-deciloxi-, 4-dodeciloxi-, 4-benciloxi-, 4,2',4'-trihidroxi-, 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxi-.

20

2.3. *Ésteres de ácidos benzoicos eventualmente substituidos* como p. ej., 4-terc-butil-fenilsalicilato, fenilsalicilato, octilfenilsalicilato, dibenzoilresorcina, bis(4-terc-butil-benzoil)-resorcina, benzoilresorcina, 2,4-di-terc-butilfenil-éster del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoico, hexa-deciléster del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoico, éster octadecílico del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-benzoico, éster 2-metil-4,6-di-terc-butilfenilo del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoico.

25

2.4. *Acrilatos*, como p. ej. el éster etílico del ácido α -cian- β,β -difenilacrílico o respectivamente el éster isoocilico, éster metílico del ácido α -carbometoxi-cinámico, éster metílico del ácido α -ciano- β -metil-p-metoxi-cinámico o respectivamente éster butílico, éster metílico del ácido α -carbometoxi-p-metoxi-cinámico, N-(β -carbometoxi- β -ciano-vinil)-2-metil-indolina.

30

2.5. *Compuestos de níquel*, como p. ej. complejos de níquel del 2,2'-tio-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol], como el complejo 1:1- ó el complejo 1:2, eventualmente con ligandos adicionales, como la n-butilamina, Trietanolamina ó N-ciclohexil-dietanolamina, níquel dibutilditiocarbamato, sales de níquel de monoacuilésteres del ácido 4-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencilfosfónico, como del éster metílico ó etílico, complejos de níquel de cetoximas, como de 2-hidroxi-4-metil-fenil-undecilcetoxima, complejos de níquel del 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxi-pirazol, eventualmente con ligandos adicionales.

35

2.6. *Aminas estéricamente inhibidas* como p. ej. el bis(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-il)-sebacato, bis(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-il)-succinato, bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-il)-sebacato, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-il)-sebacato, éster bis(1,2,2,6,6-pentametil-piperidilo) del ácido n-butil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil-malónico, Producto de condensación de la 1-hidroxi-etil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, productos de condensación lineales o cíclicos a partir de la N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexametilendiamina y la 4-terc-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-s-triazina, tris(2,2, 6,6-tetrametil-4-piperidil)-nitrilotriacetato, tetraquis(2,2, 6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butantetraoato, 1,1'-(1,2-etanodil)-bis(3,3,5,5-tetrametil-piperazina), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidilo)-2-n-butil-2-(2-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencil)-malonato, 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro[4.5]decan-2,4-diona, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-sebacato, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-succinato, productos de condensación lineales o cíclicos a partir de la N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexametilendiamina y la 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, producto de condensación a partir de la 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina y el 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, producto de condensación a partir de la 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina y la 1,2-bis(3-aminopropilamino)-etano, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro[4.5]decan-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, mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, producto de condensación a partir de la N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexametilendiamina y la 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, producto de condensación a partir del 1,2-bis(3-aminopropilamino)-etano y la 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como la 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametil-piperidina (CAS Reg. No. [136504-96-6]); 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-espiro[4,5]decano, producto de reacción del 7,7,9,9-tetrametil-2-cicoundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-espiro[4,5]decano y epiclорhidrina, 1,1-bis(1,2,2,6,6-penta-metil-4-piperidiloxicarbonil)-2-(4-metoxifenil)-eteno, N,N'-bis-formil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexametilendiamina, diéster del ácido 4-metoxi-metilen-malónico con la 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxi-piperidina, poli[metilpropil-3-oxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)]-siloxano, producto de reacción del copolímero anhídrido maleico- α -olefina y la 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina ó la 1,2,2,6,6-penta-metil-4-aminopiperidina.

65

2.7. *Diamidas del ácido oxálico*, como p. ej. 4,4'-di-octiloxi-oxanilida, 2,2'-dietoxi-oxanilida, 2,2'-di-octiloxi-5,5'-di-tert-butil-oxanilida, 2,2'-di-dodeciloxi-5,5'-di-terc-butil-oxanilida, 2-etoxi-2'-etil-oxanilida, N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)-oxalamida, 2-etoxi-5-terc-butil-2'-etil-oxanilida y su mezcla con 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-terc-butil-oxanilida, mezclas de oxanilidas di-substituidas con o- y p-metoxilo así como con o- y p-etoxilo.

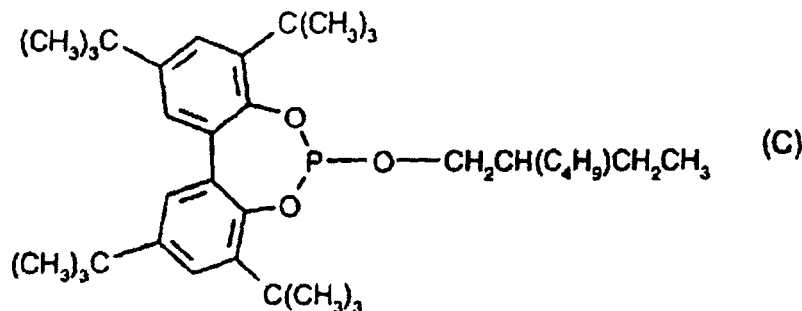
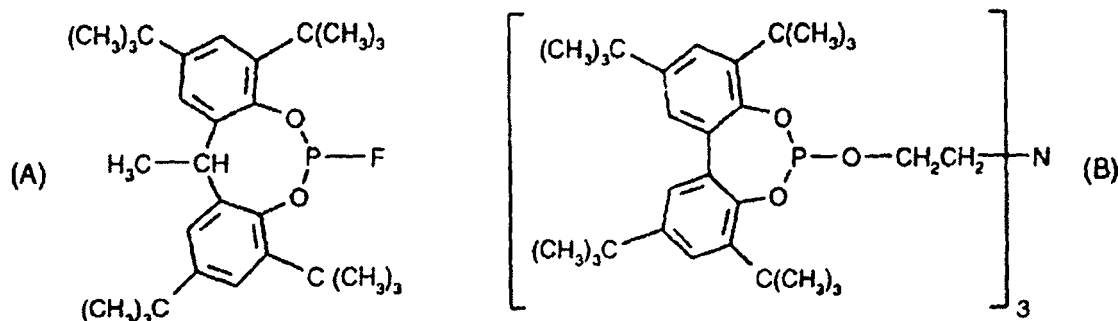
2.8. 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, como p. ej. 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-octiloxifenil)1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(2-hidroxi-4-propiloxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(4-metilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-dodeciloxi-fenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-trideciloxi-fenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-butiloxi-propiloxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-octiloxi-propiloxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)1,3,5-triazina, 2-[4-(dodeciloxi/trideciloxi-2-hidroxi-propoxi)-2-hidroxi-fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-dodeciloxi-propoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-hexil-oxi)fenil-4,6-difenil-1,3,5-triazin, 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-hidroxi-fenil)-4-(4-metoxifenil)-6-fenil-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-[3-(2-etilhexil-1-oxi)-2-hidroxi-propiloxi]fenil)4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina.

