



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 638**

51 Int. Cl.:
C08K 5/00 (2006.01)
C08L 23/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08866263 .0**
96 Fecha de presentación : **03.12.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2227502**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.09.2010**

54 Título: **Composiciones de polímeros estabilizadas.**

30 Prioridad: **02.01.2008 US 18575**
05.11.2008 US 291102

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.07.2011

73 Titular/es: **CHEMTURA CORPORATION**
199 Benson Road
Middlebury, Connecticut 06749, US

72 Inventor/es: **Hill, Jonathan, S.**

74 Agente: **Zea Checa, Bernabé**

ES 2 362 638 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

Composiciones poliméricas estabilizadas.

Campo de la técnica

[0001] Esta invención se refiere a composiciones poliméricas estabilizadas.

5 **Estado de la técnica anterior**

[0002] Se sabe bien que los compuestos fenólicos son eficaces para estabilizar las composiciones poliméricas frente a la degradación provocada por la exposición a calor, oxígeno y fuerzas de cizalla experimentadas durante el procesamiento en estado fundido. Sin embargo, también se sabe que el uso de estabilizadores fenólicos tiende a ir acompañado de decoloración de la composición polimérica y, de esta manera, la estabilización del polímero generalmente implica el uso de una combinación de aditivos diseñados para conseguir una combinación de estabilización y retención de color.

[0003] Por ejemplo, la Patente de Estados Unidos Nº 4.590.231 describe una composición de poliolefina estabilizada que contiene un antioxidante fenólico y un absorbedor de luz ultravioleta, que está estabilizada frente a la decoloración tras exposición a calentamiento, a los productos de combustión del gas natural o al almacenamiento durante periodos prolongados a temperatura ambiente, debido a la presencia de un derivado de hidroxilamina de la fórmula $T_1N(OH)T_2$ donde T_1 es alquilo de 1 a 36 átomos de carbono, cicloalquilo de 5 a 12 átomos de carbono, aralquilo de 7 a 9 átomos de carbono, o dicho aralquilo sustituido con alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o con uno o dos átomos de halógeno, T_2 es hidrógeno o, independientemente, tiene el mismo significado que T_1 ; y el contenido de carbono de T_1 y de T_2 juntos es de 6 a 36 átomos de carbono. Los antioxidantes fenólicos preferidos incluyen tetraquis (3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamato) de neopentanotetraílo, 1,3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamato de n-octadecilo, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)benzeno, 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)isocianurato, 2,6-di-terc-butil-p-cresol y 2,2'-etiliden-bis(4,6-di-terc-butilfenol).

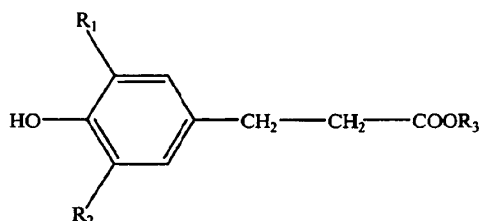
[0004] Una composición de poliolefina estabilizada similar, que contiene un antioxidante fenólico combinado con una N,N-dialquilhidroxilamina de cadena larga se describe en la Patente de Estados Unidos Nº 4.876.300. Los antioxidantes fenólicos preferidos incluyen 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamato de n-octadecilo, tetraquis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamato) de neopentanotetraílo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato de dinooctadecilo, 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil) isocianurato, bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamato) de tiodietileno, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)benzeno, bis(3-metil-5-terc-butil-4-hidroxihidrocinamato) de 3,6-dioxaoctametileno, 2,6-di-terc-butil-p-cresol, 2,2'-etiliden-bis(4,6-di-terc-butilfenol), 1,3,5-tris(2,6-dimetil-4-terc-butil-3-hidroxibencil)isocianurato, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)butano, 1,3,5-tris[2-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamoiloxi)-etil]isocianurato, 3,5-di-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)mesitol, bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamato) de hexametileno, 1-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-3,5-di(octiltio)-s-triazina, N,N'-hexametilen-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamamida), bis(O-etil 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato) de calcio, bis[3,3-di(3-terc-butil-4-hidroxifenil)butirato] de etileno, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilmercaptoacetato de octilo, bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamoil) hidrazida, y N,N'-bis[2(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamoiloxi)-etil]oxamida y bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamato) de 3,6-dioxaoctametileno.

[0005] La Patente de Estados Unidos Nº 5.844.029 describe un método para mejorar el índice de amarilleo y la estabilidad en estado fundido de una resina termoplástica, mezclando con la misma un óxido de amina de hidrocarburo saturado y un segundo estabilizador. El óxido de amina tiene la fórmula $R^1R^2R^3N \rightarrow O$, en la que R^1 , R^2 y R^3 se seleccionan, independientemente, entre alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, cicloalquilo, alquilcicloalquilo y cicloalquilalquilo, y cada uno tiene de 1 a 36 átomos de carbono por grupo, con la condición de que si uno de R^1 , R^2 y R^3 es un grupo alquilo que tiene de 6 a 36 átomos de carbono por grupo, entonces los otros dos de R^1 , R^2 y R^3 no pueden ser ambos grupos alquilo que tengan de 1 a 5 átomos de carbono por grupo. El segundo estabilizador se selecciona entre antioxidantes fenólicos, estabilizadores luminosos de amina con impedimentos, absorbedores de luz ultravioleta, compuestos de fósforo orgánicos, sales de metal alcalino de ácidos grasos y tiosinérgicos.

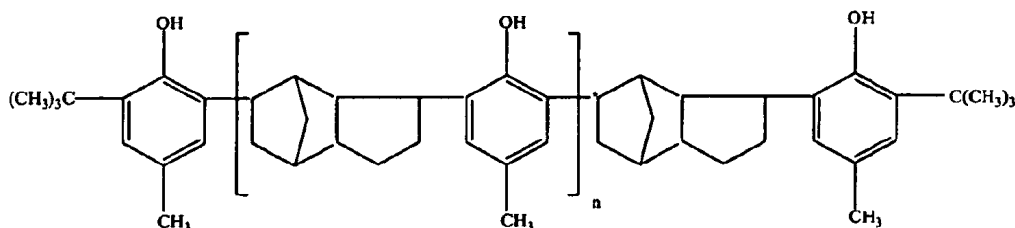
[0006] La Patente de Estados Unidos Nº 5.922.794 describe una composición de resina termoplástica estabilizada que incluye una cantidad de estabilización de (a) un estabilizador seleccionado entre el grupo que consiste en antioxidantes fenólicos, 3-arilbenzofuranonas, los estabilizadores de amina con impedimentos, los absorbedores de luz ultravioleta, los compuestos de fósforo orgánicos, las sales de metal alcalino de ácidos grasos, las hidroxilaminas y los tiosinérgicos, y (b) una cantidad de estabilización de un óxido de amina terciaria, seleccionado entre el grupo que consiste en óxido de dioctil metil amina, óxido de trioctil amina, óxido de didecil metil amina, óxido de tridecil amina, óxido de di(coco alquil) metil amina, óxido de tri(coco alquil) amina, óxido de di(sebo alquil) metil amina, óxido de tri(sebo alquil) amina, óxido de tri(C_{20} - C_{22}) amina, óxido de di alquil (C_{20} - C_{22}) metil amina y mezclas de los mismos. Los antioxidantes fenólicos preferidos incluyen 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamato de n-octadecilo, tetraquis(3,5-di-terc-