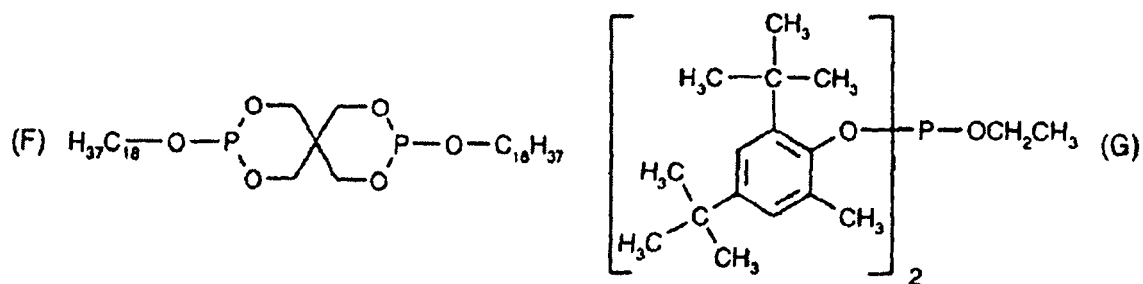
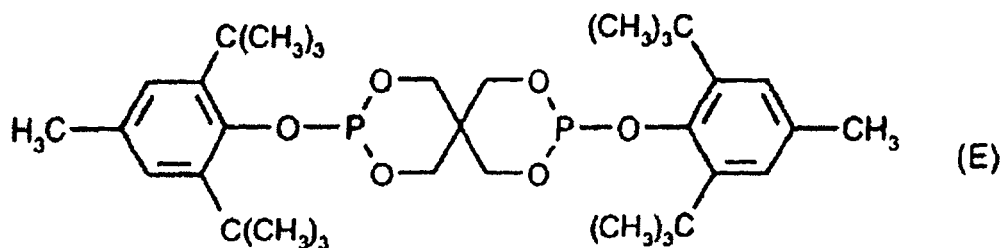
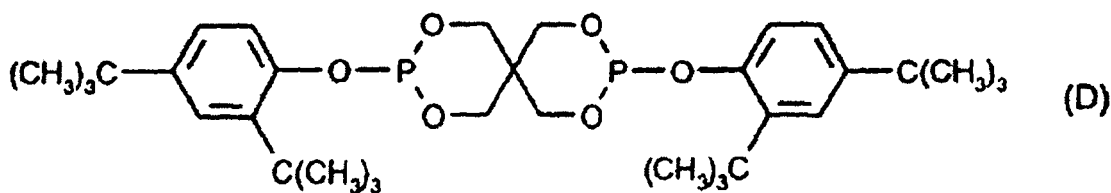
3. *Desactivadores de metales*, como p. ej. la diamida del ácido N,N'-difeniloxálico, N-salicilal-N'-saliciloilhidrazina, N,N'-Bis(saliciloil)-hidrazina, N,N'-Bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazina, 3-saliciloilamino-1, 2,4-triazol, dihidrazida del ácido bis(benciliden)-oxálico, oxanilida, dihidrazida del ácido isoftálico, bis-fenilhidrazida del ácido sebácico, dihidrazida del ácido N,N'-diacetil-adípico, dihidrazida del ácido N,N'-bis-saliciloil-oxálico, dihidrazida del ácido N,N'-bis-saliciloil-tiopropiónico.

4. *Fosfitos y fosfonitos*, como p. ej. trifenilfosfito, difenilalquil fosfitos, fenildialquilfosfitos, tris(nonilfenil)-fosfito, trilaurilfosfito, trioctadecilfosfito, diestearil-pentaeritritadifosfito, tris(2,4-di-terc-butilfenil)-fosfito, diisodecil-pentaeritrita-difosfito, bis (2,4-di-terc-butilfenil)-pentaeritritadifosfito, bis-(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)-pentaeritritadifosfito, bis-isodeciloxi-pentaeri-tritadifosfito, bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)-pentaeri-tritadifosfito, bis-(2,4,6-tri-terc-butilfenil)-pentaeritri-tadifosfito, triestearil-sorbita-trifosfito, tetraquis(2,4-di-terc-butilfenil)-4,4'-bifenil-en-di-fosfonito, 6-isooctil-oxi-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, 6-fluor-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12-metil-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)-metilfosfito, bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)-etilfosfito, 2,2',2''-nitrido[trietil-tris(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.

Con particular preferencia se emplean los siguientes fosfitos:

Tris(2,4-di-terc-butilfenil)-fosfito (Irgafos®168, Ciba-Geigy), tris(nonilfenil)-fosfito.





5. *Hidroxilaminas* como p. ej., N,N-dibencilhidroxilamina, N,N-dietilhidroxilamina, N,N-dioctilhidroxilamina, N,N-dilaurilhidroxilamina, N,N-ditetradecilhidroxilamina, N,N-di-hexadecilhidroxilamina, N,N-dioctadecilhidroxilamina, N-hexa-decil-N-octadecilhidroxilamina, N-heptadecil-N-octadecil-hidroxilamina, N,N-dialquilhidroxilamina a partir de estearin-aminas hidrogenadas.

6. *Nitrones* como p. ej. N-bencil-alfa-fenil-nitron, N-etil-alfa-metil-nitron, N-octil-alfa-heptil-nitron, N-lauril-alfa-undecil-nitron, N-tetradecil-alfa-tridecil-nitron, N-hexadecil-alfa-pentadecil-nitron, N-octadecil-alfa-heptadecil-nitron, N-hexadecil-alfaheptadecil-nitron, N-octadecil-alfa-pentadecil-nitron, N-heptadecil-alfa-heptadecil-nitron, N-octadecil-alfa-hexadecil-nitron, nitrones derivados de N,N-dialquilhidroxilaminas obtenidos a partir de estearinaminas hidrogenadas.

7. *Tiosinergistas* como p. ej. éster di-laurílico del ácido tiodipropiónico ó éster di-estearílico del ácido tiodipropiónico.

8. *Compuestos destructores de peróxidos*, como p. ej. ésteres del ácido β -tio-dipropiónico, por ejemplo los ésteres de laurilo, estearilo, miristilo o tridecilo, mercapto-benzimidazol, la sal de zinc del 2-mercaptobenzimidazol, dibutil-ditiocarbamato, de zinc, dioctadecildisulfuro, pentaeritrita-tetraquis(β -dodecilmercapto)-propionato.

9. *Estabilizadores de poliamida*, como p. ej. sales de cobre en combinación con yoduros y/o compuestos de fósforo y sales de manganeso bivalente.

10. *Co-estabilizadores básicos*, como p. ej. melamina, polivinilpirrolidona, dicianidamida, trietilcianurato, derivados de urea, derivados de hidrazina, aminas, poliamidas, poliuretanos, sales alcalinas y alcalinotérreas de ácidos grasos superiores, por ejemplo el estearato de Ca, estearato de Zn, behenato de Mg, estearato de Mg, ricinoleato de Na, palmitato de K, pirocatequinato de antimonio o pirocatequinato de zinc.

11. *Agentes de nucleización*, como p. ej., sustancias inorgánicas como p. ej., talco, óxidos metálicos como dióxido de titanio u óxido de magnesio, fosfatos, carbonatos o sulfatos, de preferencia metales alcalino térreos; compuestos orgánicos como ácidos mono o policarboxílicos así como sus sales como p. ej., ácido 4-terc-butilbenzoico, ácido adípico, ácido difenilacético, succinato de sodio o benzoato de sodio; compuestos polímeros como p. ej., copolimerizados iónicos ("ionómeros").

ES 2 308 783 T3

12. *Substancias de carga y materiales de refuerzo*, como p. ej., carbonato de calcio, silicatos, fibras de vidrio, bolas de vidrio, talco, caolín, mica, sulfato de bario, óxidos e hidróxidos metálicos, negro de humo, grafito, harina de madera y harinas o fibras de otros productos naturales, fibras sintéticas.

5 13. *Otras substancias*, como p. ej., plastificantes, lubricantes, emulsionantes, pigmentos, aditivos de reología, catalizadores, auxiliares de fluidez, blanqueantes ópticos, substancias ignífugas, antiestáticos, propelentes.

10 14. *Benzofuranonas o respectivamente indolinonas*, como se describe p. ej. en las patentes 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 ó EP-A-0591102, ó 3-[4-(2-acetoxietoxi)fenil]-5,7-di-terc-butil-benzofuran-2-ona, 5,7-di-terc-butil-3-[4-(2-estearoiloxietoxi)fenil]-benzofuran-2-ona, 3,3'-bis[5,7-di-terc-butil-3-(4-[2-hidroxietoxi]fenil)benzofuran-2-ona], 5,7-di-terc-butil-3-(4-etoxifenil)benzofuran-2-ona, 3-(4-acetoxi-3,5-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butil-benzofuran-2-on, 3-(3,5-dimetil-4-pivaloiloxi-fenil)-5,7-di-terc-butil-benzofuran-2-ona, 3-(3,4-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butil-benzofuran-2-ona, 3-(2,3-di-metilfenil)-5,7-di-terc-butil-benzofuran-2-ona.

15

Las mezclas de estabilizadores según la invención son muy particularmente adecuadas para la estabilización fotoquímica y térmica de materiales textiles sin teñir, teñidos o estampados, lo cual constituye otro objeto de la presente invención. Un procedimiento correspondiente se caracteriza porque el material de fibras textiles se trata con una mezcla de estabilizadores que contiene por lo menos un compuesto de las fórmulas indicadas anteriormente (1) y por lo menos un compuesto de las fórmulas indicadas anteriormente (2).

20 Como materiales de fibras textiles para ser tratados entran en consideración en primera línea, materiales de fibras que contienen poliéster o acetato de celulosa. Entre las fibras de poliéster están comprendidas p. ej., las fibras de ésteres de celulosa, como p. ej., fibras de acetato y fibras de triacetato de celulosa 21/2, y en particular fibras lineales de poliéster, las cuales eventualmente están modificadas con ácido, las cuales se obtienen p. ej., por condensación de ácido tereftálico con etilenglicol o a partir de ácido isoftálico o ácido tereftálico con 1,4-bis(hidroximetil)-ciclohexano, así como fibras de polímeros mezcla de ácido tereftálico e isoftálico y etilenglicol. Las fibras habituales de poliéster en la industria de fibras textiles constan en particular de ácido tereftálico y etilenglicol.

30

En el caso de los materiales de fibras textiles para ser tratadas, pueden ser también tejidos mezcla de fibras de poliéster y otras fibras, p. ej., fibras mezcla de poli-acrilonitrilo/poliéster, poliamida/poliéster, poliéster/algodón, poliéster/viscosa o poliéster/lana, las cuales son teñidas o estampadas de forma habitual discontinuamente o continuamente.

35 El material de fibras textiles puede estar presente en diferentes formas de presentación, p. ej., como género en pieza de género de punto o tejido en telar, o como hilado p. ej., en bobinas cruzadas o plegadores de urdimbre, etc.

40 Muy adecuados para el procedimiento según la invención son además los tejidos textiles en el sector de prendas exteriores, que sean traslúcidos, por lo menos en parte. Cuando estos textiles se tratan por el procedimiento según la invención, el tejido cutáneo que está debajo de la prenda exterior se protege de la acción perjudicial de la irradiación UV. Esto se expresa diciendo que los materiales de fibras textiles tratados con un estabilizador o mezcla de estabilizadores según la invención, pueden presentar frente a un tejido sin tratar un factor de protección solar (UPF = factor de protección ultravioleta) marcadamente más elevado.

45 El UPF se define como el cociente entre la dosis perjudicial de rayos UV sin protección solar y la dosis de rayos UV perjudicial con protección solar. En correspondencia, el UPF representa también una medida de la transparencia a la radiación UV de los materiales de fibras textiles sin tratar y los tratados con un compuesto según la invención o respectivamente con una mezcla de compuestos según la invención. La determinación del UPF de materiales de fibras textiles se describe p. ej., en la patente WO 94/04515 o en J. Soc. Cosmet. Chem. 40, páginas 127-133 (1989), y puede efectuarse análogamente a la misma.

50

Las mezclas de estabilizadores según la invención, se emplean en una cantidad de p. ej., 0,01 a 10% en peso, de preferencia, de 0,1 a 5% en peso, referido al peso del material de fibras.

55 Las mezclas de estabilizadores según la invención son difícilmente solubles en agua y por ello deben aplicarse en forma de dispersión. Para ello, se muelen p. ej., con un dispersante apropiado con ayuda de p. ej., bolas de cuarzo y un aparato de agitación, rápido, hasta conseguir una finura adecuada a las condiciones de aplicación.

Como dispersantes para la mezcla de estabilizadores entran en consideración p. ej.:

60

- Ésteres ácidos o sus sales de aductos de óxido de alquileno, como p. ej., ésteres ácidos o sus sales de un poliaducto de 4 a 40 moles de óxido de etileno en 1 mol de un fenol o ésteres de ácido fosfónico de aductos de 6 a 30 moles de óxido de etileno en 1 mol de 4-nonilfenol, 1 mol de dinonilfenol o particularmente en 1 mol de compuestos, los cuales se obtienen por adición de 1 a 3 moles de estirenos eventualmente substituidos, en 1 mol de fenol,

65

- poliestirensulfonatos,

ES 2 308 783 T3

- taurida de ácidos grasos
- difenil óxido-mono- ó di-sulfonatos alquilados
- 5 - sulfonatos de ésteres de ácidos policarboxílicos

- productos de adición obtenidos con un ácido orgánico dicarboxílico o un ácido inorgánico polibásico en un éster ácido, de 1 a 60, de preferencia 2 a 30 moles de óxido de etileno y/o óxido de propileno en amidas grasas, ácidos grasos o alcoholes grasos con 8 a 22 átomos de carbono cada uno, ó en alcanoles tri o sesquivalentes con 3 a 6 átomos de carbono,

- sulfonatos de lignina, y muy particularmente,

- productos de condensación de formaldehído, como p. ej., productos de condensación de ligninsulfonatos y/o fenol y formaldehído, productos de condensación de formaldehído con ácidos sulfónicos aromáticos, como productos de condensación de ditolilétersulfonatos y formaldehído, productos de condensación de ácidos naftalinsulfónicos y/o ácidos naftol- o naftilaminosulfónicos con formaldehído, productos de condensación de ácidos fenolsulfónicos y/o dihidroxidifenil-sulfona sulfonada y fenoles o respectivamente cresoles con formaldehído y/o urea así como productos de condensación de derivados de difenilóxido - ácido disulfónico con formaldehído.

Cuando en el caso de materiales de fibras textiles a estabilizar, se trata de materiales textiles ya teñidos, lo cual es preferible, entonces entran en consideración como colorantes, colorantes de dispersión poco solubles, particularmente en agua. Por este motivo, éstos están presentes en el baño de tintura en su mayor parte en forma de una fina dispersión. Pueden pertenecer a diferentes clases de colorantes, por ejemplo a colorantes acridon, azoicos, de antraquinona, cumarina, metina, perinona, naftoquinonimina, quinoxalina, estirilo o nitrocolorantes. Pueden emplearse también mezclas de colorantes de dispersión según la invención.

Las tinturas se efectúan a partir de baños de tintura acuosos, mediante un procedimiento continuo o discontinuo. En un procedimiento discontinuo (procedimiento de agotamiento) puede escogerse la relación del baño dentro de un amplio margen, p. ej., 1:1 hasta 1:100, de preferencia 1:6 hasta 1:50. La temperatura a la que se efectúa la tintura es de por lo menos 50°C y por regla general no excede de 140°C. De preferencia está en el margen de 80 a 135°C.

En los procedimientos continuos de tintura, los baños de tintura los cuales juntamente con los colorantes pueden contener eventualmente otros productos auxiliares, se aplican sobre el material en pieza mediante por ejemplo, foulardado, rociado o impregnación por una sola cara, y se desarrollan mediante procesos de termofijado o de vaporización a alta temperatura HT.

Las fibras lineales de poliéster y de celulosa se tiñen de preferencia según el llamado procedimiento a alta temperatura en aparatos cerrados y resistentes a la presión a temperaturas > de 100°C, de preferencia entre 110 y 135°C y eventualmente a presión. Como recipientes cerrados son apropiados por ejemplo, aparatos de circulación, como aparatos de tintura de bobinas cruzadas o aparatos de tintura de tejido en plegador, tintura en barca de torniquete, máquinas de tintura a chorro o de tambor, aparatos de tintura de coronas, de paletas o jigger.

Las fibras de acetato de celulosa 21/2 se tiñen de preferencia a temperaturas de 80-85°C.

Cuando se emplean las mezclas de estabilizadores según la invención aplicados a la tintura, el empleo se efectúa p. ej., de manera que el material de fibras se trata en primer lugar con esta mezcla de estabilizadores y a continuación se efectúa la tintura, o de preferencia, el material de fibras se trata simultáneamente con una mezcla de estabilizadores y el colorante, en el baño de tintura. La aplicación de las mezclas de estabilizadores puede sin embargo efectuarse también después de terminada la operación de tintura mediante termofijado p. ej., de 190 a 230°C en un período de tiempo de 30 segundos a 5 minutos. Es posible también un pretratamiento con una mezcla de estabilizadores según la invención, en donde el material textil se fija simultáneamente en la superficie.