5 butil-4-hidroxihidrocinamato) de neopentanotetraílo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato de di-n-octadecilo, 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil) isocianurato, bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamato) de tiodietileno, 1,3,5-metil-2,4,6-tris(3,5-diterc-butil-4-hidroxibencil)benzeno, bis(3-metil-5-terc-butil-4-hidroxihidrocinamato) de 3,6-dioxaoctametileno, 2,6-di-terc-butil-p-cresol, 2,2'-etiliden-bis(4,6-di-terc-butilfenol), 1,3,5-tris(2,6-dimetil-4-terc-butil-3-hidroxibencil) isocianurato, 1,1,3-tris (2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)butano, 1,3,5-tris[2-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamoiloxi)-etil]-isocianurato, 3,5-di-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-mesitol, bis(3,5-diterc-butil-4-hidroxihidrocinamato) de hexametileno, 1-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-3,5-di(octiltio)-s-triazina, N,N'-hexametilen-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamamida), bis(etil 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato) de calcio, bis[3,3-di(3-terc-butil-4-hidroxifenil)butirato] de etileno, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilmercaptoacetato de octilo, bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamoil)hidrazida, y N,N'-bis[2-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamoiloxi)etil]oxamida.

[0007] La Solicitud de Patente Publicada de Estados Unidos Nº 2006/0089437 describe una mezcla de estabilización líquida para polímeros o copolímeros orgánicos, que comprende: (a) un compuesto líquido seleccionado entre el grupo que consiste en ésteres o mezclas de ésteres de fenoles estéricamente impedidos, que tienen la fórmula



15 en la que R₁ y R₂, que son iguales o diferentes, son un grupo alquilo C₁-C₁₈ lineal o ramificado, y R₃ es un grupo alquilo C₈-C₁₈ lineal o ramificado, y (b) un compuesto sólido seleccionado entre el grupo que consiste en fenoles estéricamente impedidos, que tiene la fórmula:



20 en la que n es un número entero que varía de 0 a 10 y en la que la mezcla es permanentemente líquida, tanto a temperatura ambiente como a temperaturas tan bajas como -30 °C. La mezcla de estabilización líquida puede incluir también una amplia variedad de co-estabilizadores, tales como fosfitos; tales como tris(2,4-di-t-butilfenil) fosfito; hidroxilaminas, tales como N,N-dihexadecilhidroxilamina y N,N-dioctadecilhidroxilamina; y nitronas, tales como N-tetradecil- α -tridecil-nitrona, N-hexadecil- α -pentadecil-nitrona, y N-octadecil- α -heptadecil-nitrona.

25 **[0008]** El fenol sólido estéricamente impedido descrito en la Solicitud de Patente Publicada de Estados Unidos Nº 2006/0089437 es el producto de reacción de p-cresol, dicitlopentadieno e isobutileno, y está disponible en el mercado con el nombre comercial Lowinox® CPL. Lowinox® CPL se conoce como un antioxidante polimérico con bajas propiedades decolorantes. Sin embargo, de acuerdo con la presente invención, se ha encontrado ahora que combinar Lowinox® CPL con un óxido de amina terciaria puede producir una composición de estabilización de polímero con una combinación inesperada y altamente ventajosa de retención de color y propiedades antioxidantes.

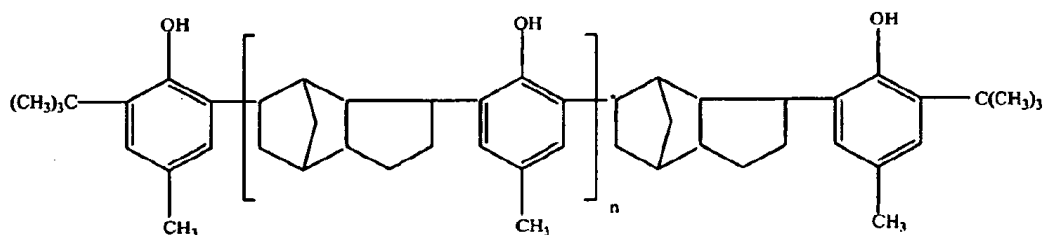
30 **Explicación de la invención**

[0009] En un aspecto, la invención consiste en una composición para estabilizar polímeros orgánicos que comprende:

(a) un fenol estéricamente impedido, producido haciendo reaccionar p-cresol y dicitlopentadieno, para producir un precursor y alquilar el precursor con isobutileno; y

35 (b) un óxido de amina terciaria. En un aspecto adicional, la invención consiste en una composición para estabilizar polímeros orgánicos, que comprende una mezcla de:

(a) un fenol estéricamente impedido, que tiene la fórmula:

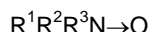


en la que n es un número entero que varía de 0 a 10; y

(b) un óxido de amina terciaria.

[0010] Convenientemente, el óxido de amina terciaria tiene la siguiente fórmula:

5



en la que R^1 , R^2 y R^3 se seleccionan, independientemente, entre alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, hidroxialquilo (especialmente 2-hidroxialquilo), cicloalquilo, alquilocicloalquilo y cicloalquilalquilo, y cada uno tiene de 1 a 36 átomos de carbono por grupo. En una realización, R^1 es un grupo metilo y R^2 y R^3 pueden ser iguales o diferentes, y cada uno es un grupo alquilo que tiene de 14 a 24 átomos de carbono.

10 **[0011]** Convenientemente, el óxido de amina terciaria está presente en una cantidad entre aproximadamente un 5 y aproximadamente un 80% en peso de la composición.

[0012] En un aspecto adicional más, la invención consiste en una composición polimérica estabilizada, que comprende:

(a) al menos un polímero o copolímero orgánico;

15

(b) un fenol estéricamente impedido, producido haciendo reaccionar p-cresol y dicitlopentadieno, para producir un precursor, y alquilar el precursor con isobutileno; y

(c) un óxido de amina terciaria.

[0013] Convenientemente, la combinación de componentes (a) y (b) está presente en una cantidad entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 0,5% en peso de la composición polimérica global.

20 **[0014]** En un aspecto adicional más, la invención consiste en una composición sólida para estabilizar polímeros orgánicos, que comprende:

(a) un fenol estéricamente impedido, producido haciendo reaccionar p-cresol y dicitlopentadieno para producir un precursor y alquilar el precursor con isobutileno; y

(b) un óxido de amina terciaria y, adicionalmente, al menos uno de una alquilhidroxilamina y una nitrona.