Los baños de tintura pueden contener también otros aditivos como p. ej., auxiliares de tintura, agentes dispersantes, cargas, agentes protectores de la lana y de la reticulación, así como antiespumantes.

Los baños de tintura pueden contener además ácidos minerales, como p.ej. ácido sulfúrico o ácido fosfórico, o ácidos orgánicos según la invención, por ejemplo, ácidos carboxílicos alifáticos como el ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico o ácido cítrico y/o sales como el acetato de amonio, el sulfato de amonio o el acetato de sodio. Los ácidos sirven ante todo para el ajuste del valor del pH de los baños de tintura empleados según la invención, el cual está de preferencia entre 4 y 5.

De preferencia, se puede tratar el material de fibras durante 5 minutos de 40 a 80°C en el baño, el cual contiene el colorante, la mezcla de estabilizadores y eventualmente otros aditivos, y se ajusta a un valor del pH de 4,5 a 5,5, se eleva la temperatura en el intervalo de 10 a 20 minutos hasta 125-130°C y se trata de nuevo durante 15 a 90 minutos, de preferencia 30 minutos, a esta temperatura.

ES 2 308 783 T3

El final de las tinturas tiene lugar mediante el enfriamiento del baño de tintura de 50 a 80°C, enjuague de las tinturas con agua y eventualmente mediante limpieza en la forma habitual en medio alcalino bajo condiciones reductoras. Las tinturas se enjuagan de nuevo y se secan. Cuando se emplean colorantes de cuba para el componente de celulosa, el género se trata en primer lugar de la forma habitual con hidrosulfito a un pH de 6 a 12,5 y a continuación con un agente de oxidación, y finalmente se enjuaga.

Para la obtención de estampaciones se mezclan las mezclas de estabilizadores según la invención en forma de sus dispersiones acuosas a las pastas de estampación. La pasta de estampación contiene la correspondiente mezcla de estabilizadores en cantidades de p. ej., 0,1 al 10%, de preferencia, de 0,1 a 5% referido al peso de la pasta de estampación.

La cantidad de colorantes que se añaden a las pastas de estampación se ajusta según el matiz de color deseado, en general acostumbra a ser cantidades de 0,01 a 15, de preferencia de 0,02 a 10 por ciento en peso, referido al material textil empleado.

Las pastas de estampación contienen juntamente con los colorantes y la dispersión acuosa de la mezcla de estabilizadores, de forma conveniente agentes espesantes estables a los ácidos, de preferencia de procedencia natural como p. ej., derivados de flor de harina, en particular alginato de sodio por si solo o en mezcla con celulosa modificada, en particular de preferencia de 20 a 25 por ciento en peso de carboximetilcelulosa. Junto con esto, las pastas de estampación pueden contener todavía generadores de ácido, como la butirrolactona o el fosfato monosódico, conservantes, secuestrantes, emulsionantes, disolventes insolubles en agua, oxidantes o desgasificantes.

Entran en consideración como conservantes, ante todo agentes que generan formaldehído como p. ej., paraformaldehído o tri-oxano, ante todo, soluciones acuosas aproximadamente del 30 al 40 por ciento en peso de formaldehído; como secuestrante p. ej., la sal de sodio del ácido nitrilotriacético, la sal de sodio del ácido etilendiamintetracético, ante todo el polimeta-fosfato de sodio, en particular el hexametáfosfato de sodio; como emulsionantes ante todo, aductos de un óxido de alquile-no y un alcohol graso, en particular un aducto de alcohol oleico y óxido de etileno; como disolventes insolubles en agua, hidrocarburos saturados de alto punto de ebullición, ante todo parafinas con un margen de ebullición de aproximadamente 160 a 210°C (las llamadas bencinas de laca); como oxidantes p. ej., un compuesto nitro aromático, ante todo un ácido mono o dinitrocarboxílico o dinitrosulfónico aromático, el cual está presente eventualmente como aducto de óxido de alquile-no, en particular un ácido nitrobenzenosulfónico; y como agente desgasificante, p. ej., disolventes de alto punto de ebullición ante todo aceites de trementina, alcoholes superiores de preferencia alcoholes de 8 a 10 átomos de carbono, alcoholes terpénicos o desgasificantes a base de aceites minerales y/o aceites de silicona, en particular formulaciones comerciales de aproximadamente 15 a 25 por ciento en peso de una mezcla de aceite mineral y aceite de silicona y aproximadamente 75 a 85 por ciento en peso de un alcohol de 8 átomos de carbono como p. ej., el 2-etil-n-hexanol.

En la estampación de materiales de fibras, la pasta de estampación se aplica en toda la superficie o en determinados puntos directamente sobre el material de fibras, en donde se emplean de manera conveniente máquinas de estampación de un tipo de construcción habitual, p. ej., máquinas de estampar por chorro de tinta, máquinas de estampar Vigoureux, máquina de estampar en huecograbado, máquina de estampación rotativa a la lionesa o máquinas planas de estampación a la lionesa.

El material de fibras se seca después de la estampación a temperaturas de hasta 150°C, de preferencia de 80 a 120°C.

A continuación tiene lugar la fijación del material mediante un tratamiento térmico a temperaturas de preferencia de 100 a 220°C. El tratamiento térmico se efectúa en general, con vapor de agua sobrecalentado a presión.

Según la temperatura, la fijación tiene lugar durante 20 segundos a 10 minutos, de preferencia de 4 a 8 minutos.

La finalización de la estampación tiene lugar igualmente de manera habitual mediante enjuagado con agua y puede eventualmente efectuarse mediante un lavado adicional en medio alcalino en condiciones reductoras, p. ej., mediante ditionito de sodio. En el último caso, las tinturas de estampación se enjuagan de nuevo, se escurren y se secan.

Las fibras textiles tratadas con mezclas de estabilizadores según la invención, se caracterizan por una buena estabilidad frente a los efectos perjudiciales de la luz, oxígeno y calor. En particular se pueden obtener mediante el procedimiento según la invención, tinturas y estampaciones de poliéster con una alta solidez a la luz y estabilidad a la sublimación. Con el procedimiento según la invención, no es necesario un pretratamiento o post-tratamiento selectivo del material de fibras.

En los ejemplos siguientes los tantos por ciento se refieren sobre el peso. En el caso de los colorantes y de los absorbedores de UV las cantidades se refieren sobre sustancia pura.

65

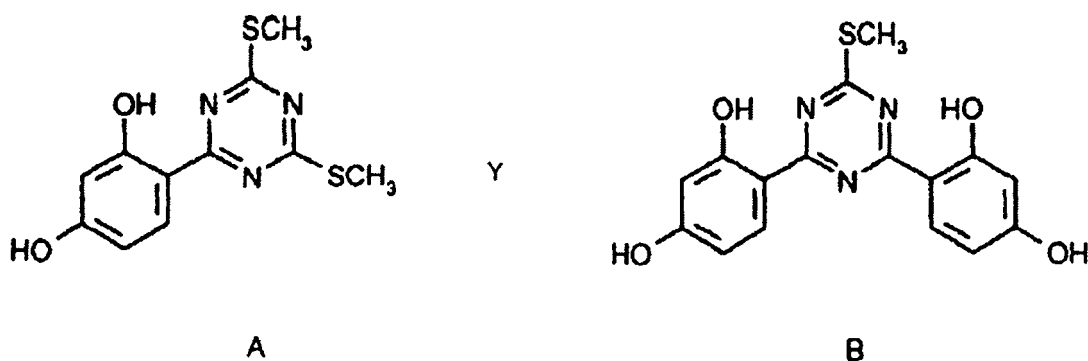
ES 2 308 783 T3

Ejemplo 1

A una mezcla de 541,4 g de cloruro de cianuro en 1327 g de xilol (mezcla de isómeros) se incorporan 984 g de hielo, con agitación. A continuación, se añaden en el intervalo de 10 minutos, 1130 g de una solución acuosa al 21 por ciento de metilmercáptido de sodio, con buena agitación, con lo cual la temperatura interna sube aproximadamente a 30°C. Se agita todavía durante una hora. Después de la separación de fases se retira la fase acuosa inferior. La fase orgánica se lava una vez con 885 g de agua. Se obtienen 2044 g de solución en xilol, la cual contiene un 18% en peso de 1-metiltio-3,5-dicloro-s-triazina y 7,1% en peso de 1,3-bis-metiltio-5-cloro-s-triazina.