25

Breve Descripción de los Dibujos

[0015] La Figura 1 es un gráfico que representa el índice del flujo de fusión frente a la concentración de Genox EP en las formulaciones de polipropileno estabilizadas y extruidas del Ejemplo 1.

[0016] La Figura 2 es un gráfico que representa el índice del flujo de fusión frente a la concentración de Lowinox CPL en las formulaciones de polipropileno estabilizadas y extruidas del Ejemplo 1.

30 **[0017]** La Figura 3 es un gráfico del índice de amarilleamiento frente a la concentración de Genox EP en las formulaciones de polipropileno estabilizadas y extruidas del Ejemplo 1.

[0018] La Figura 4 es un gráfico que representa el índice de amarilleamiento frente a la concentración de Lowinox CPL en las formulaciones de polipropileno estabilizadas y extruidas del Ejemplo 1.

35 **[0019]** La Figura 5 es un gráfico que representa el índice del flujo de fusión a 190 °C y 21,5 kg frente a la concentración de Lowinox CPL en las formulaciones de polietileno de alta densidad estabilizadas y extruidas del Ejemplo 2.

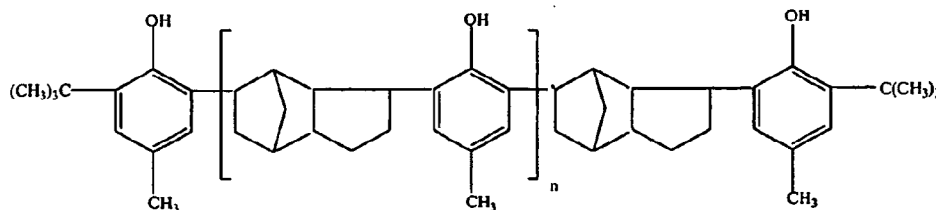
[0020] La Figura 6 es un gráfico que representa el índice del flujo de fusión a 190 °C y 10 kg frente a la concentración de Lowinox CPL en las formulaciones de polietileno de alta densidad estabilizadas y extruidas del Ejemplo 2.

[0021] La Figura 7 es un gráfico que representa el índice de amarilleamiento frente a la concentración de Lowinox CPL en las formulaciones de polietileno de alta densidad estabilizadas y extruidas del Ejemplo 2.

5 **Descripción Detallada de la invención**

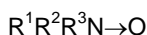
[0022] Se describe en la presente memoria una composición de estabilización para polímeros orgánicos en la que la composición comprende una combinación sinérgica de (a) un fenol estéricamente impedido, producido por alquilación del producto de reacción de p-cresol y dicitlopentadieno con isobutileno y (b) un óxido de amina terciaria. En otra realización, la presente invención se refiere a una composición de estabilización sólida para polímeros orgánicos, en la que la composición comprende una combinación sinérgica de (a) un fenol estéricamente impedido, producido por alquilación del producto de reacción de p-cresol y dicitlopentadieno con isobutileno y (b) al menos uno de un óxido de amina terciaria, una alquilhidroxilamina y una nitrona. Cuando se añade a un polímero orgánico, tal como polipropileno, las presentes composiciones proporcionan al polímero propiedades antioxidantes efectivas, con una decoloración mínima del polímero.

[0023] El fenol estéricamente impedido empleado en la presente composición es un producto comercial, comercializado con el nombre comercial Lowinox® de Chemtura Corporation, aunque puede prepararse mediante la reacción de p-cresol con dicitlopentadieno, y la alquilación posterior con isobutileno, en presencia de catalizadores ácidos, tales como por ejemplo, trifluoruro de boro, ácido metanosulfónico, ácido p-tolueno-sulfónico, etc., como se describe, por ejemplo, en la patente GB 1.068.995. Generalmente, el material puede caracterizarse mediante la fórmula (I):



[0024] El fenol estéricamente impedido descrito anteriormente está presente típicamente en la composición de estabilización en una cantidad entre aproximadamente el 20% en peso y aproximadamente el 95% en peso, especialmente entre aproximadamente el 50% en peso y aproximadamente el 90% en peso de la composición de estabilización.

[0025] El óxido de amina terciaria empleado en la presente composición de estabilización es típicamente un óxido de trialquil amina saturado, como se presenta mediante la fórmula general (II):



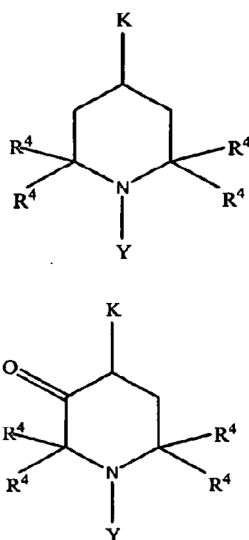
en la que R^1 , R^2 y R^3 se seleccionan, independientemente, entre alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, hidroxialquilo (especialmente 2-hidroxialquilo), cicloalquilo, alquilcicloalquilo y cicloalquilalquilo, y cada uno tiene de 1 a 36 átomos de carbono por grupo. En una realización, R^1 es un grupo metilo y R^2 y R^3 pueden ser iguales o diferentes, y cada uno es un grupo alquilo que tiene de 14 a 24 átomos de carbono. Convenientemente, uno o más de los grupos R^1 , R^2 y R^3 contiene al menos un resto -O-, -S-, -SO-, -CO₂-, -CO- o -CON-.

[0026] Los óxidos de amina y procedimientos para prepararlos se exponen en Richard J. Nadolsky Amine Oxides Enciclopedia of Chemical Technology, Vol. 2, páginas 259-271, John Wiley & Sons, Inc. (1978), que se incorpora en este documento por referencia.

[0027] El óxido de amina terciaria empleado en la presente memoria puede incluir también poli(óxido de amina). Por poli(óxido de amina) se entienden óxidos de amina terciaria que contienen al menos dos óxidos de amina terciaria por molécula. Los poli(óxidos de amina) ilustrativos (denominados también "poli(óxidos de amina terciaria)") incluyen los análogos de óxido de amina terciaria de diaminas alifáticas y alicíclicas tales como, por ejemplo, 1,4-diaminobutano; 1,6-diaminohexano; 1,10-diaminododecano; y 1,4-diaminociclohexano, y diaminas basadas en aromáticos tales como, por ejemplo, diamino antraquinonas y diaminoanisoles. Se incluyen también óxidos de amina terciaria derivados de oligómeros y polímeros de las diaminas mencionadas anteriormente. Los óxidos de aminas útiles incluyen también óxidos de amina fijados a polímeros, por ejemplo poliolefinas, poliacrilatos, poliésteres, poliamidas, poliestirenos y

similares. Cuando el óxido de amina se fija a un polímero, el número medio de óxidos de amina por polímero puede variar ampliamente, puesto que no es necesario que todas las cadenas del polímero contentan un óxido de amina. Generalmente, un número útil de restos óxido de amina en la resina termoplástica global está entre aproximadamente 0,001 por ciento en peso y aproximadamente 5 por ciento en peso, basado en el peso de toda la composición termoplástica. Todos los óxidos de amina mencionados anteriormente pueden contener, opcionalmente, al menos un resto -O-, -S-, -SO-, -CO₂-, -CO- o -CON-. En una realización preferida, cada óxido de amina terciaria del óxido de amina terciaria polimérico contiene un resto C₁.

[0028] En una realización adicional, el óxido de amina terciaria puede fijarse a una molécula que contiene una amina con impedimentos. Las aminas con impedimentos se conocen en la técnica y el óxido de amina usado en la presente memoria puede fijarse a la amina con impedimentos de cualquier manera y posición estructural de la amina con impedimentos. Las aminas con impedimentos útiles incluyen aquellas de las fórmulas generales:



en las que K es una cadena de carbono que contiene el óxido de amina (u óxidos de amina), Y es un resto alquilo C₁₋₃₀, un resto -C(O)R, en el que R es un grupo alquilo C₁₋₃₀ o un resto -OR, en el que R es un grupo alquilo C₁₋₃₀ y cada R⁴ es independientemente un grupo alquilo C₁₋₃₀, preferentemente un grupo metilo. Se incluyen también óxidos de amina que contienen más de una amina con impedimentos y más de un óxido de amina saturado por molécula. La amina con impedimentos puede fijarse a un poli(óxido de amina terciaria) o fijarse a un sustrato polimérico, como se ha analizado anteriormente.

[0029] También son útiles en la presente composición de estabilización los productos de reacción térmicos de óxidos de amina terciaria. A temperaturas elevadas, por ejemplo tales como aquellas útiles para preparar las composiciones termoplásticas, se cree que los óxidos de amina experimentan diversas reacciones. Se cree que algunas de estas reacciones dan como resultado la formación de diversos productos de reacción térmica, por ejemplo hidroxil aminas y especies olefínicas. Aunque el mecanismo para la estabilización de diversas resinas con los óxidos de aminas terciaria es actualmente desconocido, se cree que diversos intermedios reactivos a lo largo de las trayectorias de reacción pueden desempeñar un papel a la hora de efectuar la estabilización.

[0030] Se prefieren los productos de reacción de óxido de amina que contienen al menos un resto de carbono de cadena larga para aumentar la solubilidad de los productos de reacción, incluyendo los productos de reacción de tipo hidroxilamina, con la resina termoplástica. Cuando solo un único sustituyente alquilo (es decir, solo uno de R¹, R² y R³) en el óxido de amina terciaria es un resto C₆ a C₃₆, y los otros dos sustituyentes alquilo son restos C₁₋₅, se cree que algunos de los productos de reacción de tipo hidroxilamina contienen solo sustituyentes de cadena corta (es decir, restos C₁₋₅). Se cree que esto es un resultado de que algunos de los restos de cadena larga se eliminan del óxido de amina como un subproducto olefínico. Para asegurar que se retiene al menos una cadena larga en los productos de reacción térmica de tipo hidroxilamina, cualquiera de los tres sustituyentes debería ser, preferentemente, de cadena larga o una cadena puede ser metilo y los otros dos sustituyentes ser de cadena larga (por ejemplo restos C₆ a C₃₆). Cuando un sustituyente es un resto metilo y los otros dos sustituyentes son restos de cadena larga (incluyendo restos poliméricos como se ha descrito previamente), el producto de reacción térmica resultante será asimétrico y contendrá un resto metilo y un resto de cadena larga. Por resto de carbono de cadena larga se entiende de C₆ a C₃₆, tal como de C₈ a C₂₆, por ejemplo de C₁₀ a C₂₂. En el resto de cadena larga se incluyen también los restos de óxidos de amina poliméricos mencionados anteriormente. El resto de carbono de cadena larga puede contener también, opcionalmente,

al menos uno de los restos -O-, -S-, -SO-, -CO₂-, -CO- o -CON- mencionados anteriormente, descritos para R¹, R² y R³.

5 **[0031]** Los óxidos de amina terciaria adecuados para su uso en la presente composición incluyen óxido de dioctil metil amina, óxido de trioctil amina, óxido de didecil metil amina, óxido de tridecil amina, óxido de di(coco alquil) metil amina, óxido de tri(coco alquil) amina, óxido de di(sebo alquil) metil amina, óxido de tri(sebo alquil) amina, óxido de tri(alquil C₁₄-C₂₄) amina, óxido de alquil C₁₀-C₂₄ dimetil amina, óxido de alquil C₁₀-C₂₄ bis (hidroxietil) amina, óxido de di(alquil C₁₄-C₂₄) metil amina, óxido de tri(alquil C₂₀-C₂₂) amina y óxido de di(alquil C₂₀-C₂₂) metil amina. Un ejemplo de un óxido de amina terciaria disponible en el mercado adecuado para uso en la presente composición es Genox EP, suministrado por Chemtura Corporation.

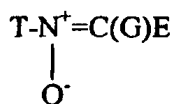
10 **[0032]** El óxido de amina terciaria típicamente está presente en la composición de estabilización en una cantidad entre aproximadamente un 5% en peso y aproximadamente un 80% en peso, especialmente entre aproximadamente un 10% en peso y aproximadamente un 50% en peso, por peso de la composición de estabilización.

15 **[0033]** Cuando la composición de estabilización contiene una alquilhidroxilamina, la alquilhidroxilamina convenientemente tiene la fórmula T₁N(OH)T₂, en la que T₁ es alquilo de 1 a 36 átomos de carbono, cicloalquilo de 5 a 12 átomos de carbono, aralquilo de 7 a 9 átomos de carbono o dicho aralquilo sustituido con alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o con uno o dos átomos de halógeno, T₂ es hidrógeno o, independientemente, tiene el mismo significado que T₁; y el contenido de carbono de T₁ y T₂ juntos es de 6 a 36 átomos de carbono. Los ejemplos de alquilhidroxilaminas adecuadas incluyen N,N-di-terc-butilhidroxilamina, N,N-di-n-octilhidroxilamina, N-ciclohexilhidroxilamina, N-ciclododecilhidroxilamina, N,N-diciclohexilhidroxilamina o N,N-dibencilhidroxilamina o una mezcla de las mismas.

20 **[0034]** En una realización preferida, la alquilhidroxilamina es una N,N-dialquilhidroxilamina de cadena larga de fórmula T₁T₂N(OH), en la que T₁ y T₂ son, independientemente, alquilo de 12 a 18 átomos de carbono. Convenientemente, T₁ y T₂ son, independientemente, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, heptadecilo u octadecilo. Más preferentemente, T₁ y T₂ son la mezcla de alquilo encontrada en sebo amina hidrogenada.

25 **[0035]** Cuando la composición de estabilización contiene una alquilhidroxilamina, la alquilhidroxilamina está típicamente presente en la composición de estabilización en una cantidad entre aproximadamente un 5% en peso y aproximadamente un 80% en peso, preferentemente entre aproximadamente 10% en peso y aproximadamente 50% en peso, por peso de la composición de estabilización.