Ejemplo 2

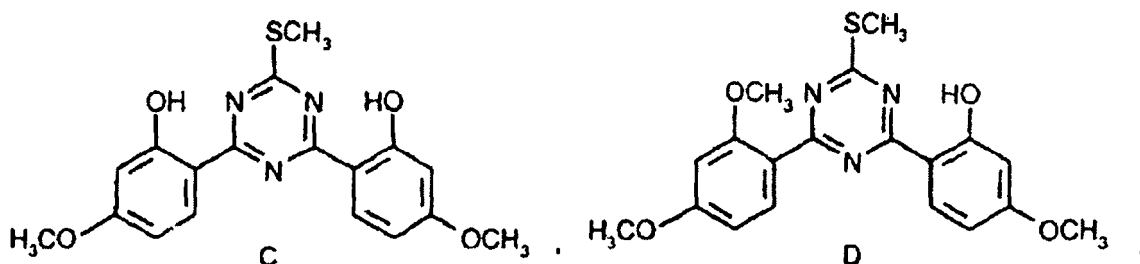
A 200 g de la solución en xilol obtenida según el ejemplo 1, conteniendo 36 g de 1-metiltio-3,5-dicloro-s-triazina y 14,2 g de 1,3-bis-metiltio-5-cloro-s-triazina, se incorporan a 25°C con una buena agitación, 63,71 g de cloruro de aluminio anhidro. La mezcla se agita durante 15 minutos. A continuación se puede añadir gota a gota en el intervalo de 1,5 horas, una solución de 52,64 g de resorcina en 110 g de sulfolano a la mezcla de reacción. La temperatura de reacción aumenta desde 45°C al principio hasta aproximadamente 50°C. Finalmente se agita para finalizar la condensación todavía durante 1,5 horas a 70°C y una hora a 80°C. La mezcla tipo emulsión se enfría a 50°C y el complejo Friedel Crafts se hidroliza mediante la cuidadosa adición gota a gota de una mezcla de 62 g de ácido clorhídrico al 32% y 455 g de agua. A continuación, se elimina el xilol por destilación azeotrópica, y la suspensión del producto se filtra a la trompa de agua. El material filtrado se lava con agua caliente y se seca al vacío a 80°C. Se obtienen 78,1 g de un polvo el cual contiene los compuestos de fórmulas

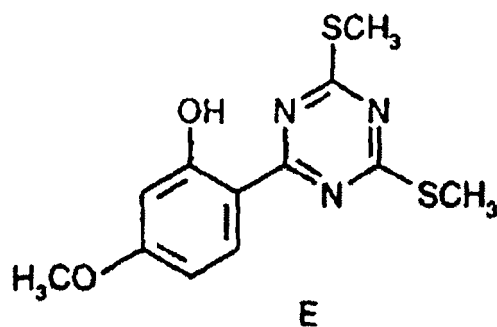


en una relación en peso de mezcla A:B = 15:85.

Ejemplo 3

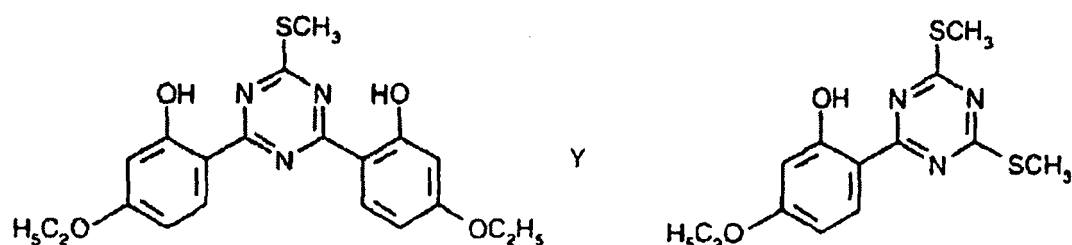
A una suspensión de 20 g de la mezcla de producto obtenida según el ejemplo 2, en 180 ml de metiletilcetona se añaden gota a gota 60 ml de sosa cáustica 2N. A continuación, se añaden gota a gota, de 33 a 35°C, en el intervalo de una hora, 13,99 g de sulfato de dimetilo a la muestra. Se agita durante 16 horas y se neutraliza la mezcla de productos con ácido clorhídrico 2N. El disolvente orgánico se elimina por destilación azeotrópica y los productos cristalinos se separan finalmente por filtración. Se lava el residuo del filtro con agua y se seca al vacío a 70°C. Se obtiene un polvo, el cual contiene los compuestos de las fórmulas C, D y E en la relación de mezcla 71:13:16





Ejemplo 4

15 Se opera como se ha descrito en el ejemplo 3, aunque se emplea en lugar de 13,99 g de sulfato de dimetilo, 17,88 g de sulfato de dietilo y se mantiene la temperatura de reacción a 40°C, con lo que se obtiene una mezcla de productos la cual contiene esencialmente los compuestos de las fórmulas:

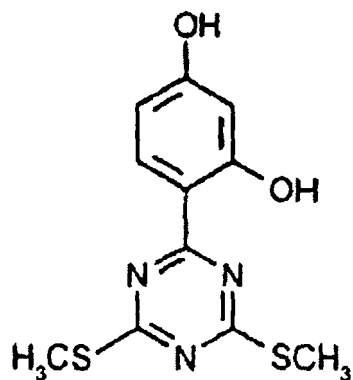


Ejemplo 5

35 A una solución en tolueno de 28,7 g de 1-metiltio-3,5-dicloro-s-triazina (obtención según la patente GB-A-1.176.770, ejemplo 1), se añaden gota a gota a 80°C en el intervalo de una hora, 15,4 g de metilmercaptido de sodio como una solución acuosa al 21 por ciento. A continuación se añaden 50 ml de agua y se agita durante una hora más a 90-95°C. La mezcla se enfría a temperatura ambiente y se mezcla con hielo/agua de hielo y 100 ml de solución de hidróxido de sodio 1N. Después de agitar brevemente se separa la fase orgánica, se lava todavía con agua y se seca con cloruro de calcio.

40 A 121,5 g de la solución en tolueno obtenida, conteniendo 17,1% en peso de 1,3-bis-metiltio-5-cloro-s-triazina se incorporan 14,7 g de cloruro de aluminio (III) anhidro. A continuación se añade gota a gota a una temperatura de 45 a 50°C en el intervalo de 25 minutos, una solución de 12,1 g de resorcina en 25 ml de sulfolano. Se agita todavía durante 3 horas a 75°C. La emulsión se enfría a aproximadamente 60°C y el complejo Friedel-Crafts se destruye cuidadosamente con una mezcla de 15 ml de ácido clorhídrico concentrado y 200 ml de agua. El tolueno se separa mediante destilación azeotrópica y la suspensión del producto se filtra con la trompa de agua. El residuo se lava bien con agua caliente y se escurre. El producto en bruto se recristaliza en agua/dioxano. Se obtiene el compuesto de

50 fórmula:

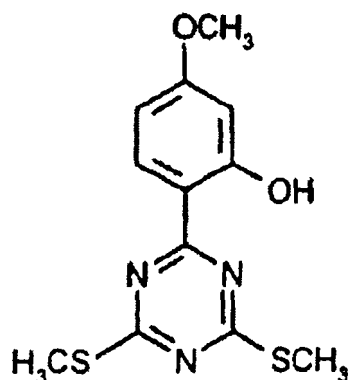


en forma de un polvo.