[0036] Cuando la composición de estabilización contiene una nitrona, la nitrona es convenientemente una N-alquil-alfa-alquil nitrona de cadena larga de la fórmula:



30 en la que T es un alquilo de cadena lineal o ramificada de 8 a 18 átomos de carbono, G es hidrógeno, metilo o etilo, E es una cadena de alquilo lineal o ramificada de 5 a 17 átomos de carbono y la suma de los átomos de carbono en G más E es igual a 7 a 17. Preferentemente T es n-octilo, n-decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, heptadecilo u octadecilo y, más preferentemente, es el alquilo mixto encontrado en la sebo amina hidrogenada. Preferentemente, G es hidrógeno o metilo, especialmente hidrógeno. Preferentemente, E es n-heptilo, n-nonilo, undecilo, tridecilo, pentadecilo, hexadecilo o heptadecilo. Más preferentemente, E es el alquilo mixto encontrado en sebo amina hidrogenada con un átomo de carbono menos por grupo alquilo.

40 **[0037]** Cuando la composición de estabilización contiene una nitrona, la nitrona típicamente está presente en la composición de estabilización en una cantidad entre aproximadamente un 5% en peso y aproximadamente un 80% en peso, preferentemente entre aproximadamente 10% y aproximadamente 50% en peso, por peso de la composición de estabilización.

45 **[0038]** Además del fenol estéricamente impedido de fórmula I y el óxido de amina terciaria, hidroxilamina y/o nitrona, la presente composición de estabilización puede incluir uno o más compuestos de estabilización adicionales, tales como otros antioxidantes fenólicos, estabilizadores de amina con impedimentos, absorbedores de luz ultravioleta, compuestos de fósforo orgánicos, sales de metal alcalino de ácidos grasos y tiosinérgicos. Los ejemplos de dichos compuestos de estabilización adicionales se describen en detalle en la Patente de Estados Unidos N° 5.922.794 y en la Solicitud de Patente Publicada de Estados Unidos N° 2006/0089437, cuyos contenidos completos se incorporan en la presente memoria por referencia.

[0039] Los compuestos de estabilización adicionales particularmente preferidos son antioxidantes fenólicos seleccionados entre el grupo que consiste en 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnato de n-octadecilo, tetraquis(3,5-di-

5 terc-butil-4-hidroxihidrocinaurato) de neopentanotetraílo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato de di-n-octadecilo, 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-isocianurato, bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaurato) de tiodietileno, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-diterc-butil-4-hidroxibencil)benceno, bis(3-metil-5-terc-butil-4-hidroxihidrocinaurato) de 3,6-dioxaoctametileno, 2,6-di-terc-butil-p-cresol, 2,2'-etiliden-bis(4,6-di-terc-butilfenol), 1,3,5-tris(2,6-dimetil-4-terc-butil-3-hidroxibencil) isocianurato, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)butano, 1,3,5-tris[2-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaurato)etil]isocianurato, 3,5-di-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)mesitol, bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaurato) de hexametileno, 1-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-3,5-di(octiltio)-s-triazina, N,N'-hexametileno-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaurato), bis(etil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato) de calcio, bis[3,3-di(3-terc-butil-4-hidroxifenil)butirato] de etileno, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilmercaptoacetato de octilo, bis(3,5-diterc-butil-4-hidroxihidrocinaurato)hidrazida, y N,N'-bis-[2-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaurato)etil]-oxamida.

15 **[0040]** La composición de estabilización descrita en la presente memoria puede usarse para estabilizar cualquier polímero orgánico termoplástico conocido en la técnica, tal como poliésteres, poliuretanos, polialquilentereftalatos, policetonas, polisulfonas, poliimididas, polifenilén éteres, polímeros estirénicos, policarbonatos, polímeros acrílicos, poliamidas, poliacetatos, polímeros que contienen haluro y homopolímeros y copolímeros de poliolefina. Pueden usarse también mezclas de diferentes polímeros, tales como mezclas de polifenilén éter/resina estirénica, cloruro de polivinilo/ABS u otros polímeros modificadores de impacto, tales como metacrilonitrilo y alfa-metilestireno que contiene ABS, y poliéster/ABS o policarbonato/ABS y poliéster más algún otro modificador de impacto. Dichos polímeros están disponibles en el mercado o pueden prepararse por medios bien conocidos en la técnica. Sin embargo, las presentes composiciones de estabilización son particularmente útiles con polímeros termoplásticos, tales como poliolefinas, policarbonatos, poliésteres, polifenilén éteres y polímeros estirénicos, debido a las temperaturas extremas a las que los polímeros termoplásticos se procesan y/o usan a menudo.

[0041] La invención se describirá ahora más particularmente con referencia a los siguientes Ejemplos.

Ejemplo 1

25 **[0042]** Se realizó una serie de ensayos para establecer la capacidad de las diversas combinaciones antioxidantes para estabilizar la resina de polipropileno Moplen HF550N, suministrada por Basell Polyolefins. Moplen HF500N es un homopolímero en forma de copos, adecuado para aplicaciones de extrusión, y tiene las propiedades resumidas en la Tabla 1.

Tabla 1

Propiedad	Valor
Módulo de Tracción	1700 MPa
Caudal másico de fusión	12 g/10 min (230 °C/2,16 kg)
Caudal volumétrico de fusión	16 cm ³ /10 min (230 °C/2,16 kg)

30 **[0043]** Los antioxidantes empleados en el ensayo fueron:

- Anox 20 tetraquismetilen(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaurato) metano
- Alkanox 240 (tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfato)
- Genox EP
- Lowinox CPL

35 **[0044]** En cada ensayo, una muestra de la resina de polipropileno se mezcló con estearato de calcio (un aceptor de ácido) y con uno o más de los antioxidantes anteriores en una Mezcladora de Alta Velocidad Stephan durante 2 minutos a 3000 rpm. La formulación resultante se pasó después 5 veces por aire a través de una extrusora Brabender PLE 2000 del N° 3 que funcionaba a una velocidad de tornillo de 60 rpm, y siendo el perfil de temperatura 200-225-250-275 °C. Las muestras de cada formulación se tomaron después de la primera, tercera y quinta pasadas a través de la extrusora, y se sometieron a un ensayo del índice del flujo de fusión (MFI) e índice de color (amarilleamiento). El ensayo de MFI se realizó usando un Ceast Automatic del N° 2 de acuerdo con ISO 1133, a una temperatura de 230 °C y una carga de 2,16

kg, mientras que el ensayo de índice de color se realizó usando un espectrómetro Macbeth Color-Eye 3000, de acuerdo con ASTM-E-313. Los resultados de los ensayos se resumen en las Tablas 2 a 4 y en las Figuras 1 a 4.

Tabla 2 - Formulaciones

	REF	A	B	C	D	E	F	G
PP, HF-500N	99,85	99,85	99,85	99,85	99,9375	99,85	99,85	99,85
Estearato de Ca	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Anox 20	0,05							
Alkanox 240	0,05							
Lowinox CPL		0	0,02	0,04	0,05	0,06	0,08	0,1
Genox EP		0,1	0,08	0,06	0,05	0,04	0,02	0
	REF	A	B	C	D	E	F	G
PP, HF-500N Basell	1298,05	1298,05	1298,05	1298,05	1299,188	1298,05	1298,05	1298,05
Estearato de Ca	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65
Anox 20	0,65							
Alkanox 240	0,65							
Lowinox CPL		0	0,26	0,52	0,65	0,78	1,04	1,3
Genox EP		1,3	1,04	0,78	0,65	0,52	0,26	0
Total	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300

Tabla 2 - Resultados de MFI

MFI 2,16 kg	Proporción de Lowinox CPL a Genox EP						
	1:0 (G)	4:1 (F)	3:2 (E)	1:1 (D)	2:3 (C)	1:4 (B)	0:1 (A)
Pasada 1	13,17	12,72	12,30	13,02	12,72	12,33	12,66
Pasada 3	14,76	14,97	14,03	14,72	15,38	14,20	14,49
Pasada 5	16,29	16,30	16,94	16,36	16,34	16,80	16,16

Tabla 3 - Resultados del Índice de Color

YI	Proporción de Lowinox CPL a Genox EP						
	1:0 (G)	4:1 (F)	3:2 (E)	1:1 (D)	2:3 (C)	1:4 (B)	0:1 (A)
Pasada 1	8,476	0,757	0,083	0,052	-0,046	-0,363	-1,063
Pasada 3	16,843	3,471	2,378	1,814	1,147	1,038	0,134
Pasada 5	21,554	7,851	4,591	3,394	3,010	2,286	1,001

[0045] Los resultados muestran que la mezcla de Lowinox CPL y Genox EP proporciona una gran mejora en el YI, en comparación con el uso de Lowinox CPL solo, sin ningún impacto negativo sobre el MFI. Este defecto se ve incluso con una pequeña cantidad de Genox EP en la mezcla, tal como con la formulación F.

Ejemplo 2

5 **[0046]** Se realizó una serie de ensayos para establecer la capacidad de las diversas mezclas de antioxidante para estabilizar el catalizador de Cr de alta densidad basado en resina de polietileno, suministrado por Borealis como BL2571-N, y que tiene las propiedades resumidas en la Tabla 4.

Tabla 4

Propiedad	Valor
Densidad	1700 MPa
Caudal másico de fusión (MFR)	29,378 g/10 min (190 °C, 21,5 kg)
Caudal másico de fusión (MFR)	5,815 g/10 min (190 °C/10 kg)

10 **[0047]** En cada ensayo, se mezclaron 99,85 partes en peso de resina de polietileno con 0,05 partes en peso de estearato de cinc (un aceptor de ácido) y con 0,1 partes en peso de una de las mezclas de Lowinox CPL y Genox EP mostradas en la Tabla 5. La mezcla se realizó en una Mezcladora de Alta Velocidad Stephan durante 2 minutos a 3000 rpm. La formulación resultante se pasó después 5 veces por aire a través de una extrusora Brabender PLE 2000 del N° 3, que funcionaba a una velocidad de tornillo de 60 rpm y siendo el perfil de temperatura 200-225-250-275 °C. Se tomaron muestras de cada formulación después de la primera, tercera y quinta pasadas a través de la extrusora, y se sometieron a un ensayo del índice del flujo de fusión (MFI) y del índice de color (amarilleamiento). El ensayo de MFI se realizó usando un Ceast Automatic del N° 2, de acuerdo con ISO 1133 a una temperatura de 230 °C y una carga de 2,16 kg, mientras que el ensayo del índice de color se realizó usando un espectrómetro Macbeth Color-Eye 3000 de acuerdo con ASTM-E-313. Los resultados de los ensayos se resumen en la Tabla 5 y las Figuras 5 a 7, a partir de las cuales se observará que se obtuvo una reducción significativa del amarilleamiento (YI) en el intervalo completo de formulaciones de Lowinox CPL:Genox EP de 20:80 a 80:20, en comparación con la formulación que contenía 1000 ppm de Lowinox CPL. El rendimiento de MFI óptimo se observó a una proporción Lowinox CPL:Genox EP de 60:40.

15

20

Tabla 5

Lowinox CPL (ppm)	Genox EP (ppm)	MFI 190°C 10 kg (g/min) Pasada 1	MFI 190°C 10 kg (g/min) Pasada 5	MFI 190°C 21,6 kg (g/min) Pasada 1	MFI 190°C 21,6 kg (g/min) Pasada 5	YI Pasada 1	YI Pasada 5
0	1000	5,8	4,7	30	26,8	-3	-1,4
200	800	6,1	5,5	29,8	28,2	-1,4	5,8
400	600	5,5	5,5	28,2	28,2	-1	8,4
600	400	5,8	5,7	29	29,2	-0,2	9,8
800	200	5,4	5,4	27,4	27	-0,2	10,2
1000	0	5,5	4,8	27	25,2	6,4	15,4

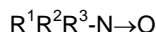
25 **[0048]** Aunque la presente invención se ha descrito e ilustrado por referencia a realizaciones particulares, los expertos en la materia apreciarán que la invención conduce por sí misma a variaciones no ilustradas necesariamente en la presente memoria. Por esta razón, entonces, debería hacerse referencia únicamente a las reivindicaciones adjuntas para el fin de determinar el verdadero alcance de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Una composición para estabilizar polímeros orgánicos que comprende:
- (a) un fenol estéricamente impedido producido haciendo reaccionar p-cresol y dicitopentadieno para producir un precursor, y alquilar el precursor con isobutileno, y
 - (b) un óxido de amina terciaria.

2. Una composición para estabilizar polímeros orgánicos de acuerdo con la reivindicación 1, en la que (b) comprende además al menos una de una alquilhidroxilamina y una nitrona.

3. La composición de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que el óxido de amina terciaria tiene la siguiente fórmula:

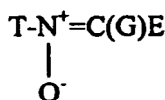


en la que R¹, R² y R³ se seleccionan independientemente entre alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, hidroxialquilo, cicloalquilo, alquilcicloalquilo y cicloalquilalquilo, y cada uno tiene de 1 a 36 átomos de carbono por grupo.

4. La composición de la reivindicación 3, en la que R¹ es un grupo metilo y R² y R³ pueden ser iguales o diferentes, y cada uno es un grupo alquilo que tiene de 14 a 24 átomos de carbono.

5. La composición sólida de la reivindicación 2, en la que (b) comprende una alquilhidroxilamina de la fórmula T₁N(OH)T₂, en la que T₁ es alquilo de 1 a 36 átomos de carbono, cicloalquilo de 5 a 12 átomos de carbono, aralquilo de 7 a 9 átomos de carbono, o dicho aralquilo sustituido con alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o con uno o dos átomos de halógeno, T₂ es hidrógeno o, independientemente, tiene el mismo significado que T₁; y el contenido de carbono de T₁ y T₂ juntos es de 6 a 36 átomos de carbono.