ES 2 308 783 T3

Ejemplo 6

Una suspensión de 8,43 g del compuesto del ejemplo 5, en 27,9 g de fosfonato de dimetilmetilo, se mezcla con 3,37 g de carbonato de sodio y se calienta durante 2¾ horas a 120°C. La mezcla de reacción se enfría de 75 a 80°C y se añade gota a gota una mezcla de 70 ml de metanol y 20 ml de agua. Después de enfriar a temperatura ambiente se filtra el precipitado sólido por aspiración y se lava primero con metanol y finalmente con agua caliente. Se seca al vacío a 70°C y se purifica por recristalización en éter de petróleo/dioxano. Se obtiene el compuesto de fórmula:



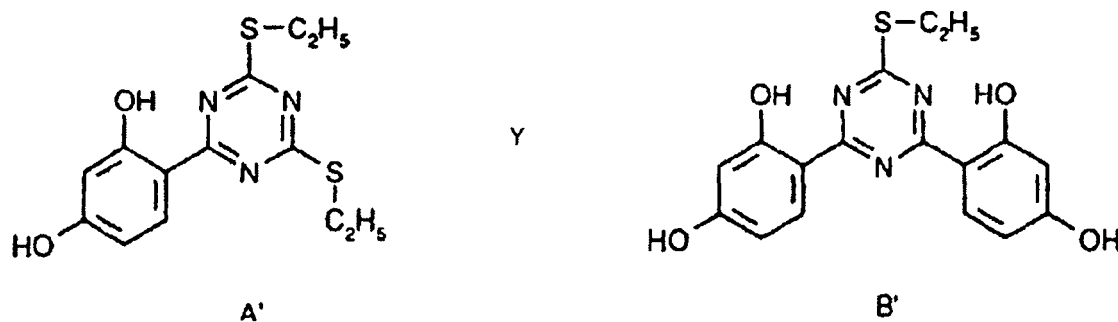
en forma de un polvo blanco.

Ejemplo 7

A una mezcla de 92,2 g de cloruro de cianuro en 400 g de tolueno, se añaden 250 g de hielo con agitación. A continuación, se añade gota a gota en el intervalo de aproximadamente 1,5 horas, con buena agitación, una solución de 61,9 g de etanotiolato de sodio en 250 ml de agua, con lo cual la temperatura interna se eleva gradualmente hasta aproximadamente 30°C. Se agita todavía durante 15 minutos a aproximadamente 48°C y se deja enfriar. Después de separar las fases se separa la fase acuosa y se lava la fase orgánica tres veces con 500 ml de agua cada vez. Se obtienen después del secado mediante cloruro de calcio, 590,9 g de una solución en tolueno, la cual contiene 11,5% en peso de 1-etiltio-3,5-dicloro-s-triazina y 3,48% en peso de 1,3-bis-etiltio-5-cloro-s-triazina.

Ejemplo 8

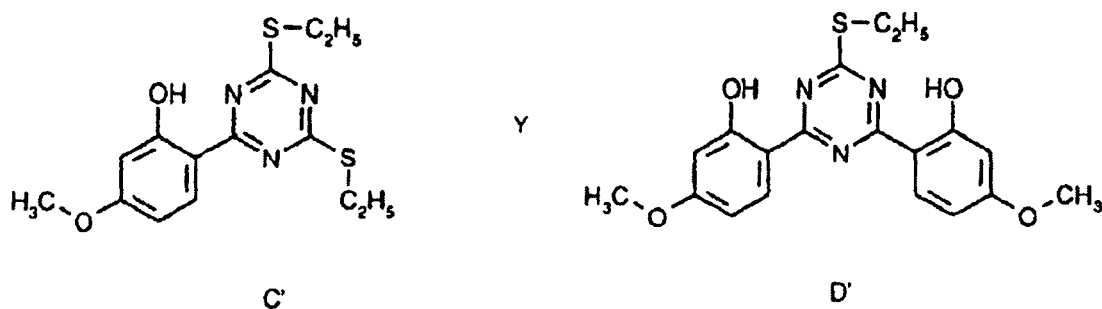
A 564,5 g de la solución en tolueno del ejemplo 7, se añaden con buena agitación a temperatura ambiente, 95,8 g de cloruro de aluminio (III) anhidro, con lo cual se forma una solución de color rojo a la vez que la temperatura aumenta ligeramente. Se calienta de nuevo hasta 40°C y se añade gota a gota en el intervalo de 1,5 horas, una solución de 79,2 g de resorcina en 165 ml de sulfolano. La temperatura interna se eleva con ello hasta los 57°C. La emulsión se agita todavía durante 4 horas a 80°C. La masa de reacción se enfría aproximadamente a 50°C y se vierte sobre 1000 g de hielo/250 g de agua. A continuación se separa el tolueno por destilación azeotrópica, y se separa por filtración la suspensión acuosa del producto. Se lava bien el residuo con agua caliente y agua fría hasta reacción neutra con rojo Congo. Después del secado al vacío a 80°C se obtienen 133,7 g de un polvo de color amarillo claro el cual contiene los compuestos de fórmula:



En una relación de pesos de A':B' = 24:76.

Ejemplo 9

A una mezcla de 20 g del producto del ejemplo 8 en 100 ml de agua, se añaden gota a gota 91,8 ml de sosa cáustica 2N, manteniendo la temperatura a 20°C. A continuación, se añade gota a gota en el intervalo de 1,5 horas, 18,5 g de sulfato de dimetilo, manteniendo constante a 11 al mismo tiempo, el valor del pH de la mezcla de reacción, mediante la adición gota a gota de sosa cáustica 2N. Se agita durante 21 horas a temperatura ambiente y se separa por filtración. El residuo se suspende de nuevo en agua y se neutraliza con ácido clorhídrico diluido. Después de filtrar de nuevo, se lava bien con agua y se seca al vacío a 70°C. Se obtiene un polvo de color beige, el cual contiene los compuestos de las fórmulas:



en una relación de pesos de C':D' = 22:78.

Ejemplos de tintura

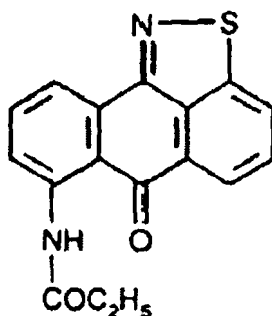
(i) Obtención de una formulación de estabilizadores

10 g de la mezcla de estabilizadores obtenida según el ejemplo 3, se mezclan con 20 ml de una solución acuosa al 10% de la sal de trietanolamina del ácido triestirilfenil-poli(etilenglicol)-fosfónico y 25 g de perlas de cuarzo (1 mm de diámetro) y se muelen durante 16 horas en un agitador rápido. A continuación, el material molido se separa de las perlas de vidrio con ayuda de un tamiz de malla fina, se mezcla con agitación con 0,5 g de goma xantano (p. ej., Biopolímeros®AG), y se ajusta con agua hasta un contenido de estabilizadores del 10% en peso. La finura de la dispersión es de aproximadamente 0,5-2 μm.

(ii) Empleo en la tintura de agotamiento

Una muestra de 10 g de un tricot de poliéster se tiñe en un aparato de tintura HT (p. ej., Turbomat® de la firma Mathis, Niederhasli) con una relación de baño de 1:10. El baño de tintura acuoso contiene 2 g/litro de sulfato de amonio, 0,5 g/litro de un auxiliar de tintura (Univadin® 3-flex), 0,5% en peso referido al tricot de poliéster, el cual contiene la formulación del absorbedor de UV obtenido según (i), y 0,89% en peso referido al tricot de poliéster de una mezcla de colorantes, que contiene:

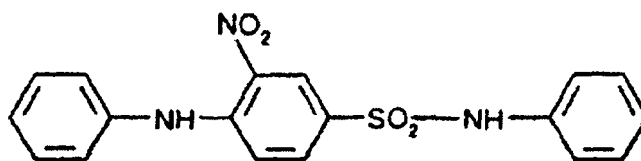
18,5% en peso de colorante F₁ de fórmula:



ES 2 308 783 T3

18,5% en peso del colorante F₂ de fórmula

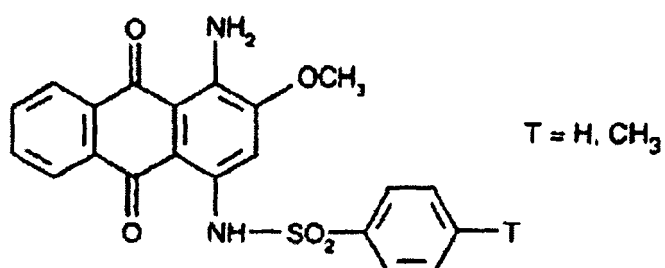
5



10

17,4% en peso del colorante F₃ de fórmula

15



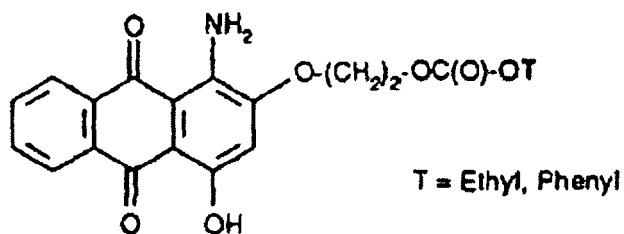
20

25

30

11,6% en peso del colorante F₄, de fórmula

35

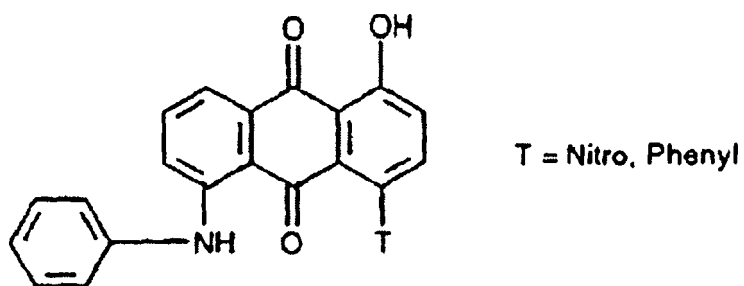


40

45

14,3% en peso del colorante F₅ de fórmula

50



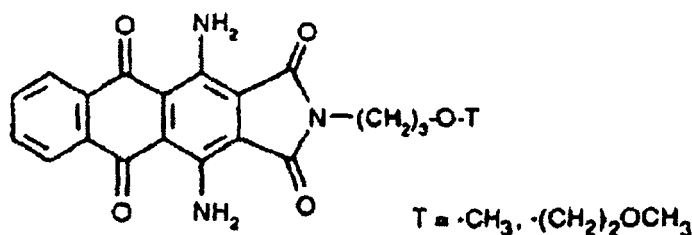
55

60

65

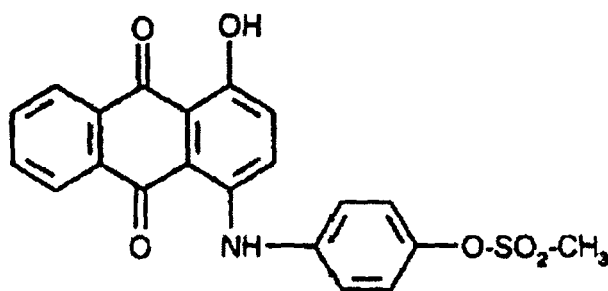
ES 2 308 783 T3

10,2% en peso de colorante F₆ de fórmula



y

9,5% en peso de colorante F₇ de fórmula



45

El baño de tintura se ajusta con ácido acético a un valor del pH de 5, se homogeneiza y se añade al tricot con una bomba de tintura a presión. Se empieza la tintura a 70°C, se calienta a continuación durante 10 minutos a 100°C y en el intervalo de otros 20 minutos, a 130°C. Después de un tiempo de tintura de 30 minutos a esta temperatura, se enfría a 50°C, se enjuaga el tejido teñido, en caliente y en frío, y se purifica reductoramente a 70°C con un baño que contiene 3 ml/litro de una solución de hidróxido de sodio al 30%, y 2 g/litro de ditionito de sodio. Después de enjuagar y secar, se obtiene un tricot de poliéster teñido de color gris-violeta, el cual presenta una muy buena solidez a la luz solar.

50

(iii) Cuando se opera como se ha descrito en (ii), pero se tiñe el tricot de poliéster con un baño de tintura que no contiene la formulación de estabilizadores obtenida según (i), se obtiene una tintura del género teñido, con una solidez a la luz solar claramente inferior.

55

(iv) Cuando se opera como se ha descrito en (ii), pero se tiñe con un baño de tintura que contiene 1,15% en peso referido al tricot de poliéster, de una mezcla de colorantes que contiene cada vez, 13% en peso de colorante F₁ y F₂, 38,1% en peso de colorante F₃, 25,4% en peso de colorante F₄, 4,4% en peso de colorante F₅, 3,2% en peso de colorante F₆, y 2,9% en peso de colorante F₇, se obtiene un tricot de poliéster teñido de color rojo vino, el cual presenta una muy buena solidez a la luz solar.

60

(v) Cuando se opera como se ha descrito en (iv), pero se tiñe el tricot de poliéster con un baño de tintura que no contiene una formulación de estabilizadores obtenida según (i), se obtiene una tintura con un solidez a la luz solar claramente inferior.

Ejemplo de estampación

65

Para la estampación de una textura de tricot de poliéster se prepara una pasta de estampación a partir de un espesante base, colorantes y una mezcla de estabilizantes.

ES 2 308 783 T3

El espesante base tiene la siguiente composición:

120 g de espesante de éteres de almidón

480 g de espesante de alginato de sodio

5 g de fosfato monosódico

5 g de un auxiliar de estampación

5 g de clorato de sodio

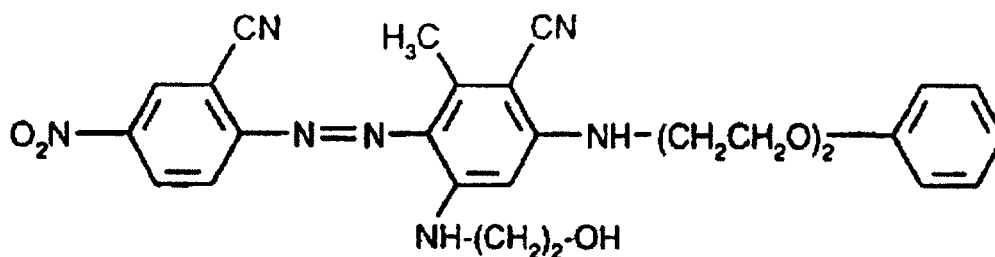
385 g de agua desionizada

1000 g de espesante base

La pasta de estampación tiene la siguiente composición:

3,6 g de colorante F₂ según el tipo de tintura

3,4 g de mezcla de colorantes conteniendo el colorante F₃ según el tipo de tintura y el colorante de fórmula



0,4 g de colorante F₇ según el tipo de tintura

1,6 g de colorante F₆ según el tipo de tintura

60 g de mezcla de estabilizadores según el ejemplo 3 como molienda al 20%

931 g de espesante base

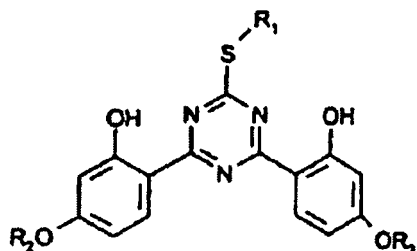
Con esta pasta de estampación se estampan piezas limpias de tricot de poliéster sobre una mesa de estampación. Las muestras se secan a continuación 10 minutos a 100°C y a continuación se vaporizan durante 8 minutos con vapor sobrecalentado a 180°C. Se enjuaga el tejido estampado, en caliente y en frío, y se lava reductoramente a 70°C en un baño que contiene 2 ml/litro de solución al 30% de hidróxido de sodio y 3 g/litro de ditionito de sodio. Después de enjuagar y secar, se obtiene un tricot de poliéster estampado en color rojo-beige, el cual tiene una muy buena solidez a la luz solar.