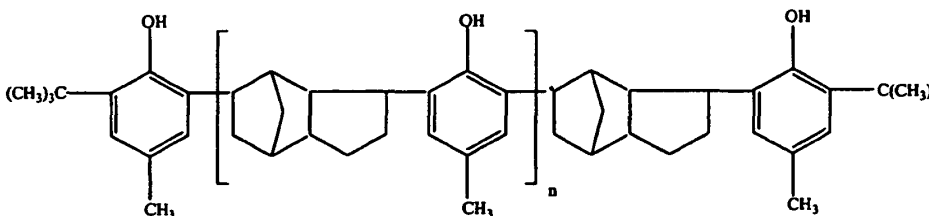
6. La composición de la reivindicación 2, en la que (b) comprende una N-alquil-alfa-alquil nitrona de la fórmula:



en la que T es un alquilo de cadena lineal o ramificada de 8 a 18 átomos de carbono, G es hidrógeno, metilo o etilo, E es un alquilo de cadena lineal o ramificada de 5 a 17 átomos de carbono, y la suma de los átomos de carbono en G más E es igual a de 7 a 17.

7. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que (b) está presente en una cantidad entre aproximadamente un 5 y aproximadamente un 80% en peso de la composición.

8. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho fenol estéricamente impedido tiene la fórmula:

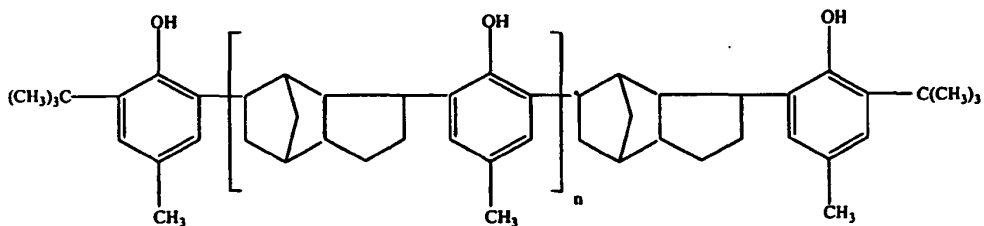


en la que n es un número entero que varía de 0 a 10.

9. Una composición polimérica estabilizada que comprende:
- (a) al menos un polímero o copolímero orgánico;
 - (b) un fenol estéricamente impedido producido haciendo reaccionar p-cresol y dicitopentadieno, para producir un precursor y alquilar el precursor con isobutileno; y

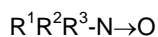
(c) un óxido de amina terciaria.

10. La composición polimérica de la reivindicación 9, en la que el fenol estéricamente impedido tiene la fórmula:



en la que n es un número entero que varía de 0 a 10.

5 11. La composición polimérica de la reivindicación 9 o la reivindicación 10, en la que el óxido de amina terciaria tiene la siguiente fórmula:



en la que R^1 , R^2 y R^3 se seleccionan independientemente entre alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, hidroxialquilo, cicloalquilo, alquilocicloalquilo y cicloalquilalquilo, y cada uno tiene de 1 a 36 átomos de carbono por grupo.

10 12. La composición polimérica de la reivindicación 11, en la que R^1 es un grupo metilo y R^2 y R^3 pueden ser iguales o diferentes, y cada uno es un grupo alquilo que tiene de 14 a 24 átomos de carbono.

13. La composición polimérica de una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en la que el óxido de amina terciaria está presente en una cantidad de entre un 5 y un 80% en peso de la composición de los componentes (b) y (c).

15 14. La composición polimérica de una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en la que la combinación de componentes (b) y (c) está presente en una cantidad entre 0,01 y 0,5% en peso de la composición polimérica global.