Cuando se opera como se ha descrito más arriba, pero se emplea una pasta de estampación que no contiene una formulación de estabilizadores, se obtienen tinturas con una solidez a la luz solar claramente inferior.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de estabilizadores que contiene esencial-mente los compuestos de las fórmulas:

5

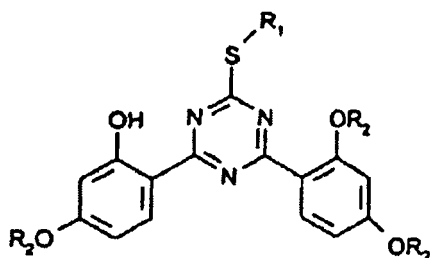


(1a),

10

15

20



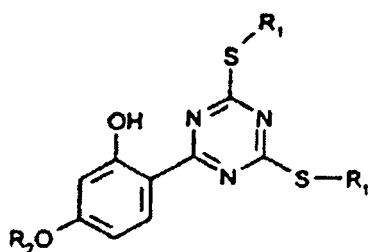
(1b)

25

30

y

35



(2a),

40

45

en donde

50

R₁ es alquilo de 1 a 18 átomos de carbono lineal o ramificado, cicloalquilo de 3 a 8 átomos de carbono, alqueno de 3 a 6 átomos de carbono, arilo eventualmente sustituido o aralquilo de 7 a 12 átomos de carbono,

55

R₂ significa alquilo de 1 a 12 átomos de carbono lineal o ramificado, eventualmente sustituido; alquilo de 4 a 28 átomos de carbono, lineal o ramificado, interrumpido mediante uno o varios átomos de N, S u O, el cual eventualmente está además sustituido; o un radical -CO-R₆ ó -SO₂-R₆ siendo R₆ alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, fenilo eventualmente sustituido con alquilo de 1 a 4 carbonos, o aralquilo de 7 a 12 átomos de carbono.

60

2. Mezcla de estabilizadores según la reivindicación 1, **caracterizada** porque R₁ significa alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, ciclohexilo sin sustituir o sustituido con grupos 1-3-metilo; alilo, isopropenilo, fenilo sin sustituir o sustituido con alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono o halógeno; bencilo o α -metilbencilo.

65

3. Mezcla de estabilizadores según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada** porque R₁ significa alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, ciclohexilo, alilo, fenilo o bencilo.

4. Mezcla de estabilizadores según la reivindicación 1, **caracterizada** porque R₁ significa alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, especialmente metilo.

ES 2 308 783 T3

5. Mezcla de estabilizadores según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque R_2 significa alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, o un alquilo de 4 a 28 átomos de carbono de cadena lineal o ramificada, el cual está interrumpido mediante uno o varios grupos -O-, y está substituido con hidroxilo o un radical -OR₆ en donde R₆ es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, o-, m- ó p-tolilo o bencilo, o representa benzoilo sin substituir o substituido con alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, o fenilsulfonilo.

6. Mezcla de estabilizadores según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque R_2 significa alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, un radical de fórmula $-(CH_2CHR_7-O)_n-H$, en donde R₇ significa metilo o en particular hidrógeno y n un número entero de 1 a 9, o benzoilo.

7. Mezcla de estabilizadores según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada** porque R_2 significa alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, un radical de fórmula $-(CH_2CHR_7-O)_n-H$, en donde R₇ significa metilo o en particular hidrógeno y n un número entero de 1 a 9, ó benzoilo.

8. Mezcla de estabilizadores según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada** porque R_2 significa alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.

9. Mezcla de estabilizadores según la reivindicación 1, la cual contiene de 50 a 95% en peso de compuestos de las fórmulas (1a) y (1b) y de 50 a 5% en peso del compuesto de fórmula (2a).

10. Mezcla de estabilizadores según la reivindicación 1, la cual contiene de 50 a 80% en peso de compuestos de las fórmulas (1a) y (1b) y de 50 a 20% en peso del compuesto de fórmula (2a), en donde R₁ significa alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, ciclohexilo, alilo, fenilo o bencilo, y R₂ significa alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, un radical de fórmula $-(CH_2-CHR_4-O)_n-H$, en donde R₄ significa metilo o en particular hidrógeno, y n significa un número entero de 1 a 9, o son benzoilo.

11. Procedimiento para la obtención de una mezcla de estabilizadores según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque:

(i) se condensa un haluro de cianuro, en solución orgánica-acuosa, con un exceso de un compuesto de fórmula

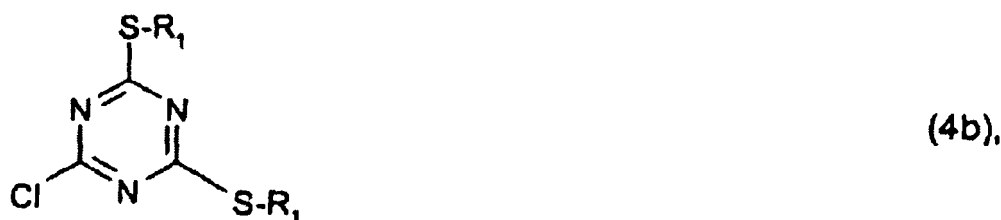


en donde X es hidrógeno o un catión y R₁ tiene el significado mencionado en la reivindicación 1, eventualmente en presencia de un receptor de haluro de hidrógeno, el cual debe estar presente en el caso de X = hidrógeno,

(ii) se hace reaccionar la mezcla que contiene los compuestos obtenidos según (i), de fórmulas

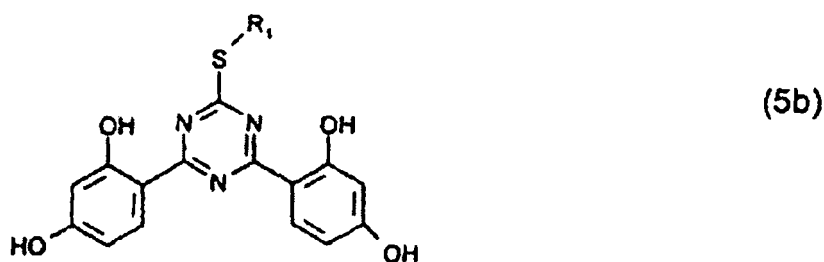
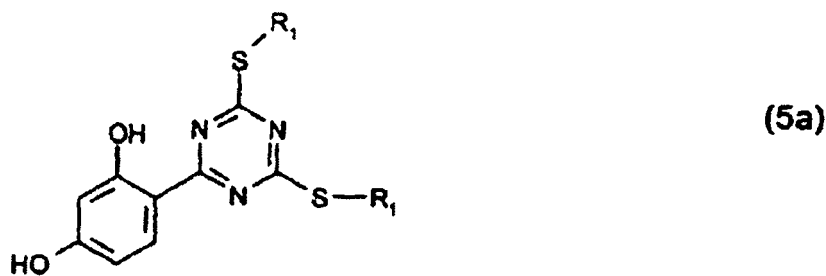


y



en presencia de un ácido Lewis con resorcina, y

(iii) se transforma la mezcla que contiene los compuestos obtenidos según (ii), de fórmulas



20

25

30 con un agente de alquilación o acilación que contiene el radical R_2 , en una mezcla de estabilizadores según la invención.

35 12. Procedimiento para la estabilización de materiales orgánicos contra la acción perjudicial de la luz, oxígeno y/o calor, **caracterizado** porque se añade una mezcla de estabilizadores que contiene cada uno, por lo menos un compuesto de las fórmulas (1a), (1b) y (2a) citadas en la reivindicación (1).

40 13. Empleo de mezclas de estabilizadores que contienen cada uno, por lo menos un compuesto de las fórmulas (1a), (1b) y (2a) indicadas en la reivindicación 1, para la estabilización de un material orgánico contra la acción perjudicial de la luz, oxígeno y/o calor.

45 14. Procedimiento para la estabilización fotoquímica y térmica de materiales textiles sin teñir, teñidos o estampados, **caracterizado** porque los materiales textiles se tratan con una mezcla de estabilizadores que contienen cada uno, por lo menos un compuesto de las fórmulas (1a), (1b) y (2a) indicadas en la reivindicación 1.

50 15. Procedimiento según la reivindicación 14, para la estabilización fotoquímica y térmica de materiales de fibras de poliéster sin teñir, teñidos o estampados.

55 16. Procedimiento para aumentar el factor de protección solar (UPF) de materiales de fibras textiles sin teñir, teñidos o estampados, **caracterizado** porque dichos materiales de fibras textiles se tratan con una mezcla de estabilizadores que contienen cada uno, por lo menos un compuesto de las fórmulas (1a), (1b) y (2a) indicadas en la reivindicación 1.

60 17. Empleo de mezclas de estabilizadores que contienen cada uno, por lo menos un compuesto de las fórmulas (1a), (1b) y (2a) mencionadas en la reivindicación 1, para la estabilización fotoquímica y térmica de materiales de fibras textiles sin teñir, teñidos o estampados.

65 18. Compuesto de fórmula