Figura 1

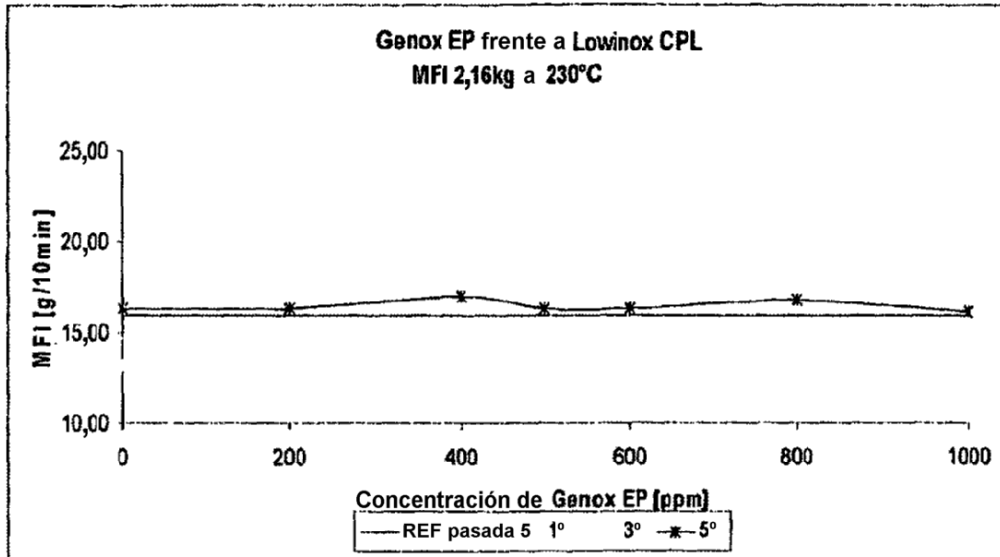


Figura 2

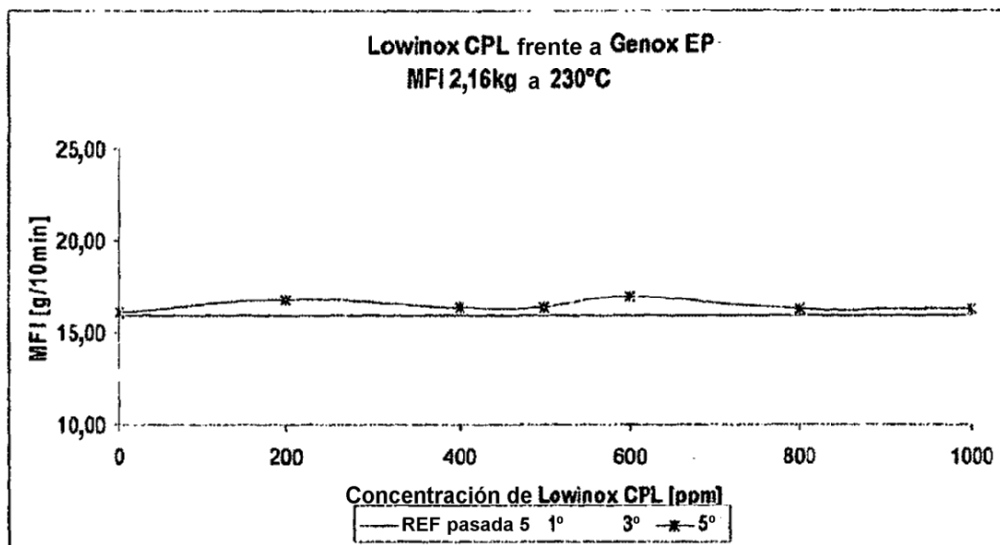


Figura 3

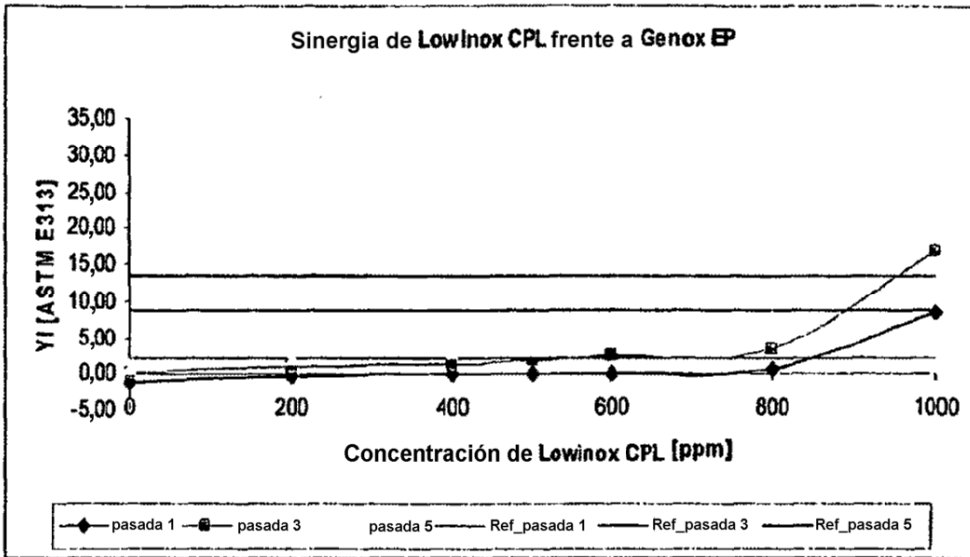


Figura 4

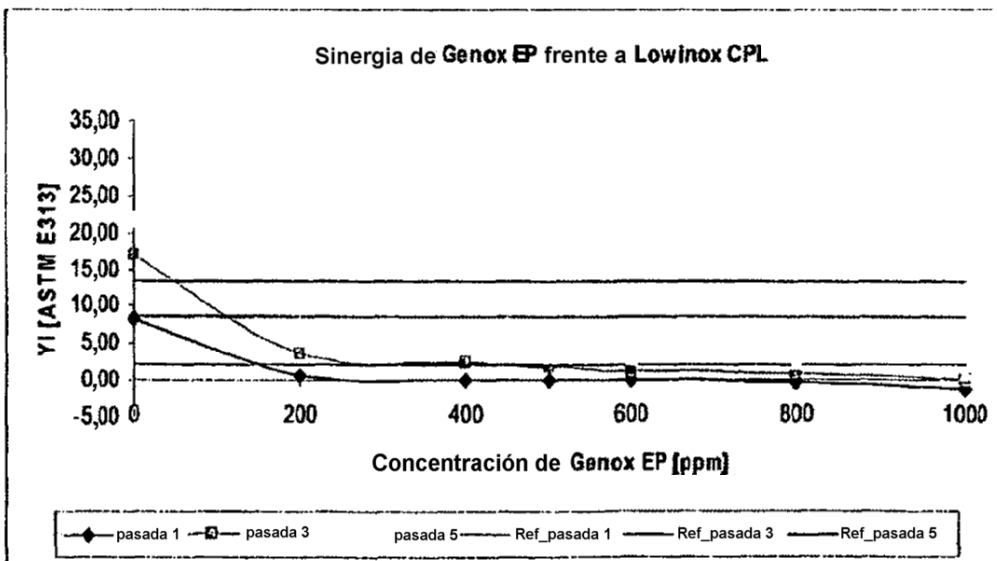


Figura 5

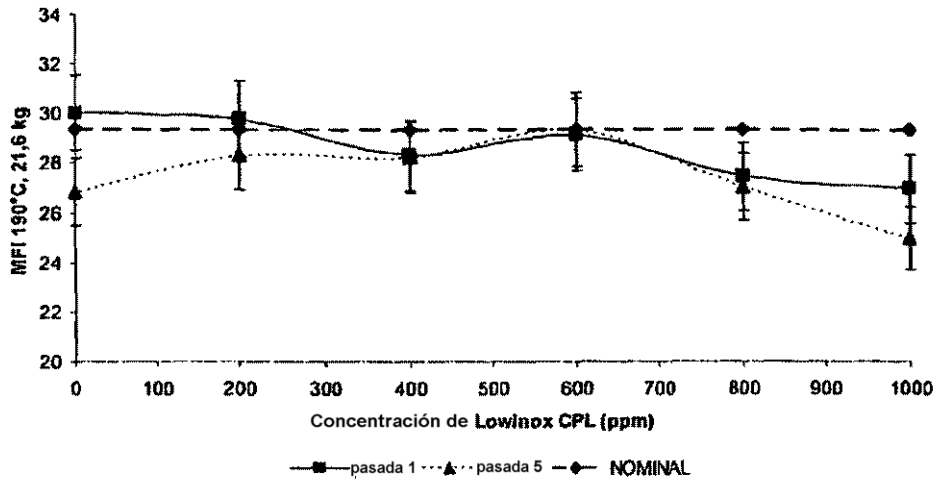


Figura 6

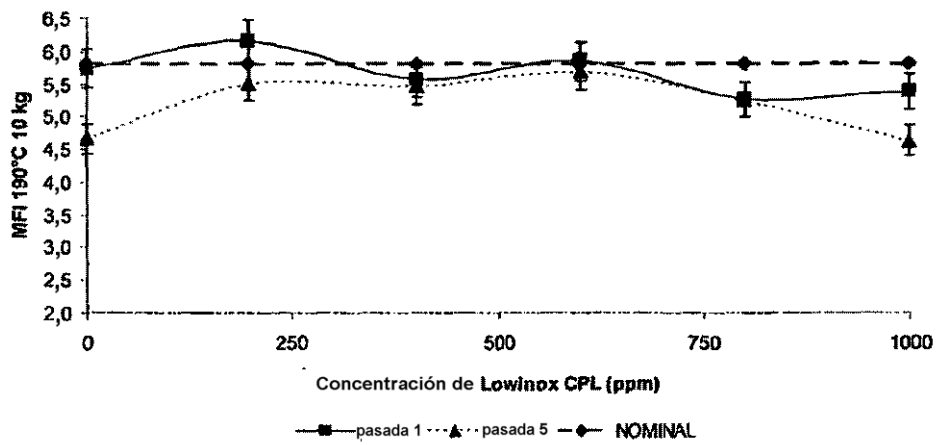


Figura 7

